

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ ТРИТИЯ С ЦЕЛЬЮ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЕГО ПРОНИКНОВЕНИЯ В КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ РЕАКТОРА ИТЭР

И. Г. Прыкина, Л. А. Ривкис, А. А. Семенов

Открытое акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара», г. Москва
vvi@bochvar.ru

При разработке, эксплуатации и дезактивации оборудования, контактирующего с тритием, очень важно знать закономерности его взаимодействия с конструкционными материалами. Нержавеющая сталь, инконель и бериллий являются основными материалами при создании первой стенки термоядерного реактора [1]. Особенности взаимодействия трития с этими материалами будут определять количество высокотоксичного трития, выделяющегося при демонтаже оборудования, и категорию образующихся при этом радиоактивных отходов.

1. Механизм диффузии трития в металлах и сплавах

Процесс диффузии водорода в твердый материал из внешней среды можно условно разделить на три стадии: проникновение через приповерхностный слой (определяется состоянием поверхности), классическую диффузию и диффузию по межзеренным границам [2]. Процесс диффузии может быть описан одним из этих механизмов, а в общем случае их комбинацией.

При взаимодействии трития с конструкционными материалами устанавливается профиль его распределения по глубине, который также состоит из трех частей [3–5]. Область 1 на рис. 1 [3] характеризует содержание трития в приповерхностном слое толщиной несколько микрометров. Концентрация трития в этой области может превышать его концентрацию в толще образца более чем на два порядка. Область 2 характеризует классическую диффузию атомарного водорода в кристаллическую решетку металлов. Распределение трития в области 3, находящейся в глубине, демонстрирует результат диффузии по межзеренным границам и имеет форму плато. При высоких температурах скорость диффузии по межзеренным границам превышает скорость классической диффузии [6].

Для количественной характеристики процессов диффузии обычно используют экспоненциальную форму выражения коэффициента диффузии: $D = D_0 e^{-E/RT}$; однако численные значения предэкспоненциального множителя

ля и энергии активации, полученные экспериментально различными исследователями, не всегда совпадают, что в значительной мере объясняется различиями в используемых методах [2].

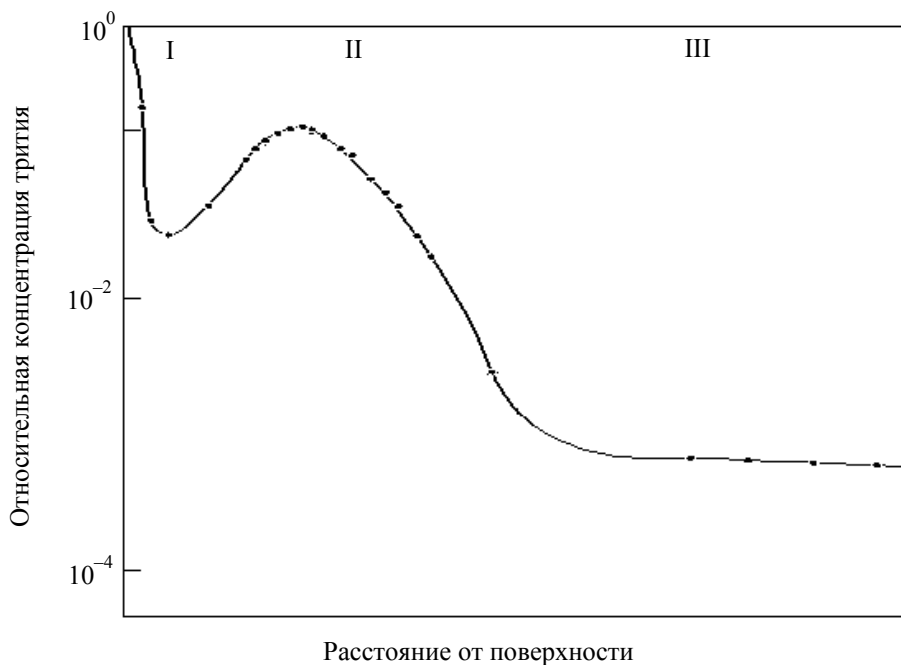


Рис. 1 Профиль распределения трития по глубине для образца нержавеющей стали, экспонированного в водороде, содержащем тритий [3]

Все описанные в литературе математические модели для определения коэффициентов диффузии водорода в металлах [3, 7] отличаются сложностью расчетов, узкой областью применения, а также необходимостью использовать в расчетах параметры, определяемые сложным комплексом исследований (например, измерением частоты колебаний внедренных атомов). В работах [8, 9] приведен обзор результатов измерений и расчетов коэффициентов диффузии для большинства чистых металлов и некоторых сплавов. Опубликованные характеристики не отличаются достаточной систематичностью и взаимосогласованностью. В работе [9] приведены данные различных исследователей по определению температурных зависимостей коэффициентов диффузии и констант Сиверта, но почти все данные лежат в высокотемпературном интервале.

Целью данной работы являлось определение коэффициентов диффузии трития для образцов нержавеющей стали SS316L, инконели 600 и бериллия S-65C, предварительно насыщенных им в широком диапазоне температур. Коэффициенты диффузии определяли по участкам экспериментально полученных профилей распределения трития в образцах конструкционных материалов, соответствующих классическому механизму диффузии (участок II профиля, рис. 1).

2. Приготовление образцов, насыщенных тритием

Для изучения процесса проникновения трития в конструкционные материалы и расчета параметров диффузии были приготовлены образцы металлов и сплавов, нагруженные тритием на специально созданной для этого установке насыщения.

Принципиальная схема установки насыщения приведена на рис. 2.

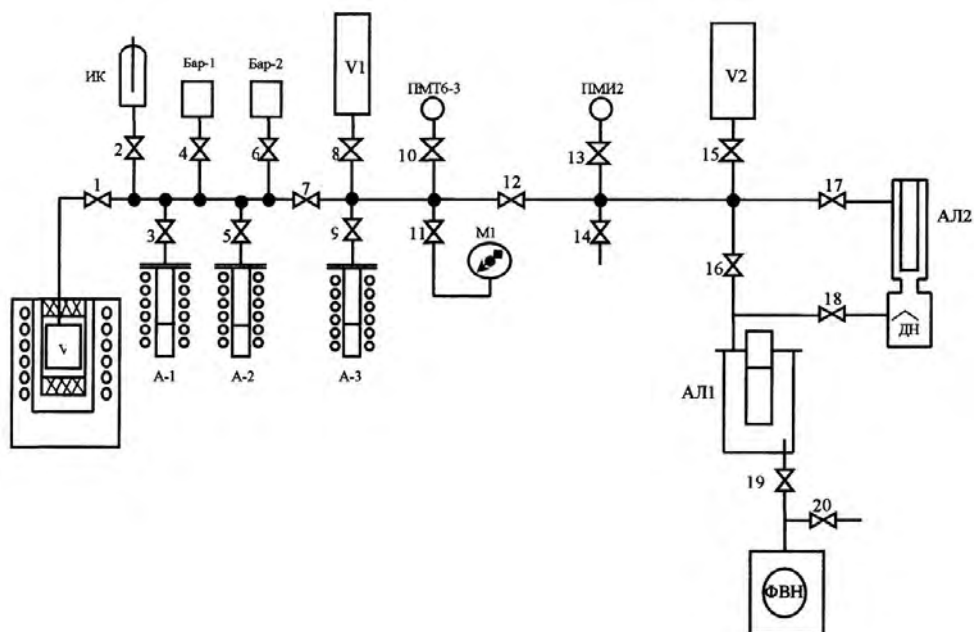


Рис. 2. Принципиальная схема установки: V – объем с образцами; Бар-1 – баротрон VSMH (100–0,01 Торр); Бар-2 – баротрон VSMТ (1000–0,1 Торр); V1 – объем для сбора и очистки газа; АЛ1, АЛ2 – азотные ловушки; V2 – объем для сброса отработанного газа; ИК – ионизационная камера; ПМТ-6-3 – термopарная лампа (0,1–0,001 Торр); ПМИ-10-2 – преобразователь манометрический ионизационный (10^{-3} – 10^{-7} Торр); М1 – вакууметр образцовый; ДН – диффузионный насос; ФВН – форвакуумный насос; 1–20 – вакуумные вентили

Установка состоит из нескольких систем и узлов:

- аппарат насыщения с печами сопротивления;
- узел радиометрического контроля, включающий ионизационную радиометрическую камеру эффективным объемом $3,5 \text{ см}^3$ с необходимой измерительной аппаратурой;
- аппараты хранения газовых смесей с печами сопротивления;
- емкости;
- высоковакуумная и форвакуумная системы откачки с конденсационными ловушками;
- аппаратура для измерения давления с необходимым набором датчиков, перекрывающих диапазон 1000 – 10^{-7} торр;

- система сильфонных вакуумных вентилях;
- система прогрева технологических коммуникаций.

Пластины прямоугольной формы размером 100×40×6 мм каждого материала использовали в состоянии поставки без какой-либо дополнительной механической обработки. Перед насыщением образцов тритием, проводили их термообработку в вакууме при температуре 770 К в течение 12 ч. Введение трития в пластины было выполнено путем выдержки образцов в тритий-противной газовой смеси при температуре от 300 К до 770 К, давлении 0,05 МПа и концентрации трития от 50 ат. % в течение 8 ч.

3. Расчет коэффициентов диффузии для приготовленных образцов

Для всех образцов методом радиолюминографии было измерено распределение трития по глубине образца и рассчитаны их общие активности (табл. 1). На участках профилей распределения трития, соответствующих механизму классической диффузии, по формуле (1) были рассчитаны соответствующие коэффициенты [3].

$$c_z = c_0 \operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{Dt}}, \quad (1)$$

где c_z – концентрация трития на глубине z ; c_0 – концентрация трития на поверхности; D – коэффициент диффузии; t – время выдержки.

Таблица 1

Влияние температуры насыщения на проникновение трития

Маркировка образца	Температура насыщения, К	Суммарная концентрация трития в образце, МБк/г	$G_{1/2}$, микрон	D , см ² · с ⁻¹
Нержавеющая сталь SS316L				
S11	300	1,42	75	$3,98 \cdot 10^{-10}$
S9	370	3,74	150	$3,98 \cdot 10^{-9}$
S10	470	46,8	425	$2,82 \cdot 10^{-8}$
S12	770	924	–	$5,01 \cdot 10^{-6}$
Инконель 600				
I5	300	3,34	150	$1,78 \cdot 10^{-9}$
I6	370	8,35	75	$3,72 \cdot 10^{-9}$
I2	470	53,6	1150	$1,45 \cdot 10^{-7}$
I7	570	140	1950	$6,92 \cdot 10^{-7}$
I8	770	611	5400	–
Бериллий S-65C				
B1	300	11,6	50	$1,23 \cdot 10^{-9}$
B2	470	30,4	60	$1,84 \cdot 10^{-9}$
B3	570	25,8	55	$2,51 \cdot 10^{-9}$

График зависимости концентрации трития от глубины образца аппроксимировали с помощью пакета математических программ MathCad 2000 по формуле (1). В процессе аппроксимации методом покоординатного спуска находили величины c_0 и D , при которых достигался минимум суммы квадратов отклонения аппроксимированных значений концентраций трития от экспериментально полученных (рис. 3). Коэффициент корреляции между аппроксимированными зависимостями и экспериментальными точками для большинства образцов составил величину более 0,99. Значения коэффициентов диффузии для всех образцов приведены в табл. 1.

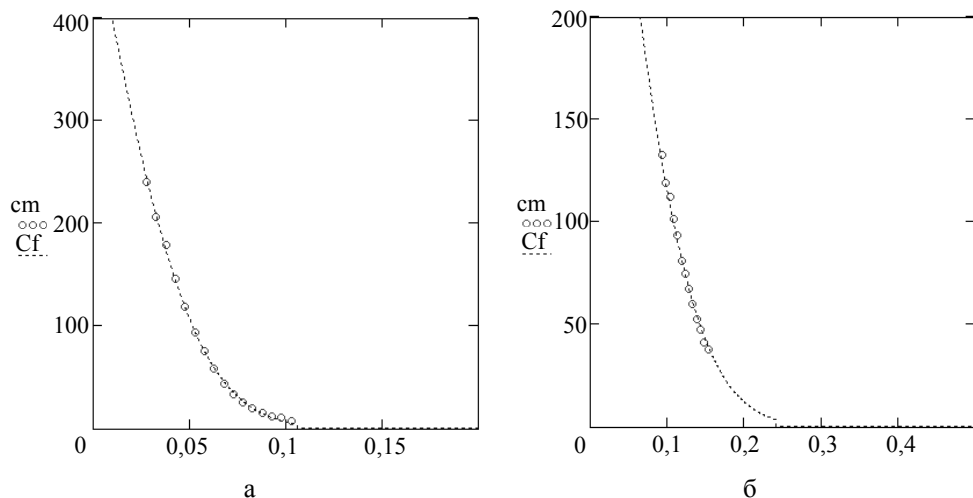


Рис. 3 Фрагмент профиля распределения трития и аппроксимирующая зависимость: а – образец нержавеющей стали S10 ($D = 2,82 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $\Sigma_{\Delta 2} = 77,63$, $R = 0,9996$); б – образец инконели I2 ($D = 1,45 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $\Sigma_{\Delta 2} = 62,30$, $R = 0,9992$)

Формула (1) описывает классический механизм диффузии и применима в случае диффузии из поверхностного источника бесконечной мощности, обеспечивающего постоянство поверхностной концентрации c_0 при начальных и граничных условиях: $c_{z,t} = 0$ при $t = 0$ и $c_{0,t} = c_0$ при $t = 0$ и $z = 0$. Данная формула не может адекватно характеризовать диффузию при высокой температуре насыщения, т.к. образец в этих условиях поглощает большое количество трития (например, суммарная концентрация трития в образце I8, насыщенном при 770 К, составляет 125,68 ГБк), из-за чего происходит значительная убыль трития в газовой среде и не обеспечивается постоянство поверхностной концентрации. Помимо этого, при высоких температурах увеличивается вклад межзеренной диффузии [6].

Коэффициенты диффузии, рассчитанные для нержавеющей стали и инконели, хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [9, 10]. Коэффициенты диффузии, полученные для бериллия, значительно отличаются от приведенных в литературных источниках. По-видимому, это связано с тем, что для этого материала вклад диффузии по границам зерен более суще-

нен, чем вклад классической диффузии по причине того, что производство бериллия осуществляется с помощью порошковой металлургии и его образцы всегда имеют ярко выраженную зернистую структуру [11].

По данным табл. 1 были построены графики зависимости коэффициента диффузии от температуры: $\ln D = f\left(\frac{1}{T}\right)$, методом регрессионного анализа были получены уравнения типа: $Y = aX + b$, где $Y = \ln D$; $X = 1/T$.

Для нержавеющей стали уравнение имеет вид $\ln D = 4592,2 \cdot \frac{1}{T} + 6,78$

(для температурного интервала 300–770 К), для инконели $\ln D = 3996,4 \cdot \frac{1}{T} + 7,46$

(300–570 К), для бериллия $\ln D = 442,5 \cdot \frac{1}{T} + 18,99$ (300–570 К).

Данные графики показаны на рис. 4–6.

В экспоненциальной форме температурные зависимости коэффициентов диффузии имеют следующий вид:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right),$$

где D – коэффициент диффузии; D_0 – предэкспоненциальный множитель; E_D – энергия активации процесса диффузии.

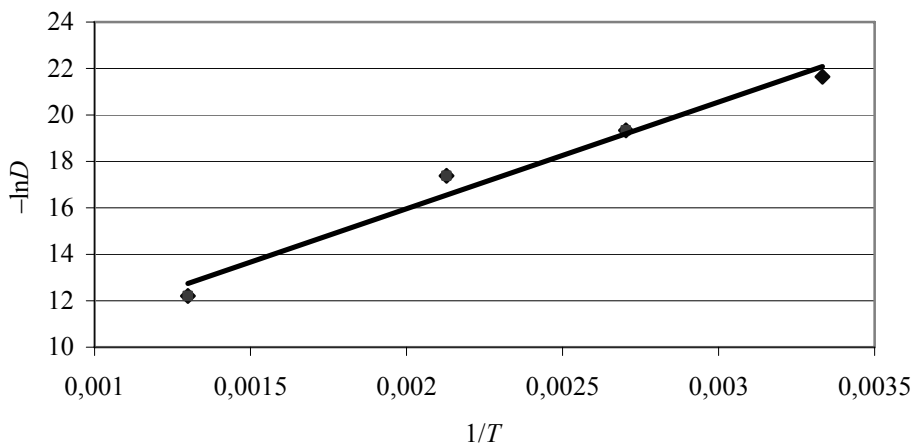


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) от температуры (К^{-1}) для образцов нержавеющей стали SS316L: точки – экспериментальные данные; прямая – аппроксимирующая зависимость

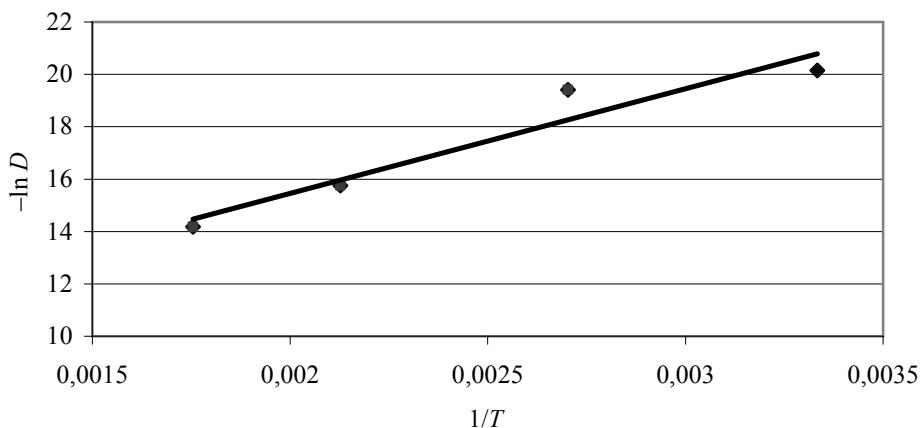


Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузии ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) от температуры (К^{-1}) для образцов инконели 600: точки – экспериментальные данные; прямая – аппроксимирующая зависимость

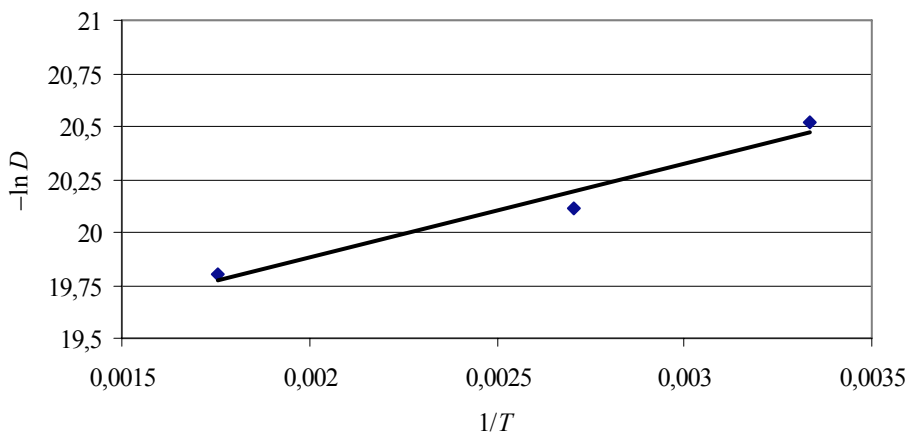


Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузии ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) от температуры (К^{-1}) для образцов бериллия S-65C: точки – экспериментальные данные; прямая – аппроксимирующая зависимость

В экспоненциальной форме полученные зависимости имеют следующий вид:

$$\text{для нержавеющей стали: } D \left[\text{м}^2 / \text{с} \right] = 0,00114 \cdot e^{-\frac{38160}{RT}} \quad (300-770 \text{ К}),$$

$$\text{для инконели: } D \left[\text{м}^2 / \text{с} \right] = 0,00057 \cdot e^{-\frac{33210}{RT}} \quad (300-570 \text{ К}),$$

$$\text{для бериллия: } D \left[\text{м}^2 / \text{с} \right] = 5,6 \cdot 10^{-9} \cdot e^{-\frac{3677}{RT}} \quad (300-570 \text{ К}).$$

Было проведено сравнение полученных температурных зависимостей с известными литературными данными (рис. 7 и 8, табл. 2). В работе [9] приведен обзор существующих данных по температурным зависимостям коэффициентов диффузии трития для основных конструкционных материалов, используемых при создании термоядерного реактора. Как и следовало ожидать, температурная зависимость коэффициентов диффузии трития в бериллии имеет большое расхождение с литературными данными, что объясняется микроструктурой бериллия и невозможностью описать диффузию трития в бериллии классическим механизмом диффузии.

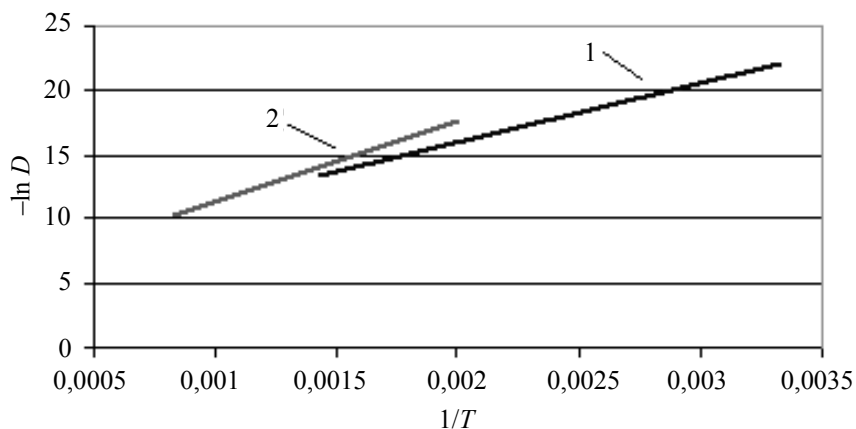


Рис. 7. Зависимость коэффициентов диффузии трития ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) от температуры (K^{-1}) в нержавеющей стали: 1 – экспериментальные данные; 2 – литературные данные [9]

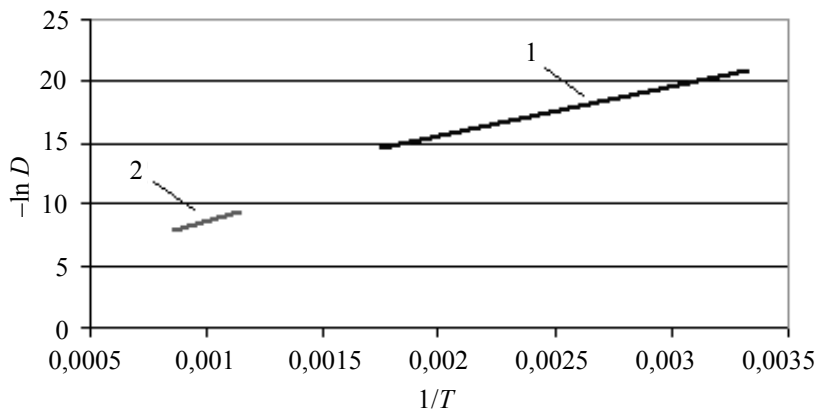


Рис. 8. Зависимость коэффициентов диффузии трития ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) от температуры (K^{-1}) в инконели: 1 – экспериментальные данные; 2 – литературные данные [9]

Таблица 2

Сравнение полученных параметров диффузионного процесса с литературными данными

D_0 , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	E_D , $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Температурный диапазон, К	Источник данных
Нержавеющая сталь			
0,00114	38160	300–770	Эксперимент
0,0059	51900	500–1200	[9]
Инконель			
0,00057	33210	300–570	Эксперимент
0,0028	42500	873–1173	[9]
Бериллий			
$5,6 \cdot 10^{-9}$	3677	300–570	Эксперимент
$5,5 \cdot 10^{-5}$	28400	695–775	[9]

Полученные предэкспоненциальные множители (D_0) и энергии активации (E_D) для нержавеющей стали и инконели несколько меньше, чем приведенные в литературных источниках [9]. Это объясняется тем, что в настоящее время опубликованы данные только для высокотемпературных интервалов (500–1200 К), а в данной работе были исследованы низкотемпературные интервалы (300–770 К). В результате проведенного сравнения принято считать достоверными полученные данные только для нержавеющей стали и инконели. Величины D_0 и E_D , полученные для этих материалов могут быть применены для прогнозирования проникновения трития при эксплуатации термоядерных установок и прочего оборудования, контактирующего с тритием.

5. Выводы

1. Методом радиолюминографии были измерены общая активность и распределение трития по глубине для образцов нержавеющей стали SS613L, инконели 600 и бериллия S-65C.

2. С помощью аппроксимации профилей распределения трития были получены численные значения коэффициентов диффузии для образцов нержавеющей стали SS613L, инконели 600 и бериллия S-65C.

3. Определены зависимости коэффициентов диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$) от температуры (К^{-1}), которые имеют следующий вид:

$$\text{для нержавеющей стали SS316L } D = 0,00114 \cdot e^{-\frac{38160}{RT}} \quad (300-770 \text{ К}),$$

$$\text{для инконели 600 } D = 0,00057 \cdot e^{-\frac{33210}{RT}} \quad (300-570 \text{ К}).$$

Полученные зависимости могут быть применены для прогнозирования проникновения трития в нержавеющую сталь и инконель.

4. Достоверность полученных данных подтверждена их сравнением с уже опубликованными данными для других температурных интервалов.

Список литературы

1. Калинин Г. М., Барабаш В. Р. Выбор и обоснование работоспособности материалов внутрикорпусных элементов реактора ИТЭР. Сборник докладов седьмой Российской конференции по реакторному материаловедению (г. Дмитровград, 8–12 сентября 2003 г.)
2. Галактионова Н. А. Водород в металлах. М.: Metallurgy, 1967.
3. Calder R. D., Elleman T. S., Verghese K. Grain boundary diffusion of tritium in 304- and 316-stainless steels. Nuclear Materials. 1973. Vol. 46. P. 46–52.
4. Perevezentsev A., Watanabe K., Matsuyama M., Torikai Y. Contamination of stainless steel type 316 by tritium. Fusion Science and Technology. 2002. Vol. 41. P. 746–750.
5. Hirabayashi T., Saeki M. Sorption of gaseous tritium on the surface of type 316 stainless steel. Nuclear Materials. 1984. Vol. 120. P. 309–315.
6. Зайт В. Диффузия в металлах. М.: Иностранная литература, 1958.
7. Гапонцев А. В., Кондратьев В. В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах. Успехи физических наук. 2003. Т. 173, № 10. С. 1107–1129.
8. Гельд П. В., Рябов Р. А. Водород в металлах и сплавах. М.: Metallurgy, 1974.
9. Reiter F., Forcey K., Gervasini G. Joint Research Centre. Rept EUR 15217 EN Commission of the European Communities. Ispra, 1993. P. 1–33.
10. Маркин А. И., Азизов Э. А., Сырмятников Н. И., Черковец В. Е. Напыщение, диффузия и распределение водорода в металлах. Доклады академии наук. 2007. Т. 414, № 6. С. 752–755.
11. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Под ред. К. А. Большакова. М.: Высшая школа, 1976.