

На правах рукописи



Аникин Александр Сергеевич

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТРИТИЯ В
КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ
РЕАКТОРНЫХ УСТАНОВОК РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ**

Специальность 2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных
элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
А.А. Семенов

Москва
2024

Работа выполнена в отделе специальных неядерных материалов и технологий
Акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский
институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»
(АО «ВНИИНМ»)

Официальные оппоненты: Лившиц Александр Иосифович, д.ф.-м.н.,
профессор кафедры физики ФГБОУ ВО «Санкт-
Петербургский университет телекоммуникаций
им. проф. М.А. Бонч-Бруевича» (СПбГУТ)

Лаптев Анатолий Борисович, д.т.н., главный
научный сотрудник лаборатории «Климатические,
микробиологические исследования и
пожаробезопасность материалов» НИЦ
«Курчатовский институт» – ВИАМ

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Федеральный
исследовательский центр «Карельский научный
центр Российской академии наук» (КарНЦ РАН)

Защита состоится «24» декабря 2024 г. в 11:00 на заседании
диссертационного совета Д 99.1.056.03 при «Высокотехнологическом научно-
исследовательском институте неорганических материалов имени академика
А.А. Бочвара» по адресу: 123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5А.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АО «ВНИИНМ» и на сайте
<https://vniinm.tvel.ru/>

Автореферат диссертации разослан «17» октября 2024 г.

Отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации, просим отправлять
по адресу: 123098, г. Москва, ул. Рогова, д. 5а.

Учёный секретарь заседания
диссертационного совета Д 99.1.056.03
кандидат технических наук



И.Г. Лесина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Развитие атомной энергетики и замыкание ядерного топливного цикла являются актуальными задачами отечественной промышленности. Для замыкания ядерного топливного цикла инициирован ряд проектов по созданию новых отечественных реакторных установок различных типов. Данные установки имеют как технологические различия с традиционными реакторами, так и используют новые материалы в своём составе. При эксплуатации энергетических и исследовательских атомных реакторов происходят выбросы газообразных радиоактивных веществ, в том числе трития¹. Он образуется в реакторах при делении тяжёлых ядер или при взаимодействии нейтронов с конструкционными и функциональными материалами реакторных установок. В составе воды или органических веществ тритий представляет наибольшую угрозу для человека за счёт внутреннего облучения. Особенно высоки локальные концентрации трития в точках выбросов, что приводит к повышению дозовой нагрузки на персонал, обслуживающий реакторные установки.

Так же как обычный водород, молекулярный тритий обладает высокой способностью диффундировать через оболочки из различных материалов, особенно при повышенной температуре, поэтому его сложно локализовать и иммобилизовать как при эксплуатации реакторных установок, так и при переработке отработавшего ядерного топлива. Современные процессы переработки и утилизации содержащих тритий материалов и отходов, как правило, очень сложны и малоэффективны. Закономерности поведения трития в новых реакторных материалах изучены пока не в полной мере. Всё это сдерживает развитие новых направлений атомной энергетики и создаёт долговременные риски.

Для разработки систем газоочистки и обеспечения безопасности новых установок, необходимо определить диффузионные характеристики трития в реакторных материалах, а именно, коэффициенты диффузии, коэффициенты проницаемости и растворимость.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на большое количество исследований, посвященных определению диффузионных характеристик изотопов водорода, в настоящее время отсутствуют данные по диффузии трития в конструкционных и функциональных материалах вновь разрабатываемых ядерных реакторов российской атомной отрасли. Опубликованные характеристики не отличаются достаточной систематичностью и взаимосогласованностью. Также недостаточно подробно рассмотрен вопрос исследования диффузии трития в материалах с использованием современного метода радиоллюминографии, который позволяет анализировать распределение трития по глубине с сохранением технологичности изделий.

Цель работы – определение диффузионных характеристик трития в кандидатных конструкционных и функциональных материалах перспективных реакторных установок.

Задачи, которые необходимо решить для достижения цели

- получить температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии трития в кандидатных конструкционных материалах реакторных установок методом радиоллюминографии;

¹ Kessler G., Kessler G. Radioactive releases from nuclear power plants and fuel cycle facilities during normal operation //Sustainable and safe nuclear fission energy: technology and safety of fast and thermal nuclear reactors. 2012. P. 283-311.

- получить температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии, проницаемости и эффективной растворимости трития в кандидатных конструкционных материалах реакторных установок мембранным методом;
- разработать эмпирическую математическую модель для расширения области действия методики мембранных исследований и повышения точности аппроксимации экспериментальных данных;
- получить температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости трития в расплавах смесей фторидов лития и бериллия жидкосолевого реактора.

Объект и предмет исследования

Объектами исследования являются никелевый сплав марки ХН80МТЮ, реакторные стали марок ЭП823-Ш, ЭП302-Ш, ЭП302М-Ш (конструкционные материалы реакторных установок), расплав свинца, расплав солей 73 % мол. LiF и 27 % мол. BeF₂ и расплав 66 % мол. LiF и 33 % мол. BeF₂ (функциональные материалы реакторных установок).

Предмет исследования являются эффективные коэффициенты диффузии, проницаемости и эффективная растворимость трития.

Соответствие паспорту специальности

Диссертация соответствует пункту 8 паспорта специальности научной специальности 2.6.8 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов», отрасль науки – технические науки.

Научная новизна

Впервые определены и верифицированы значения эффективных коэффициентов диффузии, проницаемости и эффективная растворимость трития для сплава марки ХН80МТЮ на основе никеля при температурных условиях эксплуатации жидкосолевого реактора.

Подтверждена возможность использования метода радиолуминографии для определения эффективных коэффициентов диффузии трития в твердофазных материалах, с сохранением технологии изготовления изделий.

Предложена модель для обработки данных по диффузии трития в конструкционных и функциональных материалах, которая расширяет возможности мембранного метода и позволяет повысить точность аппроксимации экспериментальных результатов.

Впервые определены диффузионные характеристики трития в расплавах фторидов лития и бериллия, предназначенных для использования в исследовательском жидкосолевом реакторе.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработаны методики определения диффузионных характеристик трития в конструкционных и функциональных материалах реакторных установок различными способами, обладающие взаимной согласованностью результатов, и позволяющие проводить исследования скорости диффузии трития в реальных объектах, изготовленных без изменений технологических процессов.

2. Получены и интерпретированы экспериментальные данные, которые позволяют прогнозировать поведение трития в реакторных установках на быстрых

нейтронах с жидкометаллическим теплоносителем и в реакторных установках с жидкосолевым ядерным реактором.

3. Разработана эмпирическая математическая модель для расчёта потока водорода, прошедшего через мембрану, позволяющая выражать процесс диффузии изотопов водорода как в интегральном, так и в дифференциальном виде.

Внедрение результатов

Результаты работ использованы при разработке проекта и обоснования радиационной безопасности при эксплуатации реакторных установок на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем БРЕСТ-ОД-300, БР-1200 и исследовательской реакторной установки с жидкосолевым ядерным реактором ИЖСР, создаваемых в рамках федерального проекта «Разработка новых материалов и технологий для перспективных энергетических систем».

Методология и методы исследования

Методологическая часть диссертации представлена разработанными способами определения диффузионных характеристик трития в материалах различного агрегатного состояния. Методики разработаны с учетом общепринятых требований проведения лабораторных исследований и обработки экспериментальных данных. В работе для определения эффективных коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости изотопов водорода в конструкционных и функциональных материалах использовался мембранный метод. Получение и анализ распределения трития по глубине исследуемых материалов для определения значений эффективных коэффициентов диффузии, проводился с использованием метода радиолуминографии. Для всех используемых методов проведена верификация с помощью сравнительно-сопоставительного анализа результатов с данными из публикаций по теме диссертации.

Положения, выносимые на защиту

- температурная зависимость эффективных коэффициентов диффузии трития для сплава марки ХН80МТЮ в интервале температур от 723 до 873 К, полученные методом радиолуминографии;

- температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии и проницаемости, а также эффективной растворимости трития в сплаве марки ХН80МТЮ в диапазоне температур от 723 до 1024 К, полученные мембранным методом;

- эмпирическая модель для аппроксимации экспериментальных данных мембранных исследований, позволяющая выражать процесс диффузии изотопов водорода как в интегральном, так и в дифференциальном виде;

- температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии и проницаемости, а также эффективной растворимости трития в расплавах солей фторидов лития и бериллия, предназначенных для использования в исследовательском жидкосолевым реакторе.

Степень достоверности и апробация результатов обеспечивается применением поверенных средств измерений, используемых для контроля параметров проведения экспериментов, калибровки измерительной аппаратуры с помощью стандартных методик и образцов, контролем сходимости и воспроизводимости результатов измерений, сравнением экспериментальных

данных с теоретическими данными. Достоверность полученных расчётных соотношений основывается на адекватном применении основных положений теории диффузии, применении известных методов статистической обработки данных и на сравнении с результатами, описанными в литературных источниках.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач, обосновании результатов экспериментов, изложении научных положений и выводов, разработке методик проведения экспериментов, конструкторской и технологической документации на образцы для исследования, испытательное оборудование и отдельные узлы установок, а также непосредственное проведение испытаний и обработка результатов экспериментальных исследований по определению диффузионных характеристик трития в кандидатных конструкционных и функциональных материалах реакторных установок.

Апробация результатов. Результаты работы докладывались и обсуждались на Научно-технической конференции «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2017), на XIII Международной Школе молодых ученых и специалистов имени А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (IHISM-2019), на 7-ой Международной конференции и 14-ой Международной школе молодых учёных и специалистов имени А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (IHISM-2021), на IX Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов атомной отрасли «КОМАНДА-2021», на Межотраслевой научно-технической конференции «Реакторные материалы атомной энергетики», на Научно-технической конференции «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2021), на X Российской конференции с международным участием «Радиохимия-2022», на Четвертой Межведомственной Конференции «Тритиевые технологии и системы иницирования», на III Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (РЕДМЕТ-2024), на 8-ой Международной конференции и 17-ой Международной школе молодых учёных и специалистов имени А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (IHISM-2024).

Публикации. Опубликовано 17 научных работ, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК - 5 статей (1 из которых в изданиях, индексируемых Scopus и Web of Science), 2 публикации в изданиях, не входящих в список рецензируемых журналов ВАК, и 10 работ в материалах российских и международных конференций. Все работы опубликованы в соавторстве.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, определены цели и задачи работы и раскрыты научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология проведения исследований, апробация и внедрение результатов.

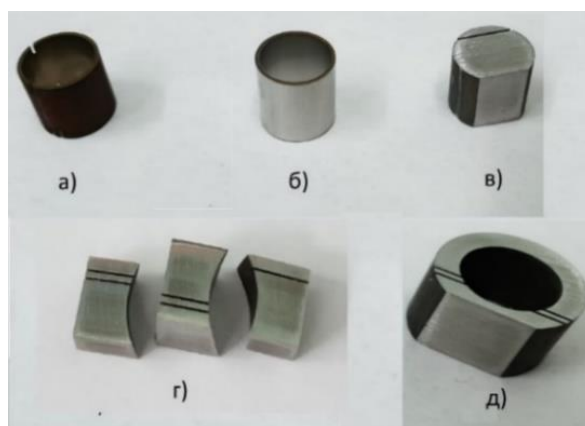
Глава 1 Литературный обзор

Представлено описание конструкционных и функциональных материалов реакторных установок нового поколения БРЕСТ-ОД-300, БР-1200 и ИЖСР. Показано, как моделирование поведения трития может помочь понять механизмы образования, транспортировки и накопления трития в различных элементах реактора и позволить

определить наиболее эффективные методы его переработки и утилизации. Приведено описание механизмов диффузии изотопов водорода в различных материалах в твёрдом и жидком агрегатных состояниях. Приведены способы определения распределения трития на поверхности насыщенных образцов. Представлен анализ литературных данных современного состояния способов определения эффективных коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости изотопов водорода в различных материалах мембранным методом. Описан мембранный метод, который позволяет наглядно продемонстрировать скорость проникновения изотопов водорода в материал и является прямым методом определения диффузионных характеристик. Глава завершается выводами, которые обосновывают актуальность и цель диссертационной работы и ставят задачи для решения поставленной цели.

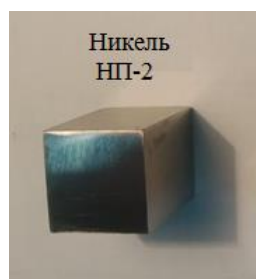
Глава 2 Оборудование, материалы и методы исследований

В главе приведены основные объекты и материалы, используемые в работе. Подробно описаны процессы определения диффузионных характеристик трития мембранным и радиолюминографическим методами. Исследования проводятся на образцах конструкционных материалов реакторных установок: ферритно-мартенситной стали марки 16X12МВСФБР-Ш (ЭП823-Ш), аустенитных сталей 10X15Н9СЗБ1-Ш (ЭП302-Ш) и 03X18Н13С2АМ2ВФБР-Ш (ЭП302М-Ш), а также сплава марки ХН80МТЮ. Для верификации методики и отработки режимов исследования использовали образцы сравнения из никеля марки НП2 и нержавеющей стали марки 316 L. Изображения стальных образцов представлены на рисунке 1. На рисунке 2 представлен внешний вид образцов из никеля марки НП2 и сплава ХН80МТЮ.

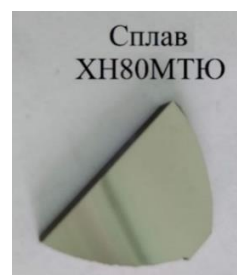


а), б) и в) ЭП823-Ш; г) ЭП302-Ш; д) ЭП302М-Ш.

Рисунок 1 – Внешний вид образцов для исследований



а) никель НП2



б) сплав ХН80МТЮ

Рисунок 2 – Внешний вид образцов для исследований

В качестве функциональных материалов исследовательского жидкосолевого реактора рассматривали расплавы смесей фторидов лития и бериллия (FLiBe) состава 1 (73 % мол. LiF и 27 % мол. BeF₂), который служит несущей солью для топливных добавок, и состава 2 (67 % мол. LiF и 33 % мол. BeF₂), который планируется использовать в качестве теплоносителя первого контура. Соли были изготовлены в АО «ВНИИНМ» (рисунок 3).



а) процесс выплавки соли



б) процесс остывания соли

Рисунок 3 – Процесс выплавки FLiBe

Методика радиоллюминографии заключается в проявлении и обработке профиля распределения трития по глубине образцов с применением модели с постоянным источником и бесконечным стоком. Исследования мембранным методом проводились на изготовленных специальных мембранах с анализом количества и скорости потока изотопов водорода, продиффундировавших через материал.

Для определения диффузионных характеристик мембранным методом разработаны методики и созданы установки «РЕКА», «БВИ» и «ЖСР-2020». Для изготовления образцов использовали металлообрабатывающие станки: установку электроэрозионной резки ЕХСЕТЕК v380, шлифовально-полировальный станок Struers TegraPol-25 и высокоточный отрезной станок Brillant 221. Распределение трития по глубине образцов осуществляли с помощью IP пластин BAS-TR2025 фирмы Fuji, которое проявляется с помощью сканера Amersham Typhoon IP.

Глава 3 Исследование конструкционных материалов методом радиоллюминографии

Проведены комплексные испытания с оценкой влияния различных факторов на измерение диффузионных характеристик трития в реакторных сталях методом радиоллюминографии. Оценивали влияние на результат таких факторов как:

- разрешение при сканировании IP-пластин (оптимальное значение – 25 мкм);
- форма образцов, различия при исследовании внутренних и внешних поверхностей труб и образцов прямоугольной формы;
- время хранения образцов между резкой и исследованием методом радиоллюминографии, от нескольких часов до 130 дней;
- продолжительность насыщения тритием;
- концентрация трития в смеси изотопов водорода, от 0,1 до 12,0 об. %.

Для отработки методики радиоллюминографии использовали стали марок ЭП823-Ш, ЭП302-Ш, ЭП302М-Ш. Для данных материалов определены эффективные коэффициенты диффузии трития. Полученные экспериментальные данные по

влиянию различных факторов на распределение трития показали, что только рост температуры, давления и продолжительности насыщения приводят к увеличению суммарной концентрации трития в образцах, т.к. все эти факторы способствуют увеличению скорости проницаемости и накопления трития.

По разработанной методике были определены эффективные коэффициенты диффузии трития в никеле марки НП2 и нержавеющей стали марки 316 L. На рисунке 4 представлена радиолюминограмма образцов после насыщения тритием и изготовления шлифа. Переход от синего к красному цвету отражает увеличение активности трития в исследуемых образцах. Для верификации полученных результатов проведён сравнительный анализ с имеющимися данными по никелю НП2 и по стали марки 316 L (таблица 1).

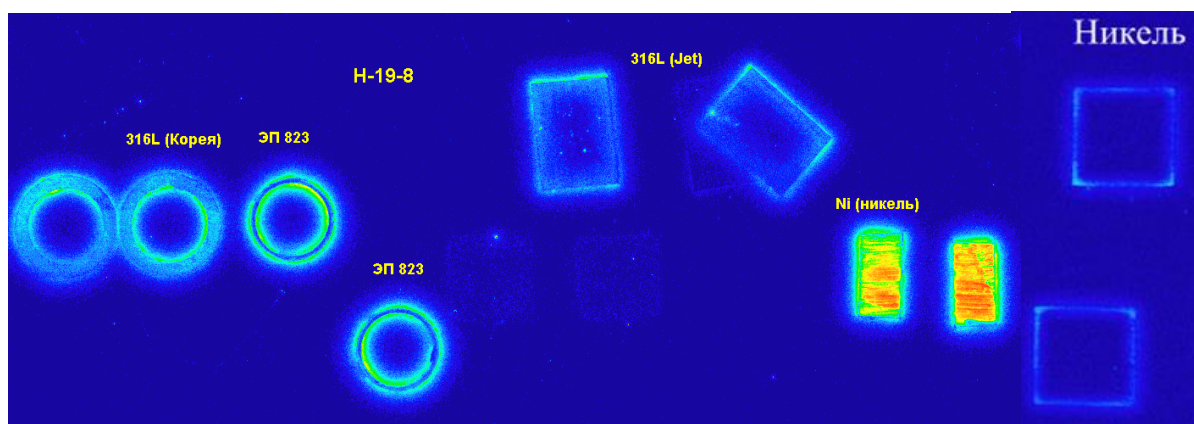


Рисунок 4 – Радиолюминограммы образцов для исследования

Таблица 1 – Сравнение экспериментально полученных коэффициентов диффузии с литературными данными для температуры 723 К

Материал	Марка	Источник	Коэффициент диффузии, м ² /с
Сталь	316 L (Jet, Великобритания)	Эксперимент на тритии	$(1,32_2 \pm 0,08_6) \cdot 10^{-10}$
Сталь	316 L (Jet, Великобритания)	Эксперимент с пересчётом на протий	$(2,2_9 \pm 0,1_5) \cdot 10^{-10}$
Сталь	316 L	Литературные данные для протия ²	$2,31 \cdot 10^{-10}$
Сталь	304 L	Литературные данные для протия ³	$2,39 \cdot 10^{-10}$
Никель	НП2	Эксперимент, пересчёт на протий	$(3,2_8 \pm 0,3_3) \cdot 10^{-10}$
Никель	-	Литературные данные для протия ⁴	$4,72 \cdot 10^{-10}$

Никель должен иметь значения коэффициентов диффузии трития на порядок выше, чем сталь 316 L, что и наблюдали экспериментально при обработке

² Grant D. M. et. al. Hydrogen in 316 steel - diffusion, permeation and surface reaction // Journal of Nuclear Materials. 1988. V. 152. № 2-3. P. 139-145.

³ Grant D. M. et. al. Hydrogen in 304 steel: diffusion, permeation and surface reaction // Journal of Nuclear Materials. 1987. V. 149. № 2. P. 180-191.

⁴ Бабичев А. П. и др. Физические величины : справочник ; под. ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.; Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.

радиолуминограмм (рисунок 4). Сравнительный анализ показал высокую согласованность полученных результатов для стали 316 L и никеля марки НП2 с литературными данными (таблица 1).

По разработанной методике радиолуминографии были проведены исследования и получен график температурной зависимости натурального логарифма эффективных коэффициентов диффузии трития для сплава ХН80МТЮ в интервале температур от 723 до 873 К (рисунок 5).

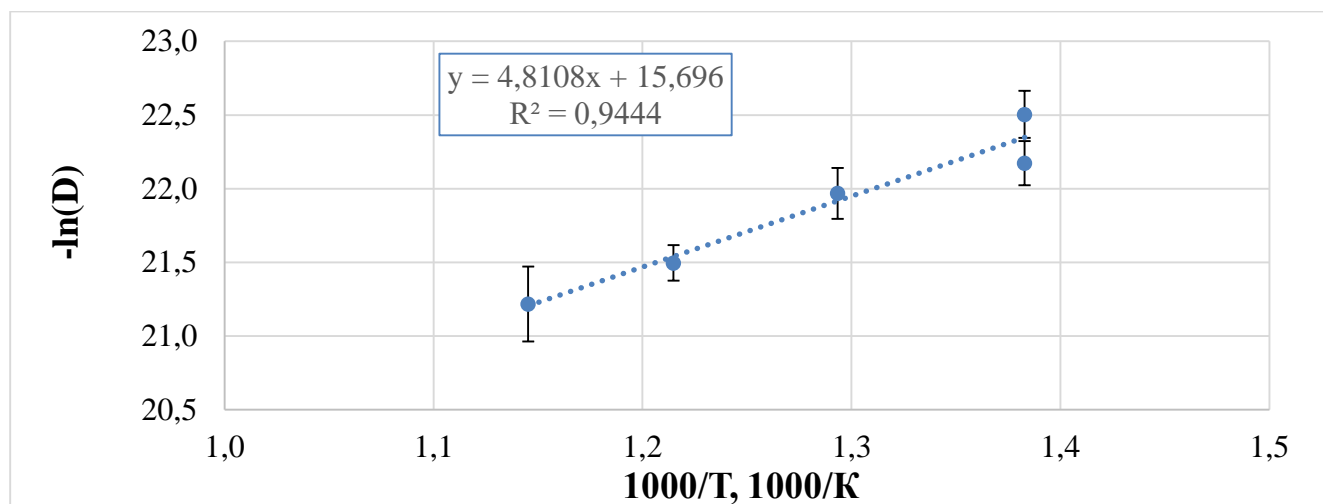


Рисунок 5 – Температурная зависимость логарифма эффективных коэффициентов диффузии трития ($\text{м}^2/\text{с}$) для сплава ХН80МТЮ, полученная методом радиолуминографии

При более высоких температурах для метода радиолуминографии наблюдали увеличение погрешности определения эффективных коэффициентов диффузии трития. Это связано с использованием образцов малой толщины и недостаточно высокой скоростью охлаждения аппарата до температур, при которых существенно снижаются диффузионные характеристики трития.

Температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии трития для сплава ХН80МТЮ в интервале температур от 723 до 873 К, полученная методом радиолуминографии, описывается следующим уравнением

$$D_{\text{эф}} = (1,5_8 \pm 0,1_0) \cdot 10^{-7} \cdot e^{-(40,0 \pm 2,6) \cdot 10^3 / RT} \left[\text{м}^2/\text{с} \right] \quad (1)$$

Полученную зависимость можно использовать для оценки скорости диффузии трития через конструкционные материалы при рабочих условиях реакторной установки ИЖСР.

Глава 4 Исследование конструкционных материалов мембранным методом

Отработка режимов диффузионных испытаний с использованием образца сравнения

Отработку и верификацию методики проводили, используя никель марки НП2. На рисунке 6 представлен график зависимости натурального логарифма эффективного коэффициента диффузии трития для никеля НП2 от обратной температуры в сравнении с литературными данными.

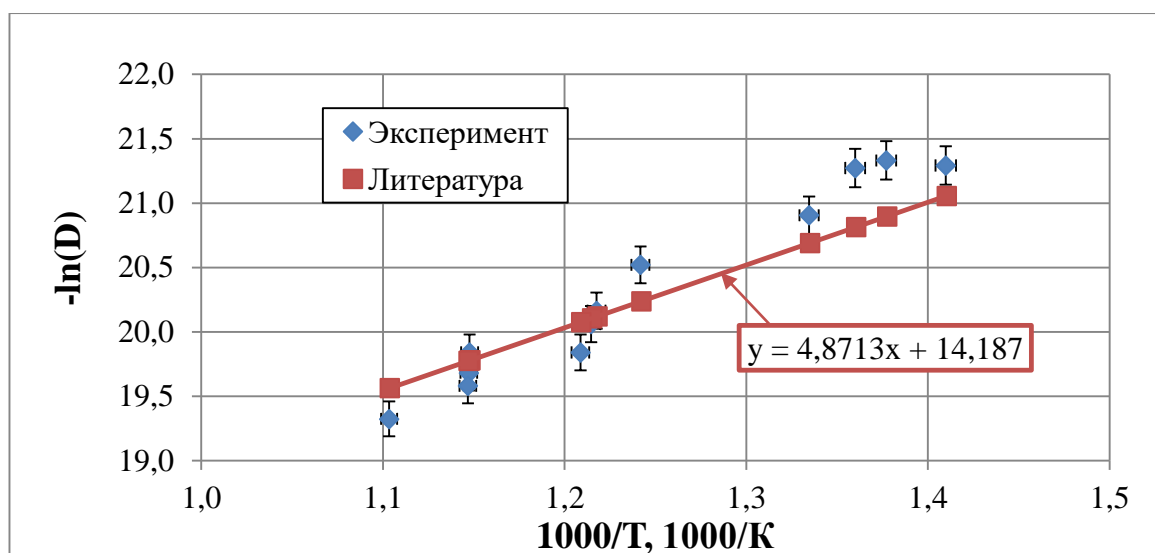


Рисунок 6 – Зависимость логарифма эффективных коэффициентов диффузии от обратной температуры в сравнении с литературными данными⁵

Из представленных данных видно, что полученные эффективные коэффициенты диффузии имеют близкие к литературным данным значения, что подтверждает правильность используемой методики постановки экспериментальной работы и проведения расчёта.

На рисунке 7 представлен график зависимости натурального логарифма эффективного коэффициента диффузии трития для никеля НП2 от обратной температуры (в диапазоне от 709 до 1037 К).

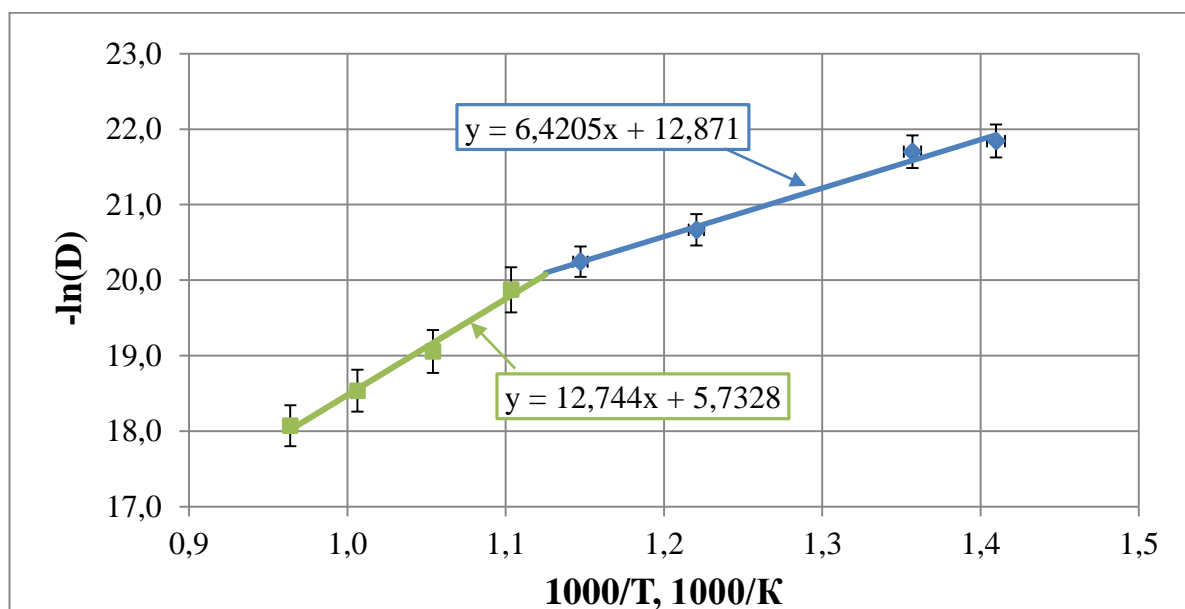


Рисунок 7 – График зависимости логарифма эффективного коэффициента диффузии трития для никеля НП2 от обратной температуры

Для никеля марки НП2 в исследуемом диапазоне температур наблюдается две температурные зависимости с точкой перегиба в диапазоне температур между

⁵ Бабичев А. П. и др. Физические величины : справочник ; под. ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.

873 и 903 К. Данный рост может быть обусловлен образованием фаз или изменениями структуры материала с ростом температуры. Такие резкие перепады могут привести к ускоренному наводороживанию материала, увеличению его хрупкости и способствовать разрушению при больших нагрузках. В открытых источниках достаточно примеров того, что коэффициенты диффузии водорода для различных материалов описываются несколькими температурными зависимостями. Например, на диффузию водорода резко влияет образование фазы γ -Fe. Поэтому для никеля НП2 было решено проводить расчёты для двух температурных диапазонов, первый от 709 до 873 К, а второй от 903 до 1037 К.

Определение диффузионных характеристик трития для мембраны из сплава ХН80МТЮ

Мембранным методом были проведены исследования диффузионных характеристик трития в образцах конструкционных материалов из сплава ХН80МТЮ. По экспериментальным данным были определены: поток водорода через образец после стабилизации, Φ_H (моль/с), эффективные коэффициенты диффузии для объёмнометрического, $D_{эф}^0$ ($\text{м}^2/\text{с}$), и динамического режимов, $D_{эф}^D$ ($\text{м}^2/\text{с}$), проницаемость, $P_{эф}$ (моль/(с·м·Па^{0,5})), а также эффективная растворимость трития, $S_{эф}$ (моль/(м³·Па^{0,5})). В таблице 2 представлен результат расчёта диффузионных характеристик трития. Значения, полученные при близких температурах, были объединены.

Таблица 2 – Результат расчёта диффузионных характеристик трития для мембран из сплава ХН80МТЮ в диапазоне от 723 до 1024 К

№ п/п	Температура процесса, К	$D_{эф}^0$, $\text{м}^2/\text{с}$	$P_{эф}$, моль/(с·м·Па ^{0,5})	$S_{эф}$, моль/(м ³ ·Па ^{0,5}).
1	723	$1,86 \cdot 10^{-10}$	$6,04 \cdot 10^{-12}$	$3,25 \cdot 10^{-2}$
2	794	$4,04 \cdot 10^{-10}$	$1,56 \cdot 10^{-11}$	$3,86 \cdot 10^{-2}$
3	873	$7,97 \cdot 10^{-10}$	$3,75 \cdot 10^{-11}$	$4,70 \cdot 10^{-2}$
4	943	$1,27 \cdot 10^{-9}$	$7,21 \cdot 10^{-11}$	$5,67 \cdot 10^{-2}$
5	1024	$2,12 \cdot 10^{-9}$	$1,37 \cdot 10^{-10}$	$6,48 \cdot 10^{-2}$

Температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости трития для сплава ХН80МТЮ соответственно в интервале температур от 723 до 1024 К имеют вид

$$D_{эф} = (7,17 \pm 0,16) \cdot 10^{-7} \cdot e^{(-49,6 \pm 1,1) \cdot 10^3 / R \cdot T} \left[\text{м}^2/\text{с} \right] \quad (2)$$

$$P_{эф} = (2,53 \pm 0,13) \cdot 10^{-7} \cdot e^{(-64,0 \pm 3,3) \cdot 10^3 / R \cdot T} \left[\text{МОЛЬ}/(\text{С} \cdot \text{М} \cdot \text{Па}^{0,5}) \right] \quad (3)$$

$$S_{эф} = (0,610 \pm 0,046) \cdot e^{(-14,1 \pm 1,1) \cdot 10^3 / R \cdot T} \left[\text{МОЛЬ}/(\text{М}^3 \cdot \text{Па}^{0,5}) \right] \quad (4)$$

С использованием полученных результатов можно прогнозировать поведение трития, рассчитывать скорость потока и количество растворенного трития при диффузии через сплав марки ХН80МТЮ в условиях эксплуатации реактора ИЖСР.

Сопоставление результатов исследования диффузионных характеристик трития различными методами

В рамках данной работы были сопоставлены результаты исследований диффузионных характеристик трития мембранным и радиолюминографическим методами для никеля марки НП2 и кандидатного конструкционного материала для ЖСР – сплава ХН80МТЮ. На рисунке 8 представлены температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии трития, определённых для исследуемых материалов.

Как видно из представленных результатов, сплав ХН80МТЮ, несмотря на то, что его основой является никель, имеет отличные от никеля НП2 значения эффективных коэффициентов диффузии трития. Температурная зависимость для сплава в исследуемом диапазоне температур (723 – 1024 К) не имеет перегибов. Полученные коэффициенты диффузии трития имеют похожие значения, которыми обладают нержавеющие стали. Также примечательно, что растворимость изотопов водорода для никеля НП2 снижается с ростом температуры, а для сплава ХН80МТЮ растет.

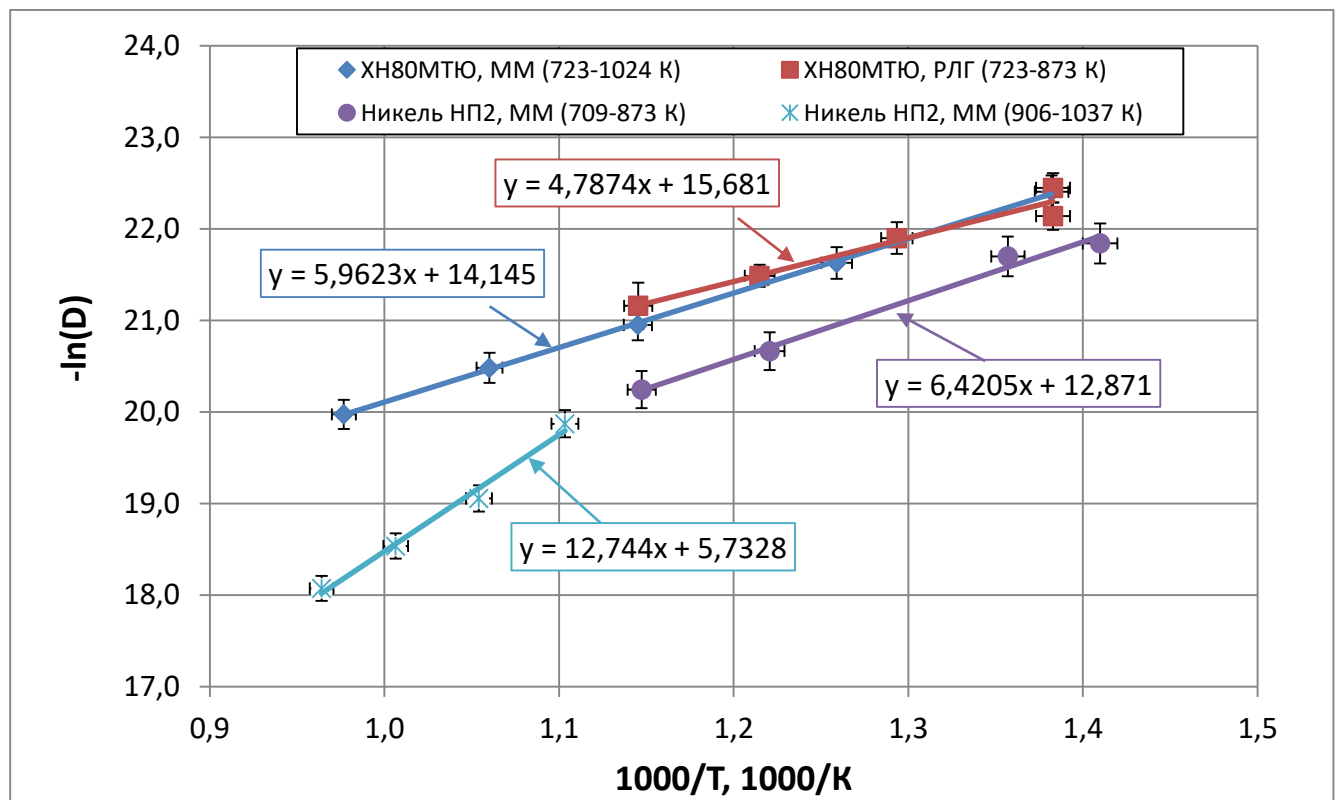


Рисунок 8 – Сравнительный график температурной зависимости логарифма эффективного коэффициента диффузии трития для исследуемых материалов

Полученные результаты мембранных экспериментов с учётом ошибки согласуются со значениями эффективных коэффициентов диффузии трития, полученными

методом радиолюминографии. При этом исследования мембранным методом проводили на тритий с пересчётом на тритий, а радиолюминографические исследования проводили с применением трития.

На рисунках 9 и 10 представлены температурные зависимости эффективного коэффициента проницаемости и эффективной растворимости трития для исследуемых материалов.

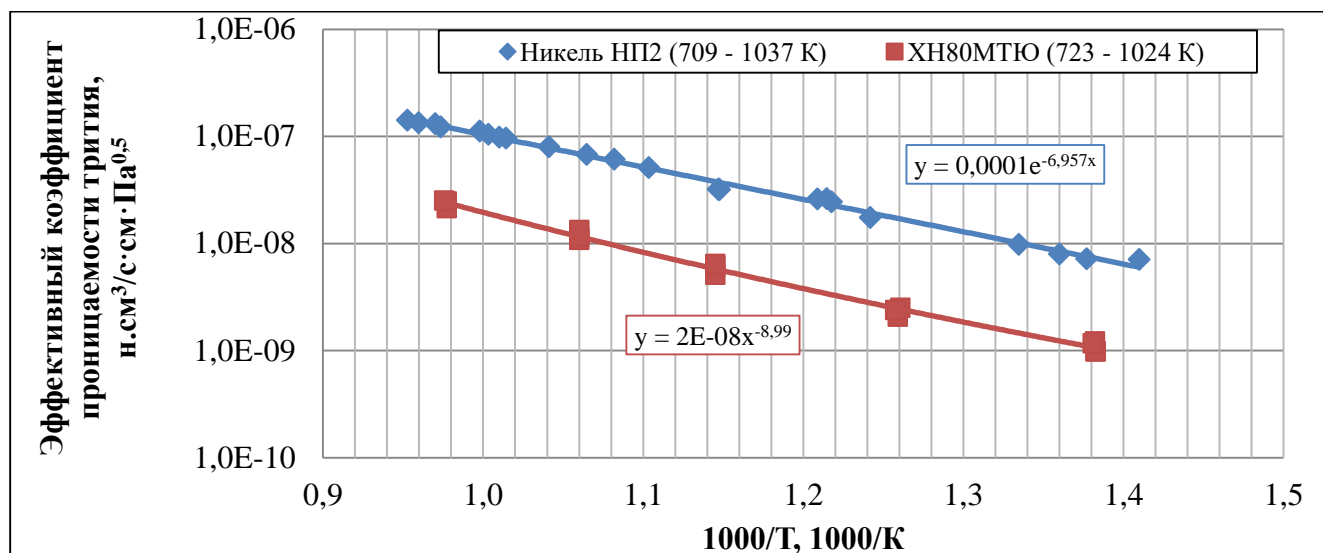


Рисунок 9 – Температурная зависимость эффективного коэффициента проницаемости трития для исследуемых материалов

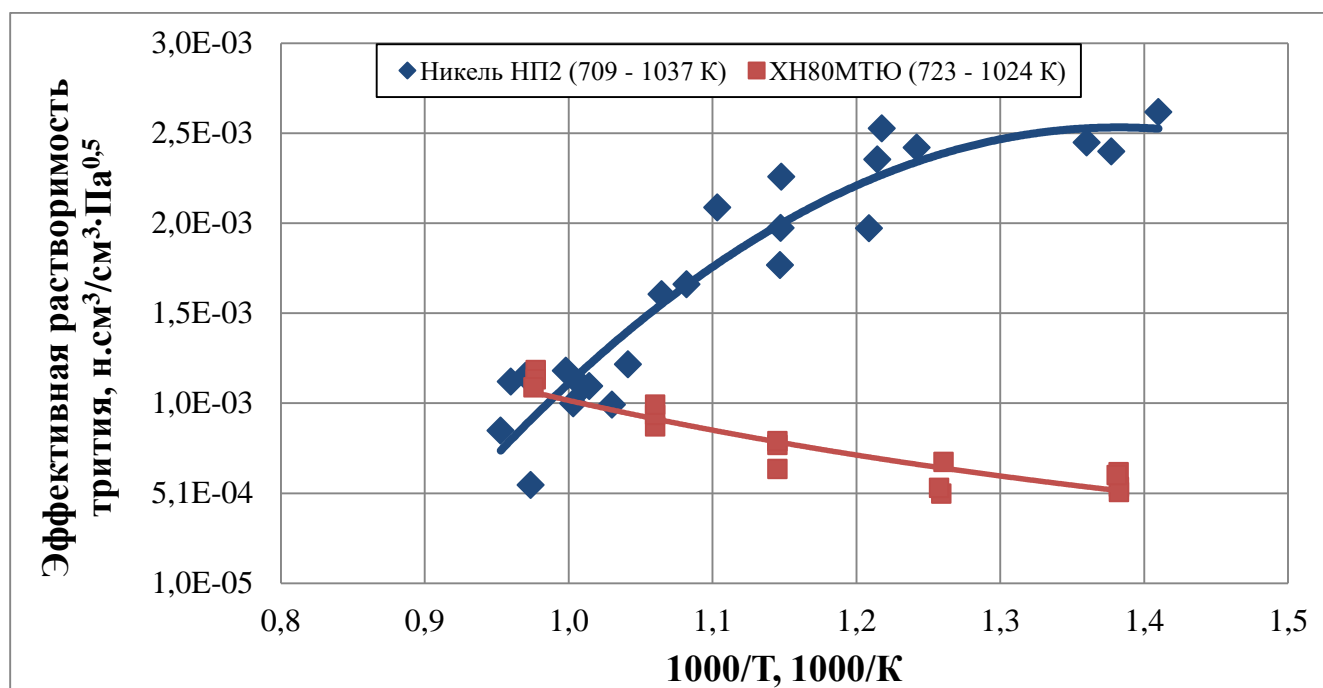


Рисунок 10 – Температурная зависимость эффективной растворимости трития для исследуемых материалов

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что поток изотопов водорода через сплав XH80MTЮ значительно ниже, чем через никель НП2. При этом с увеличением температуры растворимость трития для никеля снижается, а

для сплава ХН80МТЮ растёт, что обусловлено значительным повышением скорости диффузии изотопов водорода для никеля НП2 относительно менее выраженного роста значений коэффициентов проницаемости.

Разработка эмпирической модели для расчёта потока водорода, прошедшего через мембрану

На основе данных, полученных при исследовании диффузии изотопов водорода, была разработана и экспериментально обоснована эмпирическая математическая модель, позволяющая аналитически выразить меняющуюся в процессе эксперимента величину потока водорода через металлическую мембрану по зависимости от времени величины давления водорода в калиброванном объёме за мембраной. Эта модель позволяет повысить скорость и точность аппроксимации экспериментальных данных и выражать процесс диффузии водорода как в интегральном, так и в дифференциальном виде.

Согласно этой модели, для аппроксимации зависимости величины давления водорода в калиброванном объёме за мембраной от времени предлагается модельная функция следующего вида

$$P_H(t) = \frac{A \cdot t - B}{1 - \left(\frac{B}{A \cdot t}\right)^N} \quad (5)$$

где $P_H(t)$ – давление водорода в текущий момент времени,

t – продолжительность диффузионного эксперимента,

A, B – коэффициенты линейной регрессии,

N – параметр, характеризующий переход графика функции давления изотопов водорода в стационарный режим.

Сначала на экспериментальной зависимости давления водорода от времени $P_H(t)$ выбирают линейный наклонный участок, соответствующий установившемуся процессу диффузии, и методом наименьших квадратов для этого набора данных находят коэффициенты линейной регрессии A и B . Подставив полученные величины A и B в выражение (5), уже для всего набора экспериментальных данных подбирают параметр N , при котором аппроксимация даёт наименьшую ошибку.

Функция (5) после дифференцирования по t и умножения на коэффициент перевода давления водорода в его количество Q_H преобразуется в функцию потока водорода через мембрану $\Phi_H(t)$. Моделирование позволяет устранить даже самый сильный шум, вызванный флуктуациями экспериментально измеренных значений давления водорода за мембраной, и получить корректную зависимость потока водорода через мембрану от времени (6)

$$\Phi_H(t) = Q_H \cdot \frac{A \cdot \left[1 - \left(\frac{B}{A \cdot t}\right)^N\right] - (A \cdot t - B) \cdot \left(\frac{B}{A}\right)^N \cdot \frac{N}{t^{N+1}}}{\left[1 - \left(\frac{B}{A \cdot t}\right)^N\right]^2}, \quad (6)$$

Эта модель позволяет проводить математическую обработку результатов диффузионных экспериментов, избегая численного дифференцирования флуктуирующих экспериментальных данных и за счёт этого существенно повышает точность вычислений. С её помощью была выполнена математическая обработка экспериментальных данных, представленных выше, и вычислены диффузионные характеристики водорода через мембраны из никеля НП2 и сплава ХН80МТЮ. На никеле марки НП2 проведена верификация модели по значениям эффективных коэффициентов диффузии из открытых источников (рисунок 6).

Применение эмпирической модели для расчёта диффузионных характеристик трития, прошедшего через расплав свинца

Разработанная эмпирическая модель для аппроксимации зависимости от времени давления водорода, диффундировавшего в приёмный накопительный контур, была так же успешно использована в эксперименте по диффузии трития через расплав свинцового теплоносителя реакторной установки БРЕСТ-ОД-300. Схема этого эксперимента представлена на рисунке 11.

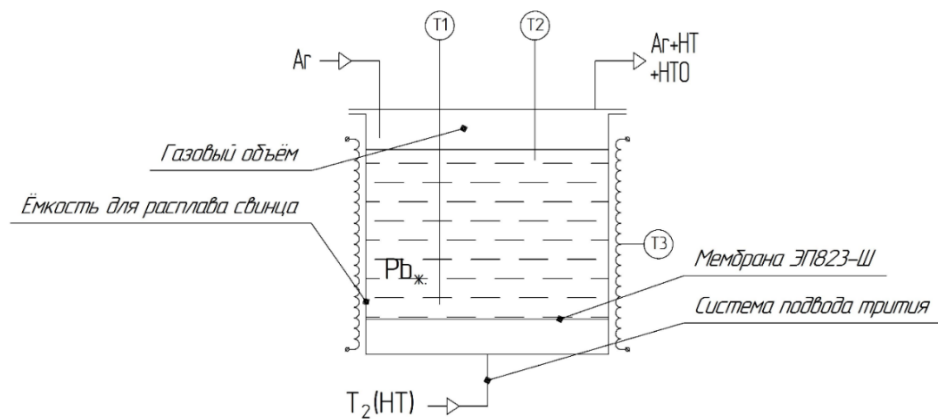
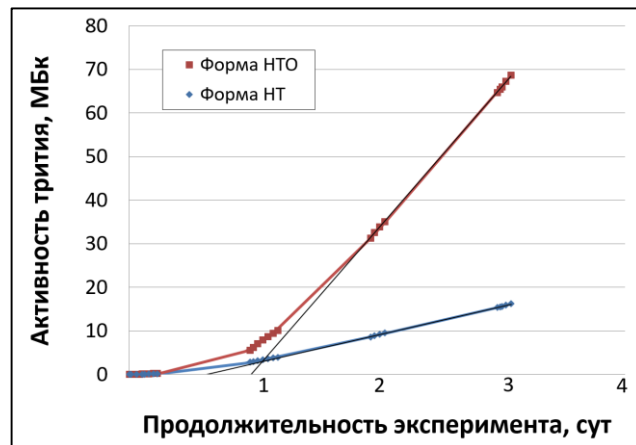


Рисунок 11 – Схема эксперимента по диффузии трития через расплав свинцового теплоносителя

Существенным его отличием от классического мембранного эксперимента являлось то, что измеряемой величиной было не общее количество диффундировавшего трития, а величина его потока через мембрану из жидкого металла в текущий момент времени. Функция зависимости потока водорода Φ_T от времени в классическом мембранном эксперименте линейно связана с первой производной по времени зависимости общего количества накопленного трития в приёмном контуре мембранного аппарата. При нахождении зависимости величины потока трития Φ_T через расплав свинца от времени столкнулись с тем, что непосредственное использование экспериментальных данных по диффузии трития, в первую очередь, численное интегрирование функции потока от времени, было крайне затруднено, а в некоторых случаях невозможно в связи с длительностью эксперимента (несколько суток) и дискретностью выполнения измерений. Так возникла необходимость в аппроксимации экспериментальных данных по текущим величинам потока трития, диффундирующего в приёмный контур в разные моменты времени, эмпирической функцией, которая бы могла быть проинтегрирована аналитически, позволяя тем самым соединить разрозненные результаты измерений

нескольких дней, не теряя характерные особенности и сохраняя физический смысл диффузионного процесса. Для этой цели также была использована разработанная ранее эмпирическая модель, с той лишь разницей, что в качестве исходной функции для аппроксимации экспериментальных данных использовали уравнение (6) (зависимость потока трития от времени), по которому восстанавливали интегральную зависимость (5), необходимую для вычисления времени запаздывания t_3 .

Используя экспериментальные данные, находили коэффициенты A , B , N уравнения потока трития (формула (6)) и таким образом строили график для определения времени запаздывания t_3 (рисунок 12).



Линии – модельные зависимости

Рисунок 12 – Интегральная активность различных форм трития, прошедшего через мембрану из жидкого свинца, от времени проведения процесса

Так использование расчётных моделей позволило построить интегральные и дифференциальные зависимости различных форм трития на выходе из расплава и однозначно определить эффективные коэффициенты диффузии для свинцового теплоносителя реакторной установки БРЕСТ-ОД-300.

Глава 5 Исследование мембранным методом диффузии трития в расплаве FLiBe

Для проведения исследований диффузии изотопов водорода в расплаве солей фторидов лития и бериллия была разработана и создана проточная установка «ЖСР-2020». Предварительно провели её испытания с использованием мембраны из никеля марки НП2. Суть метода заключается в продувке аргон-водородной смесью с одной стороны мембраны, с контролем концентрации водорода в продувочном газе с другой стороны мембраны. Процесс диффузии осуществляется через двуслойную мембрану из никеля и расплава соли. Сравнение экспериментальных и литературных данных⁶ по величине коэффициента проницаемости водорода через чистый никель представлено на рисунке 13.

По разработанной методике исследования диффузии изотопов водорода через двуслойную мембрану определили диффузионные характеристики водорода в расплавах FLiBe двух составов и пересчитали их на тритий. Температурные зависимости коэффициентов диффузии трития представлены на рисунке 14.

⁶ Masui K. et. al. Hydrogen permeation through iron, nickel, and heat resisting alloys at elevated temperatures // Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. 1979. V. 19. № 9. P. 547-552.

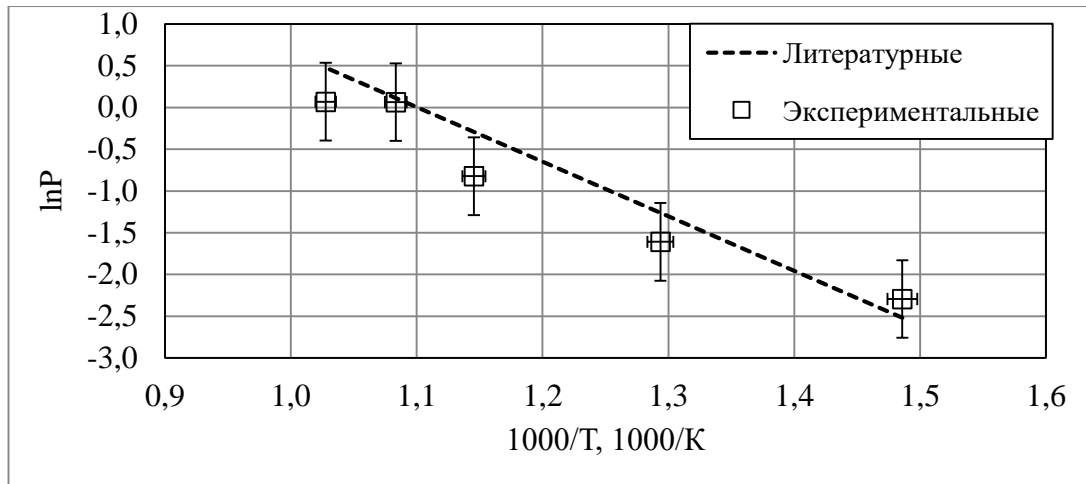


Рисунок 13 – Температурная зависимость коэффициента проницаемости водорода через чистый никель

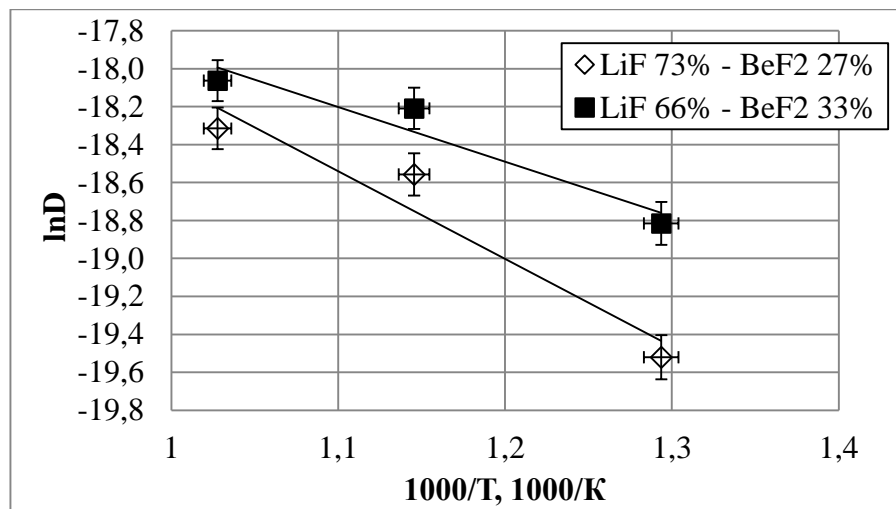


Рисунок 14 – Температурная зависимость коэффициента диффузии водорода D ($\text{м}^2/\text{с}$) через двухслойную мембрану FLiBe/Ni

Исследование поведения водорода в расплавах FLiBe показало, что растворимость и проницаемость водорода через расплав соли с повышением температуры увеличиваются. Расчётные температурные зависимости эффективной растворимости (S , моль/ $(\text{м}^3 \cdot \text{Па}^{0.5})$) и эффективного коэффициента диффузии (D , $\text{м}^2/\text{с}$) трития в расплаве FLiBe (773-973 K) в координатах уравнения Аррениуса имеют следующий вид

$$S_{\text{Flibe}, T_2} = (4,5_6 \pm 0,7_6) \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{(35,0 \pm 5,8) \cdot 10^3}{RT}\right) \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{Па}^{0,5}}\right] \quad (7)$$

$$D_{\text{Flibe-1}, T_2} = (1,1_4 \pm 0,1_9) \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{(24,0 \pm 4,0) \cdot 10^3}{RT}\right) \left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}}\right] \quad (8)$$

$$D_{\text{Flibe-2}, T_2} = (3,9_0 \pm 0,6_0) \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{(38,0 \pm 6,0) \cdot 10^3}{RT}\right) \left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}}\right] \quad (9)$$

С помощью температурных зависимостей (7)-(9) можно прогнозировать поведение трития при диффузии через расплавы несущей соли и соли теплоносителя реактора ИЖСР.

Заключение

1. Разработана методика определения эффективных коэффициентов диффузии трития с анализом его распределения по глубине образцов металлов и сплавов методом радиоллюминографии. Разработана и изготовлена вакуумная установка «РЕКА» для насыщения тритием объектов исследования. Изготовлены образцы конструкционных материалов из сплавов марок ЭП823-Ш, ЭП302-Ш, ЭП302М-Ш и ХН80МТЮ для отработки стадий технологического процесса и определения эффективных коэффициентов диффузии трития методом радиоллюминографии. Методом радиоллюминографии определены значения эффективных коэффициентов диффузии трития для сплава марки ХН80МТЮ в интервале температур от 723 до 873 К. С использованием реакторных сталей марок ЭП823-Ш, ЭП302-Ш и ЭП302М-Ш проведена отработка процесса исследования и оценка влияния различных факторов на процесс определения эффективных коэффициентов диффузии трития методом радиоллюминографии. Проведено сравнение экспериментально полученных коэффициентов диффузии трития в образцах никеля марки НП2 и стали 316 L с литературными данными, показавшее их высокую согласованность.

2. Разработана методика мембранных испытаний для определения эффективных коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости трития в реакторных материалах. Для проведения исследований изготовлена вакуумная установка «БВИ», плоские образцы из сплава марки ХН80МТЮ и цилиндрические образцы из никеля марки НП2 (как образец сравнения). На основе экспериментальных данных определены мембранным методом эффективные коэффициенты диффузии и проницаемости, а также эффективная растворимость трития в никеле марки НП2 (709-1037 К) и сплаве марки ХН80МТЮ (723-1024 К). Установлено, что сплав ХН80МТЮ имеет значительно более низкие диффузионные характеристики трития в отличие от чистого никеля марки НП2, а также не имеет перегиба на температурной зависимости. Полученные результаты мембранных экспериментов согласуются со значениями эффективных коэффициентов диффузии трития, полученными методом радиоллюминографии.

3. Разработана эмпирическая модель для расчёта зависимости потока изотопов водорода, прошедших через мембрану, от времени, позволяющая выразить процесс диффузии водорода как в интегральном, так и в дифференциальном виде. Модель расширяет возможности мембранного метода и позволяет повысить точность аппроксимации экспериментальных результатов. С использованием разработанной математической модели проведены расчёты диффузионных характеристик трития, прошедшего через расплав свинцового теплоносителя.

4. Разработана методика исследования диффузии изотопов водорода через расплавы солей фторидов лития и бериллия, предназначенных для использования в ИЖСР. Определены диффузионные характеристики трития в расплавах FLiBe двух составов: 73 % мол. LiF и 27 % мол. BeF₂ (состав 1) и 67% мол. LiF и 33 % мол. BeF₂ (состав 2) при температурах от 773 до 973 К. Установлено, что растворимость и проницаемость трития в расплавах солей с повышением температуры увеличиваются.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Публикации в научных изданиях, входящих в список рецензируемых журналов ВАК и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus:

1) Лесина, И. Г. Радиоллюминография – высокоинформативный метод исследования тритийсодержащих материалов / И. Г. Лесина, А. А. Семенов, **А. С. Аникин** [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2019 г., Выпуск 4 (100). С. 81-90.

2) Семенов, А. А. Аппроксимация процесса натекания водорода при его диффузии через металлические мембраны / А. А. Семенов, **А. С. Аникин**, А. В. Лизунов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2021. – №. 4 (110). – С. 23-35.

3) Аникин, А. С. Исследование диффузии трития в расплавах жидкосолевого реактора / **А. С. Аникин**, А. А. Семенов, А. В. Лизунов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2022. – №. 5 (116). – С. 81-92.

4) Семенов, А. А. Тритий в расплаве жидко-солевого реактора с различной изотопной чистотой лития-7 / А. А. Семенов, **А. С. Аникин**, А. В. Лизунов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2022. – №. 4. – С. 66-82.

5) Anikin, A. S. Determining the Characteristics of the Tritium Diffusion in the Structural Material of the Liquid-Salt Reactor / **A. S. Anikin**, A. A. Semenov, A. V. Lizunov [et al.] // Atomic Energy, 2023, 133(5-6), p. 279–287.

[5] Аникин, А. С. Определение диффузионных характеристик трития в конструкционном материале жидкосолевого реактора / **А. С. Аникин**, А. А. Семенов, А. В. Лизунов [и др.] // Атомная энергия. – 2022. – Т. 133. – №. 5-6. – С. 265-271.

Публикации в научных изданиях, не входящие в список рецензируемых журналов ВАК:

1) Бобырь, Н. П. Исследование распределения трития в конструкционных и функциональных материалах методом радиоллюминографии / Н. П. Бобырь, И. Г. Лесина, А. А. Семенов, **А. С. Аникин** [и др.] // Аналитика. – 2021. – Т. 11. – №. 1. – С. 40-45.

2) Ivanov, B. V. Measurement of Hydrogen Diffusion in Zirconium Alloys by the Radioluminography Method / B. V. Ivanov, **A. S. Anikin**, A. N. Bukin [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research, 2019, Vol. 10, No. 3, pp. 713–720.

[2] Иванов, Б. В. Измерение коэффициента диффузии водорода в циркониевых сплавах с помощью метода радиоллюминографии / Б. В. Иванов, **А. С. Аникин**, А. Н. Букин [и др.] // Физика и химия обработки материалов. 2018, № 2, с. 81-91.

Публикации в сборниках материалов международных и всероссийских конференций:

1) Лесина, И. Г. Определение диффузионных характеристик водорода в цирконии с помощью тритиевой метки методом радиоллюминографии / И. Г. Лесина, Б. В. Иванов, **А. С. Аникин** [и др.] // Сборник тезисов конференции Материалы ядерной техники МАЯТ-2017. – Москва, 2017. – С. 97.

2) Лесина, И. Г. Визуализация распределения трития методом радиоллюминографии / И. Г. Лесина, А. А. Семенов, **А. С. Аникин** [и др.] // Сборник тезисов докладов XIII Международной Школы молодых ученых и специалистов имени А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (IHISM-2019). – Саров, 2019. – С. 132.

3) **Аникин, А. С.** Разработка методики исследования диффузии изотопов водорода в конструкционных материалах мембранным методом / **А. С. Аникин**, Н. Е. Забирова, А. С. Крюкова [и др.] // Сборник тезисов докладов 7-ой Международной конференции и 14-ой Международной школы молодых учёных и специалистов имени А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (IHISM-2021). – Гатчина, 2021.

4) **Аникин, А. С.** Исследование диффузионных характеристик трития в кандидатных реакторных материалах различными методами / **А. С. Аникин**, А. А. Семенов, Н. Е. Забирова [и др.] // Сборник тезисов докладов IX Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов атомной отрасли «КОМАНДА-2021». – Санкт-Петербург. – 2021 г.

5) **Аникин, А. С.** Сопоставление различных методов определения эффективных коэффициентов диффузии трития в реакторных материалах / **А. С. Аникин**, А. А. Семенов, Н. Е. Забирова [и др.] // Сборник тезисов докладов Межотраслевой научно-технической конференции «Реакторные материалы атомной энергетики». – Екатеринбург. – 2021. – С. 17-18.

6) **Аникин, А. С.** Верификация метода радиоллюминографии для определения эффективных коэффициентов диффузии трития в реакторных материалах / **А. С. Аникин**, И. Г. Лесина, Н. Е. Забирова [и др.] // Сборник тезисов докладов Научно-технической конференции «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2021). – Москва. – 2021 г.

7) **Аникин, А. С.** Исследование поведения трития в конструкционных и функциональных материалах жидкосолевого реактора / **А. С. Аникин**, А. А. Семенов, Н. Е. Забирова, [и др.] // Сборник тезисов докладов X Российской конференции с международным участием «Радиохимия-2022». – Санкт-Петербург, – 2022 г. – С. 547.

8) **Аникин, А. С.** Определение диффузионных характеристик трития в конструкционных и функциональных материалах жидкосолевого реактора / **А. С. Аникин**, Н. Е. Забирова, А. С. Крюкова [и др.] // Сборник тезисов докладов Четвертой Межведомственной Конференции «Тритиевые технологии и системы инициирования». – Саров. – 2023.

9) Кучеров, О. А. Исследование миграции трития через расплав солей – $\text{LiF}\cdot\text{BeF}_2$ / О. А. Кучеров, **А. С. Аникин**, А. А. Семенов [и др.] // Сборник тезисов докладов III Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (РЕДМЕТ-2024). – Москва. – 2024. – С. 424.

10) **Аникин, А. С.** Сопоставление функциональных математических зависимостей для описания процесса натекания водорода в мембранном эксперименте / **А. С. Аникин**, А. А. Семенов, О. А. Кучеров // Сборник тезисов докладов 8-й Международной конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» и 17-й Международной Школы молодых ученых и специалистов имени А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (IHISM-2024). – Саров, 2024.