

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ  
«РОСАТОМ»  
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ  
ИМЕНИ АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА»  
(АО «ВНИИНМ»)

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

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель

Семенов Александр Александрович, к.х.н.

Москва  
2024

## Оглавление

Список сокращений и условных обозначений .....	5
Введение.....	6
Глава 1 Литературный обзор .....	15
1.1. Конструкционные и функциональные материалы РУ .....	16
1.2. Взаимодействие водорода с металлами и сплавами.....	20
1.2.1. Теоретические основы процесса диффузии .....	22
1.2.2. Механизм диффузии водорода .....	37
1.2.3. Определение коэффициента диффузии .....	39
1.2.4. Форма нахождения трития в металлах и сплавах.....	40
1.3. Измерение распределения трития .....	42
1.3.1. Спектроскопия тормозного излучения .....	42
1.3.2. Метод кислотного травления.....	43
1.3.3. Авторадиография .....	43
1.3.4. Радиоллюминография.....	44
1.4. Определение диффузионных характеристик трития в конструкционных материалах мембранным методом .....	45
1.5. Диффузия изотопов водорода в функциональных материалах.....	48
1.5.1. Методы измерения проницаемости водорода через расплавы солей.....	48
1.5.2. Литературные данные по определению диффузионных характеристик водорода в расплаве FLiBe.....	54
1.5.3. Способы приготовления FLiBe.....	57
1.6. Выводы по главе 1.....	59
ГЛАВА 2 Оборудование, материалы и методы исследований .....	61
2.1. Определение эффективных коэффициентов диффузии конструкционных материалов методом радиоллюминографии .....	61
2.1.1. Описание метода и использованного оборудования.....	61
2.1.2. Используемые материалы .....	66
2.2. Определение диффузионных характеристик конструкционных материалов мембранным методом .....	70

2.2.1. Описание метода и использованного оборудования.....	70
2.2.2. Используемые материалы .....	77
2.3. Определение диффузионных характеристик функциональных материалов мембранным методом .....	78
2.3.1. Описание метода и используемое оборудование .....	78
2.3.2. Используемые материалы .....	81
2.4. Выводы по главе 2.....	82
ГЛАВА 3 Исследование конструкционных материалов методом радиолуминографии.....	84
3.1. Оценка влияния различных факторов на измерение коэффициентов диффузии.....	84
3.1.1 Оценка влияния параметров сканирования IP-пластин и различия коэффициентов диффузии трития при исследовании внутренней и внешней поверхности труб .....	84
3.1.2 Оценка влияния продолжительности экспозиции в тритии на коэффициенты его диффузии в стальных образцах .....	86
3.1.3 Влияние продолжительности хранения разрезанных образцов на измерение коэффициентов диффузии.....	87
3.1.4 Влияние концентрации трития в газовой смеси .....	89
3.2. Верификация метода радиолуминографии .....	90
3.3. Результат исследований диффузионных характеристик трития в образцах методом радиолуминографии .....	93
3.4. Выводы по главе 3.....	96
ГЛАВА 4 Исследование конструкционных материалов мембранным методом .....	98
4.1. Отработка режимов диффузионных испытаний с использованием образца сравнения.....	98
4.2. Определение диффузионных характеристик трития для мембраны из сплава ХН80МТЮ.....	107
4.3. Сопоставление результатов исследования диффузионных характеристик трития различными методами.....	113

4.4. Разработка эмпирической модели для расчёта потока изотопов водорода, прошедшего через мембрану .....	116
4.5. Применение эмпирической модели для расчёта диффузионных характеристик трития, прошедшего через расплав свинца .....	119
4.6. Выводы по главе 4.....	122
ГЛАВА 5 Исследование мембранным методом диффузии трития в расплаве FLiBe.....	124
5.1. Диффузия водорода через никель .....	124
5.2. Диффузия водорода через FLiBe .....	127
5.3. Выводы по главе 5.....	130
Заключение .....	132
Список использованных источников .....	134
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 Акт внедрения результатов диссертационной работы .....	147

## Список сокращений и условных обозначений

АЭС – атомная электростанция;

ГЗ – граница зерна;

ЖСР – жидкосолевой реактор;

ЗЯТЦ – замкнутый ядерный топливный цикл;

ИЖСР – исследовательский жидкосолевой реактор;

ИТЭР – международный экспериментальный термоядерный реактор;

ОСТ – органически связанный тритий;

ОЯТ – отработанное ядерное топливо;

ПГС – поверочная газовая смесь;

РУ – реакторная установка;

СА – сорбционный аппарат;

СНУП-топливо – смешанное нитридное уран-плутониевой топливо;

ФСЛ – фотостимулированная люминесценция;

ХА – хромель-алюмель;

ЦЯР – цепная ядерная реакция;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

ЯТЦ – ядерный топливный цикл;

Ar – аргон;

FLiBe – обозначение смеси фторидов лития и бериллия;

FLiNaK – обозначение смеси фторидов лития, натрия и калия;

HT – форма молекулярного водорода, содержащая тритий;

HTO – форма молекулы воды, содержащая тритий;

MSRE – экспериментальный жидкосолевой ядерный реактор;

Ni – никель;

QENS – квазиупругое рассеяние нейтронов.

## Введение

### 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 трития [1]. 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;

- 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 растворимость 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.  $\text{BeF}_2$  и расплав 66 % мол.  $\text{LiF}$  и 33 % мол.  $\text{BeF}_2$  (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 радиолюминографии 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» (Акт о внедрении, Приложение 1).

### **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 радиолюминографии. 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 радиолюминографии;
- 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 жидкосолевом 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.

**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.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертация изложена на 147 страницах и состоит из раздела с описанием общей характеристики работы, пяти глав и основных выводов, содержит 71 рисунок, 33 таблицы и библиографический список из 124 источников и приложение с актом о внедрении результатов диссертационной работы.

**Апробация результатов.** Результаты работы представлены на международных и российских конференциях:

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 радиолуминографии 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.

### **Публикации по теме работы**

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. Радиолюминография – 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.

## Глава 1 Литературный обзор

При разработке новых и эксплуатации действующих реакторных установок необходимо предусматривать средства локализации образующегося сверхтяжёлого изотопа водорода – трития. Тритий ( $H-3$ ) – радиоактивный изотоп водорода с периодом полураспада ( $12,32 \pm 0,02$ ) года [2]. Тритий мягкий бета-излучатель со средней энергией бета-частиц 5,7 кэВ. Реакция радиоактивного распада трития представлена следующей формулой



Благодаря высокой подвижности тритий проникает через защитные барьеры и может попасть в окружающую среду. Считается, что тритий является одним из наиболее опасных источников излучения, для которого объёмная активность в воде составляет 7600 Бк/л [3].

Тритий является одним из доминирующих радионуклидов в выбросах атомных электростанций. В настоящее время подсчитано, что каждый год ядерные объекты по всему миру выбрасывают порядка  $1 \cdot 10^{17}$  Бк трития [4, 5]. По мере обновления парка атомных электростанций (АЭС), развития методов обращения с топливом и внедрения новых установок по использованию трития (проект международного экспериментального термоядерного реактора (ИТЭР)) представляется вероятным, что в будущем выбросы трития в окружающую среду будут увеличиваться.

Наиболее распространенной формой трития в природной среде является тритиевая вода (НТО), тритий также встречается в атмосфере в газообразной форме (например, тритированный водород или НТ и, в меньшей степени, тритированный метан) и в формах, связанных с органическими веществами в атмосфере (органически связанный тритий (ОСТ)).

Хотя подавляющее большинство наблюдаемых концентраций трития в окружающей среде представлено формой НТО, компартменты, хранящие органические вещества (водные растения, растения с долгоживущим или медленным метаболизмом, почвы и отложения) могут демонстрировать

значительно более высокие концентрации ОСТ, чем ожидалось, что свидетельствует о сохранении трития, попавшего в атмосферу в результате исторических выбросов (испытание ядерного оружия) или выбросов АЭС. Судьба этих форм в окружающей среде, по-видимому, зависит от кинетики обменных процессов и скорости разложения органического вещества. Поглощение этих форм живыми организмами напрямую связано с использованием в биохимических процессах органических соединений [6]. При выбросах трития с АЭС, в зависимости от площади рассеяния, удельные активности трития могут в 200-1000 раз превышать природный фон. При этом локальные концентрации трития могут иметь ещё более существенные значения [7].

Для разработки мер по извлечению и утилизации трития, образующегося в реакторной установке, необходимо смоделировать его поведение, что требует определения скорости диффузии трития в конструкционных и функциональных материалах РУ.

### **1.1. Конструкционные и функциональные материалы РУ**

В течение нескольких десятилетий отношение многих людей к ядерной энергетике было как к источнику угрозы. Однако в условиях растущей обеспокоенности глобальными климатическими изменениями и влиянием парниковых газов на окружающую среду, а также благодаря развитию новых технологий, ядерная энергетика вновь рассматривается как перспективный вариант будущего.

Тем не менее, одной из серьезных проблем для атомной отрасли остаётся управление токсичными отходами, образующимися при эксплуатации станций, что вызывает споры относительно статуса ядерной энергетике как «зеленого» источника энергии. Проблему обращения с отработанным ядерным топливом (ОЯТ) можно решить либо через безопасное захоронение высокоактивных отходов, либо путем переработки отработавшего топлива [8]. Для реализации второго варианта проводятся исследования и разработки различных методов извлечения урана и плутония из отработавшего топлива для повторного использования в

конкретных реакторах. Некоторые страны коммерчески используют метод, называемый PUREX-процесс, а другие страны исключают переработку из своей политики из-за опасений, что эти методы могут быть использованы для производства ядерного оружия [8, 9].

Новые конструкции реакторов, которые все еще находятся в стадии исследования, также разработаны с учетом технологий, которые могут помочь сократить образование отходов и достичь еще большей эффективности при меньшем количестве топлива [10].

В настоящее время для окончательной переработки ОЯТ предлагаются новые типы реакторных установок, которые позволяют проводить процесс трансмутации радионуклидов. Целью разделения и трансмутации является повышение устойчивости ядерной энергетики за счёт сокращения высокоактивных отходов, снижения их массы, радиотоксичности и риска при их захоронении. Эти процессы включают трансмутацию и/или специальную обработку вторичных актинидов и продуктов деления, и предполагают замыкание ядерного топливного цикла (ЯТЦ) для плутония. Рассматриваются условия полного замыкания ЯТЦ, способы трансмутации и их влияние на конструкцию реактора и состав топливного цикла. В настоящее время предпочтительные стратегии трансмутации сравниваются с точки зрения уменьшения радиотоксичности отходов и воздействия на выбросы потенциально опасных актинидов из хранилища отходов. Для реализации концепции замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ) предлагаются несколько типов реакторов, такие как, Быстрый Реактор Естественной безопасности со Свинцовым Теплоносителем (БРЕСТ-ОД-300) и Жидкосолевой реактор (ЖСР).

*Реактор со свинцовым теплоносителем.*

БРЕСТ-ОД-300 представляет собой реактор на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем. Проектом предусмотрено наличие двухконтурной схемы отвода тепла к турбине с использованием перегретого пара [11]. ЗЯТЦ на реакторе представляет собой конвертацию изотопа уран-238, не способного к цепной ядерной реакции (ЦЯР), в изотоп плутоний-239, пригодный к ЦЯР. Реактор предполагает работу на смешанном нитридном уран-плутониевом топливе. Активная зона реактора

на быстрых нейтронах требует высокой концентрации делящихся ядер, которую можно обеспечить путем перехода от оксидного топлива к смешанному нитридному уран-плутониевому топливу (СНУП-топливу). В процессе эксплуатации реакторной установки с использованием СНУП-топлива, изотоп  $^{14}\text{N}$  взаимодействует с нейтронами (1.2), в результате чего образуется тритий.



Реакция (1.2) является одним из основных источников трития в активной зоне реакторов со СНУП-топливом. За год работы реактора образуется около 1 г трития.

Хромистая сталь 16Х12МВСФБР (ЭП823-Ш) рассматривается как основной конструкционный материал для оболочек твэлов в активной зоне реактора БРЕСТ-ОД-300. Данный материал выбран на основании комплексных испытаний по исследованию физико-механических, технологических, радиационных, коррозионных (в расплаве свинца) и других свойств [12]. Аустенитная сталь 10Х15Н9СЗБ1 (ЭП302-Ш) отличается высокой коррозионной стойкостью в условиях воздействия тяжёлого жидкометаллического теплоносителя (свинца) и рассматривается как конструкционный материал для стенок реакторной установки [13]. Несмотря на то, что стали марок ЭП823-Ш и ЭП302-Ш обладают высоким сопротивлением к коррозии в жидком свинцовом теплоносителе, но низкая стойкость в паровой среде не позволяет использовать данные материалы для изготовления теплообменных устройств. Для этой цели был разработан модифицированный сплав ЭП302М-Ш, способный выдерживать воздействие расплавленного свинца снаружи и водяного пара изнутри [14].

Использование свинцового теплоносителя в реакторе БРЕСТ-ОД-300 обусловлено тем, что высококипящий свинец радиационно стоек, малоактивируем и инертен при контакте с водой и воздухом, что исключает радиационные аварии, пожары и взрывы. Интегральная компоновка первого контура и высокая температура замерзания свинца позволяют избежать потери теплоносителя и охлаждения активной зоны. Малое замедление нейтронов свинцовым теплоносителем позволяет расширить решетку твэлов, увеличив проходное сечение и снижая скорость теплоносителя в

активной зоне. Химическая инертность свинца при контакте с окружающей средой позволяет организовать естественную циркуляцию воздуха для расхолаживания реактора и отвода тепла через воздушные теплообменники [15]. Свинцовый теплоноситель в РУ выполняет роль функционального материала.

#### *Жидкосолевой реактор.*

С целью переработки ОЯТ и замыкания ЯТЦ в качестве одного из перспективных ядерных реакторов четвертого поколения планируется использовать жидкосолевой реактор, первые исследования которого были проведены Ок-Риджской национальной лабораторией (США) [16]. ЖСР – это жидкостный реактор, в котором уран/плутоний и другие актиниды растворены в расплавленной фторидной топливной соли. Соль протекает через активную зону реактора, и в расплавленной соли происходит деление. Расплав топливной соли передает своё тепло вторичной системе теплопередачи расплавленной соли, которая, в свою очередь, передает тепло энергетическому циклу Брайтона [17].

В топливной соли накапливаются продукты деления и другие радиоактивные вещества в значительных количествах. В первичных теплообменниках, благодаря воздействию запаздывающих нейтронов, образуются гораздо меньшие количества радиоактивных материалов. Обычно распространение радиоактивных элементов ограничивается стенками трубопроводов и сосудов. Тритий образуется в солях, частично как продукт деления, но главным образом вследствие поглощения нейтронов литием, содержащимся в топливной соли. При высоких температурах ЖСР тритий диффундирует через расплавленные соли и различные материалы реактора, повышая вероятность попадания в окружающую среду. Для миграции трития из первичной системы рассматриваются три основных процесса: проникновение через материал стенок трубопроводов и сосудов, сорбция на материалах, контактирующих с солью, и удаление с газом-носителем [18, 19].

Расплав фторидов лития и бериллия (FLiBe) рассматривается в качестве несущей соли для топливных добавок и теплоносителя второго контура реактора ЖСР [20]. Поэтому расплав FLiBe является функциональным материалом реактора ЖСР. Для экспериментального жидкосолевого ядерного реактора MSRE (США) –

зарубежного аналога РУ ЖСР, был разработан специальный никель-молибденовый сплав хастелой-Н, который подвергался межкристаллитной коррозии по границам зёрен при температурах выше 650 °С [21]. Для решения потребностей отечественной версии жидкосолевого реактора, после коррозионных испытаний был предложен титан-алюминиевый модифицированный сплав ХН80МТЮ (ЭК-50) с максимальной рабочей температурой до 800 °С в качестве конструкционного материала ЖСР [21]. Из сплава ХН80МТЮ могут быть изготовлены активная зона реактора, а также теплообменные устройства.

## 1.2. Взаимодействие водорода с металлами и сплавами

Взаимодействие водорода с металлами и другими конструкционными материалами характеризуется рядом процессов: физическая адсорбция, активированная адсорбция, растворение, диффузия и химическое взаимодействие с образованием химических соединений. Обзор всех типов взаимодействия приведен в работе [22].

*Адсорбция.* Поверхностная физическая адсорбция не является характерной для какого-либо конкретного газа и зависит в основном от свойств поверхности адсорбента. Этот процесс происходит быстро, полностью обратим и обусловлен межмолекулярными взаимодействиями. На стадии низких температур физическая адсорбция является первичной стадией сорбционных процессов, в то время как при повышении температуры активируется процесс активированной адсорбции. Этот тип адсорбции определяется в основном особенностями системы газ-металл. Повышение температуры ускоряет процесс активированной адсорбции и увеличивает количество адсорбированного газа. Теплоты активированной адсорбции значительно превосходят теплоты физической адсорбции и приближаются к величинам теплоты химических реакций [22].

*Диффузия.* Необходимой предварительной стадией диффузии водорода в металлах является активированная адсорбция. Водород диффундирует сквозь металлы в атомарном состоянии. Для количественной характеристики процессов

диффузии обычно используют экспоненциальную форму выражения коэффициента диффузии,  $D$  ( $\text{м}^2/\text{с}$ ):

$$D = D_0 \cdot e^{-E_D/RT}, \quad (1.3)$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$E_D$  – энергия активации процесса диффузии, Дж/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К);

$T$  – температура, К.

однако численные значения предэкспоненциального множителя и энергии активации, полученные экспериментально различными исследователями, не всегда совпадают, что в значительной мере объясняется различиями в используемых методах экспериментирования. В ряде случаев исследуемый процесс не являлся чисто диффузионным, а представлял собой совокупность процессов диффузии и растворения водорода в металлах [22].

*Растворение.* Все металлы обладают способностью растворять водород. Процесс поглощения водорода и его удерживания в объеме начинается с предварительной диссоциации водорода на поверхности. При низких давлениях растворимость водорода подчиняется закону Сивертса

$$S = k \cdot \sqrt{p}, \quad (1.4)$$

где  $S$  – растворимость, моль/ $\text{м}^3$ ;

$k$  – константа Сивертса, моль/( $\text{м}^3 \cdot \text{Па}^{0.5}$ );

$p$  – давление газа, Па;

Строгое следование закону квадратного корня является доказательством атомарного процесса растворения. Однако в некоторых случаях растворимость имеет более сложный характер. [22]

*Химическое взаимодействие.* Гидриды элементов групп IA и IIA представляют собой истинные химические соединения с преобладающей ионной связью. Гидриды элементов групп IVB, VB, VIB представляют собой химические

соединения с ковалентной связью. С элементами групп IIIA, IVA, VA водород образует псевдогидриды неопределённого состава.

Все рассмотренные выше виды взаимодействия представляют стадии одного процесса. Физико-химическая природа всех видов взаимодействия имеет одну общую основу, но в конкретных системах каждый из рассмотренных процессов может иметь либо незначительное, либо наоборот, преимущественное или даже исключительное развитие. [22]

### 1.2.1. Теоретические основы процесса диффузии

Диффузию атомов через твёрдое тело можно описать уравнениями Фика. Первое уравнение связывает диффузионный поток  $j$  (число атомов, пересекающих единицу площади в секунду) с градиентом концентрации  $c$  (число атомов в единице объёма) через уравнение

$$j = -D\nabla c \quad (1.5)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии (тензор второго ранга);

$c$  – объёмная концентрация диффундирующих частиц.

Величину  $D$  обозначают как тензор коэффициента диффузии или как тензор диффузии [23]. Уравнение (1.5) подразумевает, что  $D$  меняется в зависимости от направления. В общем, поток диффузии и градиент концентрации не всегда антипараллельны. Они антипараллельны для изотропной среды.

Для анизотропных сред и некубических кристаллических тел  $D$  является симметричным тензором второго ранга [24]. Каждый симметричный тензор второго ранга можно привести к диагональному виду. Диффузионный поток антипараллелен градиенту концентрации только при диффузии вдоль ортогональных главных направлений. Другими словами, градиент концентрации направлен в пространстве трёх измерений.

В одномерной системе с распределением концентрации вещества в зависимости от направления  $x$ , скорость изменения концентрации вещества в данной точке, обусловлена диффузией, и определяется вторым законом Фика

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.6)$$

где  $t$  – время.

С математической точки зрения (1.6) представляет собой линейное уравнение в частных производных второго порядка. Для частных решений этого уравнения необходимы начальные и граничные условия. Эти решения позволяют определять  $D$  на основе измерений распределения концентрации в зависимости от положения и времени. Диффузия в материалах характеризуется несколькими коэффициентами диффузии. В первую очередь при диффузии вещества в металлах и сплавах рассматриваются межузельная и межзёрная диффузия.

#### 1.2.1.1. Межузельная диффузия

Диффузия в кристаллических твёрдых телах происходит путём серии скачков отдельных атомов. Из-за колебаний решётки атомы в кристалле колеблются вокруг своих положений равновесия с частотами  $\nu_0$  порядка частоты Дебая (обычно от  $10^{12}$  до  $10^{13}$  Гц). Обычно атом удерживается в определённом узле потенциальным барьером, высота которого соответствует разнице свободной энергии Гиббса между конфигурацией прыгающего атома в седловой точке и в положении его равновесия ( $G^M$ ). Диффузия термически активируется, что означает, что колебания тепловой энергии выталкивают атом через энергетический барьер между двумя соседними узлами.

С помощью статистической термодинамики Виньярд показал [25], что скорость скачка  $\omega$ , при которой происходит переход атома в пустой соседний узел, может быть записана в виде

$$\omega = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{G^M}{R \cdot T}\right) = \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{S^M}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H^M}{R \cdot T}\right), \quad (1.7)$$

где  $\omega$  – скорость скачка вакансии в матрице;

$\nu_0$  – частота колебаний ( $\approx$  частота Дебая);

$G^M$  – свободная энергия Гиббса миграции вакансий;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – температура.

В правой части (5) свободная энергия Гиббса определяется как

$$G^M = H^M - T \cdot S^M, \quad (1.8)$$

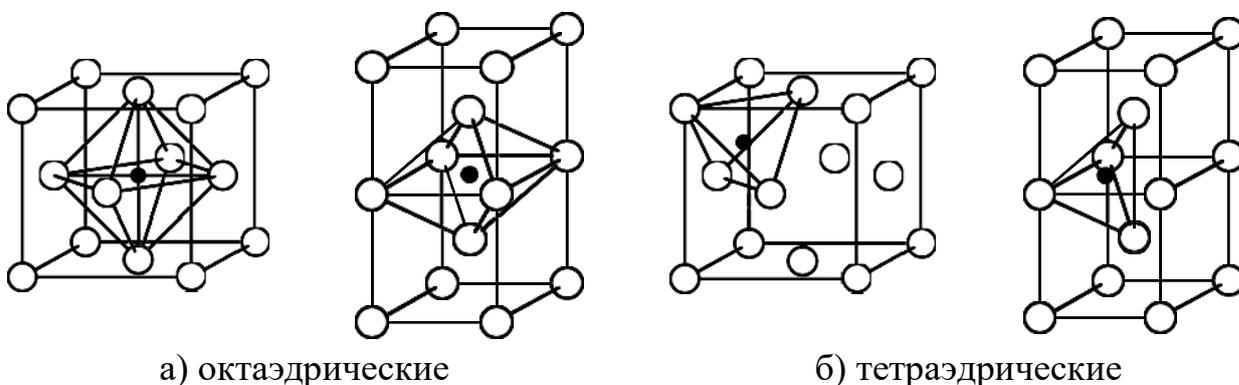
где  $H^M$  – энтальпия/энергия активации диффузии;

$S^M$  – энтропия диффузии.

Диффузионный скачок собственного атома или атома замещения произойдет только в том случае, если соседний узел решётки имеет вакансию. Различные атомные механизмы диффузии в кристаллах были идентифицированы и каталогизированы следующим образом:

*Прямой межузельный механизм.*

Атомы растворённого вещества, такие как водород, углерод, азот и кислород, которые значительно меньше атомов растворителя (решётки), обычно внедряются в межузельные позиции металла, образуя твёрдый раствор. В таких твёрдых растворах растворённые вещества обычно занимают октаэдрические или тетраэдрические позиции в решётке. Октаэдрические и тетраэдрические междоузлия в ГЦК- и ОЦК-решётках показаны на рисунке 1.1. Растворённые вещества могут диффундировать, перемещаясь из одной позиции в другую, как показано на рисунке 1.2.



Атомы решётки (светлые кружки); диффундирующие атомы (черные кружки).

Рисунок 1.1 – Междоузлия в ГЦК- (слева) и ОЦК- (справа) решётке

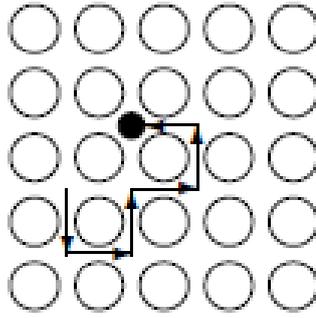


Рисунок 1.2 – Принцип прямого межузельного механизма диффузии

*Механизм вакансии.*

Собственные атомы или атомы замещения растворённого вещества мигрируют, перепрыгивая на соседнее вакантное место, как показано на рисунке 1.3. В условиях теплового равновесия атомная доля вакансий  $C_V^{eq}$  в одноатомном кристалле определяется выражением

$$C_V^{eq} = \exp\left(\frac{S^F}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H^F}{R \cdot T}\right), \quad (1.9)$$

где  $C_V^{eq}$  – мольная доля вакансий в тепловом равновесии;

$S^F$  – энтропия вакансии;

$H^F$  – энтальпия вакансии.

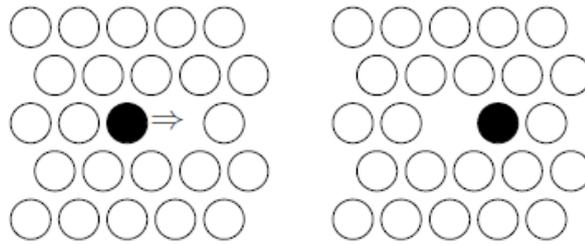


Рисунок 1.3 – Вакансионный механизм диффузии

Типичные значения  $C_V^{eq}$  вблизи температуры плавления металлических элементов лежат в пределах от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  мольных долей [26].

*Механизм дивакансии.*

Диффузия собственных атомов или атомов замещения растворённого вещества также может происходить через связанные пары вакансий (обозначаемые как дивакансии или пары вакансий), как показано на рисунке 1.4. При тепловом

равновесии дивакансии в элементарном кристалле образуются из моновакансий по реакции



где  $V$  – вакансия.

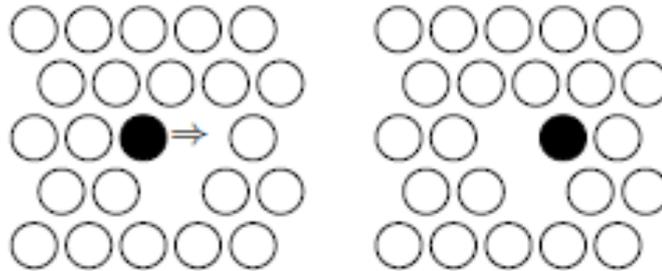


Рисунок 1.4 – Дивакансионный механизм диффузии

Вследствие закона действия масс для мольных долей  $C_V$  и  $C_{2V}$  моно- и дивакансии имеют следующую закономерность

$$C_{2V}^{eq} = K \cdot (C_V^{eq})^2, \quad (1.11)$$

где  $C_{2V}^{eq}$  – мольная доля дивакансий в тепловом равновесии;

$K$  – коэффициент, который содержит свободную энергию связи Гиббса пары вакансий.

При равновесных условиях с повышением температуры увеличивается занятость моновакансий, что делает концентрацию дивакансий  $C_{2V}^{eq}$  более значительной при высоких температурах. Дивакансии в ГЦК-металлах имеют большую подвижность по сравнению с моновакансиями [26]. Поэтому диффузия в ГЦК-металлах часто включает вклад от дивакансий наряду с вакансионным механизмом. Тем не менее, вакансионный механизм остаётся преобладающим при температурах ниже  $2/3$  температуры плавления [27].

#### *Непрямой межузельный механизм.*

В данном случае межузельные атомы – дополнительные атомы, находящиеся между узлами решётки – служат в качестве проводников диффузии. Как показано на рисунке 1.5, межузельный атом занимает место атома в позиции замещения, который затем перемещает соседний атом решётки. За диффузию в серебряной

подрешётке галогенидов серебра ответственны собственные межузельные структуры. В кремнии, основном материале микроэлектронных устройств, доминирует межузельный механизм и играет важную роль в диффузии некоторых атомов растворённых веществ, включая важные легирующие элементы [28]. Ромбовидная решётка (координационное число 4) обеспечивает достаточно места для межузельных частиц.

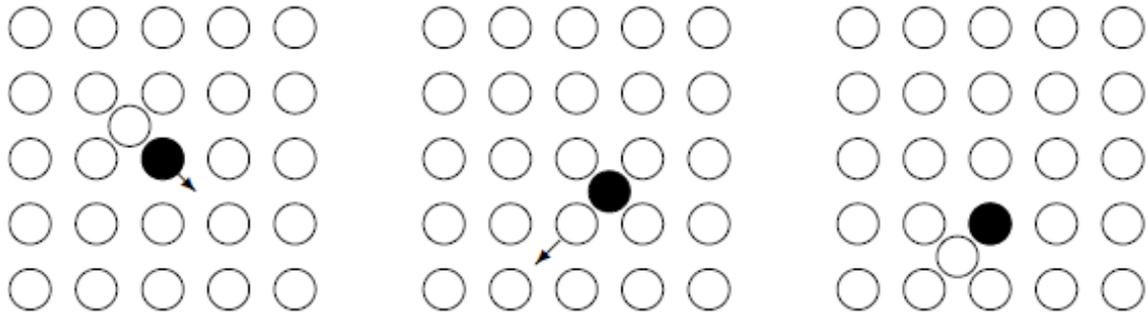


Рисунок 1.5 – Непрямой межузельный механизм

В плотноупакованных металлах вклад этого механизма в диффузию является незначительным. Для того чтобы механизм работал в металлах, требуется достаточно высокая энтальпия образования по сравнению с вакансиями [26]. Поэтому концентрация последних полностью доминирует в условиях равновесия. Однако не прямой межузельный механизм важен для радиационно-индуцированной диффузии, поскольку тогда собственные межузельные структуры и вакансии создаются в равном количестве при облучении кристалла заряженными частицами.

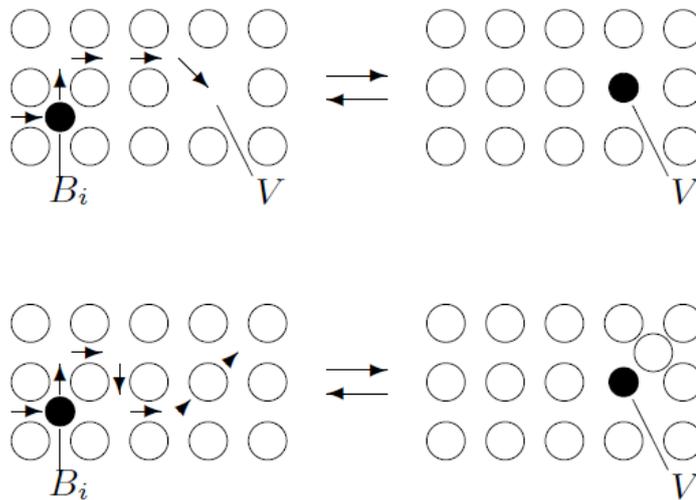
#### *Межузельно-заместительный механизм обмена.*

Некоторые атомы растворённого вещества ( $B$ ) могут растворяться в межузлиях ( $B_i$ ) и местах замещения ( $B_s$ ) кристалла растворителя ( $A$ ) и диффундировать по механизму межузельного обмена (рисунок 1.6). Для некоторых из этих так называемых «гибридных растворов» коэффициент диффузии  $B_i$  намного выше, чем коэффициент диффузии  $B_s$ , тогда как для растворимости верно обратное. В таких условиях внедрение атомов  $B$  может происходить путём быстрой диффузии  $B_i$  и последующего перехода к  $B_s$ . Можно выделить два типа межузельно-заместительных механизмов обмена:

Если переход предполагает наличие вакансий (V) согласно



механизм обозначают как диссоциативный механизм (иногда также: механизм Франка-Тернбулла или механизм Лонгини).



Верхняя схема: диссоциативный механизм; нижняя схема: механизм выталкивания.

Рисунок 1.6 – Схемы межузельно-заместительных механизмов диффузии атомов

Если переход включает в себя собственные междоузлия ( $A_i$ ) в соответствии с



механизм обозначается как механизм выброса. Для описания диффузионных процессов, в которых участвуют реакции межузельного-замещения, уравнения Фика необходимо дополнить реакционными членами. Поскольку в реакции участвуют три вида механизмов, упомянутых выше, получаются системы трёх связанных уравнений реакции диффузии. Решения этих уравнений – за исключением нескольких частных случаев – могут быть получены только численными методами [28, 29].

#### 1.2.1.2. Межзёрная диффузия в металлах

Диффузия по границам зёрен играет важную роль во многих процессах, происходящих в конструкционных материалах как при повышенных температурах, так и при температурах окружающей среды. Тот факт, что границы зёрен

обеспечивают пути высокой диффузии («короткого замыкания») в металлах, известен уже несколько десятилетий. Первые признаки повышенной подвижности атомов на границе зерна (ГЗ) были получены еще в 1920–1930-х годах, например, на основе зависимости скорости ползучести и спекания от размера зёрен в поликристаллических материалах. Однако первое прямое доказательство диффузии ГЗ было получено в начале 1950-х годов с помощью автордиографии [30]: дополнительное затемнение автордиографических изображений вдоль ГЗ указывало на то, что атомы радиотрассера проникают в ГЗ гораздо быстрее, чем в регулярную решётку [31]. За этими наблюдениями сразу же последовали два важных события: появление ныне классической модели зёрно-границной диффузии Фишера [32], с одной стороны, и широкое использование методов исследования зёрен материалов с помощью радиотрассеров, с другой стороны.

Большинство математических трактовок диффузии ГЗ основано на модели Фишера [32], описывающей диффузию вдоль одной ГЗ. В модели Фишера ГЗ представляется как однородная и изотропная пластина с высокой диффузией, погруженная в изотропный кристалл с низкой диффузией, перпендикулярный её поверхности (рисунок 1.7). Таким образом, ГЗ описывается двумя физическими параметрами: шириной ГЗ  $\delta$  и коэффициентом диффузии ГЗ  $D_b$ , таким образом, что  $D_b \gg D$ , где  $D$  – коэффициент объёмной диффузии. В типичном диффузионном эксперименте атомы диффундируют с поверхности в образец двумя путями: непосредственно в зерна и, что значительно быстрее, вдоль ГЗ. В свою очередь, атомы, диффундирующие вдоль ГЗ, в конечном итоге покидают её и продолжают диффундировать в прилегающие к ГЗ области материала, создавая тем самым объёмное диффузионное поле вокруг ГЗ.

Математически процесс диффузии описывается двумя связанными уравнениями

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right), \text{ где } |x| > \delta/2 \quad (1.14)$$

$$\frac{\partial c_b}{\partial t} = D_b \cdot \frac{\partial^2 c_b}{\partial y^2} + \frac{2D}{\delta} \cdot \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right), \text{ где } x = \delta/2 \quad (1.15)$$

где  $c(x, y, t)$  – объёмная концентрация диффундирующих атомов;

$c_b(y, t)$  – их концентрация в ГЗ;

$t$  – время диффузии;

$D$  – коэффициент объёмной диффузии;

$D_b$  – коэффициент зернограничной диффузии;

$\delta$  – ширина границы зерна.



Рисунок 1.7 – Схематическая геометрия модели Фишера зернограничной диффузии

Эти уравнения представляют диффузию в объёме и вдоль ГЗ соответственно. Второе слагаемое в правой части (16) учитывает утечку диффундирующих атомов из ГЗ в объём.

Общий профиль проникновения обычно состоит из двух частей, как схематически показано на рисунке 1.8:

– Приповерхностная область, вызванная прямой объёмной диффузией с поверхности. Концентрация в этой области подчиняется функции Гаусса или функции ошибок, в зависимости от состояния поверхности. При точном измерении эту часть можно использовать для определения коэффициента объёмной диффузии.

– Проникающий вглубь хвост, обусловленный одновременной диффузией ГЗ и объёмной диффузией от ГЗ к соседним зернам. Именно этот хвост должен стать прямой линией при построении графика зависимости  $\log c$  от  $y^{6/5}$ . Наклон этой

линии используется для определения коэффициента диффузии ГЗ. Следует отметить, что степень  $n = 6/5$  не имеет физического смысла и не может быть получена аналитически. Она просто обеспечивает хорошую численную аппроксимацию точного профиля в удобном диапазоне концентраций и поэтому широко используется для анализа экспериментальных профилей.

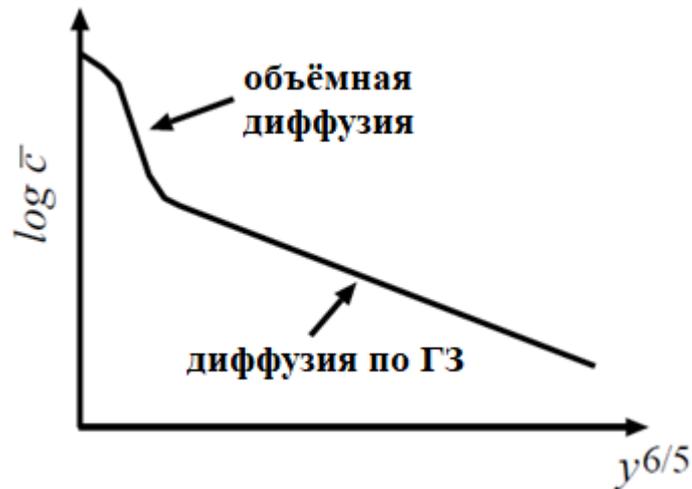


Рисунок 1.8 – Форма типичного профиля проникновения зернограничной диффузии

Харрисон [33] предложил первую и до сих пор наиболее широко используемую классификацию кинетики диффузии в поликристалле с параллельными ГЗ. Его классификация вводит три режима, названных типом А, типом В и типом С.

В макроскопическом масштабе поликристалл подчиняется закону Фика с эффективным коэффициентом диффузии  $D_{eff}$ . Последний представляет собой среднее значение  $D$  и  $D_b$ , взвешенное по соотношению числа атомных позиций в зёрнах и ГЗ (формула Харта) [34]

$$D_{eff} = fD_b + (1 - f)D, \quad (1.16)$$

где  $D_{eff}$  – эффективный коэффициент диффузии в поликристаллическом материале;

$f$  – объёмная доля ГЗ в поликристалле, определяемая по формуле

$$f = q\delta/d, \quad (1.17)$$

где  $q$  – численный коэффициент, зависящий от формы зерна ( $q = 1$  для параллельных ГЗ);

$d$  – расстояние между границами зёрен в поликристаллическом материале.

Таким образом, экспериментальный профиль проникновения должен следовать распределению Гаусса или функции ошибки (в зависимости от состояния поверхности) с коэффициентом диффузии  $D_{\text{eff}}$ . Поскольку  $D_b \gg D$ , то  $D_{\text{eff}}$  обычно больше, чем  $D$ , что объясняет, почему коэффициенты диффузии, измеренные на поликристаллах, обычно выше истинного значения  $D$ . Если размер зерна достаточно велик, то  $f \rightarrow 0$  и  $D_{\text{eff}}$  приближается к  $D$ . В другом крайнем случае, когда  $d$  очень мало, в  $D_{\text{eff}}$  доминирует первый член и  $D_{\text{eff}} \approx q\delta D_b/d$ . Тогда, зная размер зерна и измерив  $D_{\text{eff}}$ , мы можем определить произведение  $\delta D_b$ .

### 1.2.1.3. Диффузия в жидкостях

Диффузия в кристаллах происходит путём очень редких больших скачков от одного узла решётки к соседнему узлу. Другая крайность – разреженный газ, в котором все молекулы свободно летают между частыми двойными столкновениями. Согласно кинетической теории газов в формулировке Чепмена-Энскога [35], коэффициент диффузии определяется длиной свободного пробега  $\lambda$  и частотой столкновений  $\nu$  или средней скоростью  $\bar{v}$  согласно формуле

$$D = \frac{1}{3} \nu \lambda^2 = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda, \quad (1.18)$$

где  $\nu$  – частота колебаний;

$\lambda$  – длина свободного пробега

$\bar{v}$  – средняя скорость.

В воздухе при стандартных температуре и давлении ( $\bar{v}$  = скорость звука,  $\lambda = 300$  диаметров молекул) из уравнения (1.18) получается, что  $D \cong 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с для средней молекулы.

Свойства жидкостей занимают промежуточное положение между свойствами кристаллических твердых тел и газов. Жидкости почти так же плотны, как твердые

тела, и демонстрируют ярко выраженный ближний порядок. Диффузия в жидкостях [36] происходит значительно быстрее, чем в твердых телах, благодаря их более открытой структуре. Типичное значение коэффициента диффузии при температуре плавления составляет  $10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. В отличие от твёрдых тел, температурная зависимость  $D$  слабая. Ранние экспериментальные данные о том, что скорость диффузии в жидкостях может соответствовать экспоненциальной зависимости от  $1/T$  в коротких интервалах температур и компактной структуре жидкостей, привели к отождествлению этого механизма с механизмом диффузии вакансий в твёрдых телах. Однако в настоящее время различные экспериментальные методы [36], в том числе нейтронные и рентгеновские методы, мёссбауэровская спектроскопия и ядерный магнитный резонанс, а также молекулярно-динамические расчёты [37] свидетельствуют о том, что в простых жидкостях не происходит скачков размеров постоянных решетки. Диффузия скорее протекает непрерывно, посредством частых небольших движений. Атомы создают своё макроскопическое смещение в результате очень большого количества столкновений за время  $10^{-12}$  с, а длина свободного пробега при диффузии как минимум на порядок меньше расстояния между атомами. Более того, зависимость диффузии в жидкостях от давления гораздо меньше, чем предсказывается для вакансионного механизма [35, 38]. По-видимому, механизм транспорта в простых жидкостях, таких как металлические и ван-дер-ваальсовы жидкости, гораздо более подобен газам, чем твердым веществам.

#### 1.2.1.4. Закономерности диффузии некоторых элементов

Углерод, азот и кислород часто образуют с металлами твёрдые растворы. Типы межузельной диффузии в ГЦК- и ОЦК-решётках показаны на рисунке 1.1. Коэффициенты диффузии по прямому межузельному механизму намного больше, чем коэффициенты диффузии для других механизмов. Примеры показаны на рисунке 1.9, где диффузия С, N и O в ниобии представлена вместе с самодиффузией ниобия. Соответствующие энтальпии активации и предэкспоненциальные коэффициенты собраны в таблице 1.1 [39].

Таблица 1.1 – Параметры скорости диффузии некоторых растворённых веществ в ниобии [39]

Диффундирующее вещество	C	N	O	Nb
$E_a$ [кДж/моль]	142	161	107	395
$D_0$ [м <sup>2</sup> /с]	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$

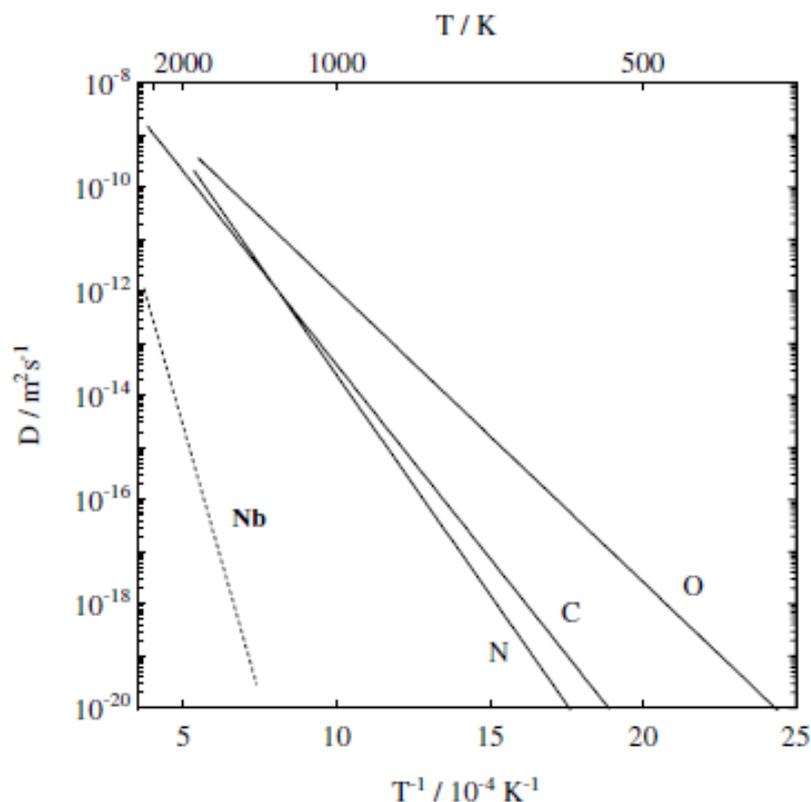


Рисунок 1.9 – Значения коэффициентов диффузии C, N, O и Nb в ниобии

Величина энергии активации диффузии мала, в результате чего коэффициенты диффузии межзельной диффузии на много порядков превышают коэффициенты самодиффузии атомов решётки. Межзельная диффузия вблизи температуры плавления растворителя может быть такой же высокой, как и в жидкостях.

Для межзельных растворённых веществ, которые мигрируют по прямому межзельному механизму коэффициент диффузии можно записать как

$$D = g \cdot a^2 \cdot v_0 \cdot \exp\left(\frac{S^M}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H^M}{R \cdot T}\right), \quad (1.19)$$

где  $a$  – параметр кубической решётки;

$g$  – геометрический фактор, который зависит от геометрии решётки и типа межузлий (октаэдрических или тетраэдрических), занимаемых растворённым веществом.

Для октаэдрических узлов (рисунок 1.1)  $g = 1$  для ГЦК-решётки и  $g = 1/6$  для ОЦК-решётки. Для межузельных диффузоров параметры Аррениуса (1.20) имеют следующий смысл:

Водород образует твердые растворы с большинством металлических элементов. Некоторые металлы, такие как переходные металлы группы IV, переходные металлы группы V и палладий, имеют отрицательную энтальпию растворения и высокую растворимость водорода, образуя гидриды при более высоких концентрациях водорода. В то время как другие металлы, например, металлы VI и VII групп, а также железо, имеют положительную энтальпию растворения и относительно низкую растворимость водорода.

С научной точки зрения диффузия водорода существенно отличается от диффузии других растворённых веществ. На рисунке 1.10 представлена диаграмма Аррениуса для диффузии водорода и его изотопов дейтерия и трития в ОЦК-переходном металле ниобии [39]. Рисунок 1.10 иллюстрирует некоторые характерные особенности диффузии водорода.

Используя данные рисунка 1.10, можно выделить некоторые характерные особенности диффузии водорода:

– Диффузия водорода и его изотопов происходит чрезвычайно быстро: как видно из сравнения рисунков 1.9 и 1.10. Из рисунка 1.10 получаем  $D_H = 8 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$  при температуре 300 °С.

– Водород имеет три изотопа (H, D, T): эти изотопы значительно различаются по изотопным массам, что даёт возможность наблюдать большие изотопные эффекты. На рисунке 1.10 показано, что протий (H) диффундирует быстрее, чем дейтерий (D), а дейтерий диффундирует быстрее, чем тритий (T). При этом энергии активации диффузии изотопов водорода различны и подчиняются неравенствам

$$\Delta H_H < \Delta H_D < \Delta H_T \quad (1.20)$$

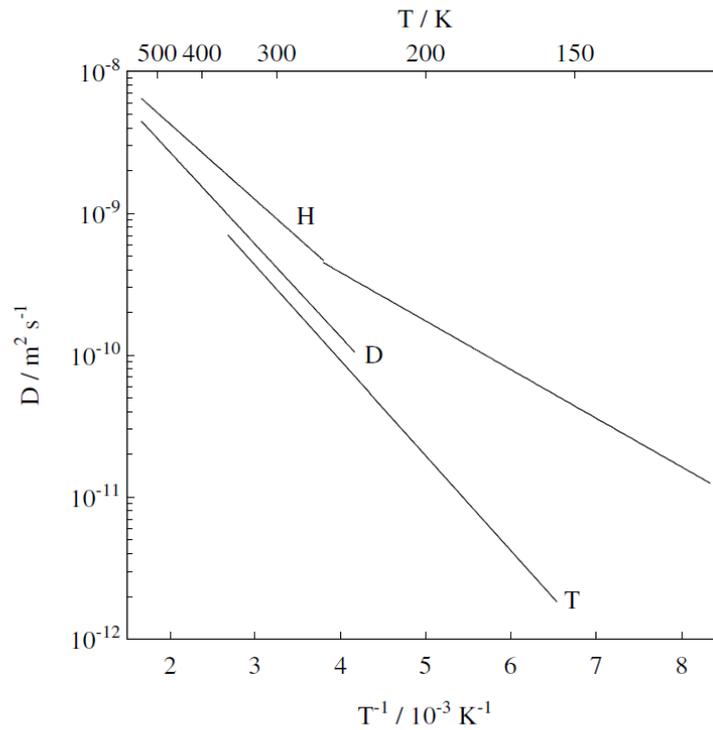


Рисунок 1.10 – Диффузия изотопов водорода H, D и T в ниобии

В классическом виде энтальпия/энергия активации диффузии определяется исключительно химией системы, а не массой изотопа. Последний входит в коэффициент диффузии только через массовую зависимость частоты колебаний. Если многочастичные и квантовые эффекты пренебрежимо малы, частота попыток  $\nu_0$  связана с массой диффундирующего вещества  $m$  соотношением

$$\nu_0 \propto \frac{1}{\sqrt{m}} \quad (1.21)$$

Это показывает, что (1.20) представляет собой неклассический эффект. Подобные неклассические эффекты наблюдались при диффузии водорода в металлах ванадии и тантале [26]. Используя уравнения (1.19) и (1.21), получаем, что соотношение коэффициентов диффузии для изотопов водорода подчиняется следующему уравнению

$$\frac{D_i}{D_{i+1}} = \frac{\sqrt{m_{i+1}}}{\sqrt{m_i}}, \quad (1.22)$$

где  $i$  – номер изотопа водорода, 1 – H, 2 – D, 3 – T.

– Водород – самый лёгкий атом. Как следствие, могут наблюдаться квантовые эффекты при диффузии, которые трудно обнаружить для более тяжёлых диффундирующих веществ. Отклонение коэффициента диффузии водорода от закона Аррениуса ниже комнатной температуры (рисунок 1.10) объясняют некогерентным туннелированием [40].

– Положительные мюоны можно рассматривать в нескольких отношениях как лёгкие изотопы водорода [41]. Масса мюона в девять раз меньше массы протона. Как и ядра водорода, мюоны можно считать очень тяжёлыми по сравнению с электронами, но, тем не менее, лёгкими по сравнению с большинством атомов металлов. Предпочтительной темой изучения положительных мюонов в металлах является квантовая диффузия [42].

Очень быстрая диффузия и высокая растворимость водорода влияют на выбор экспериментальных методов для исследований его диффузии. Для этих исследований применяются различные подходы, включая методы концентрационного профиля, методы проникновения на основе первого закона Фика, методы абсорбции и десорбции, электрохимические методы, а также методы релаксации, такие как эффект Горского, магнитное последствие и др. Также для исследований диффузии водорода используются методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и квазиупругого рассеяния нейтронов (QENS), за счет гиромагнитного отношения протона и значительного сечению некогерентного рассеяния нейтронов [40].

### 1.2.2. Механизм диффузии водорода

Обзор различных механизмов диффузии атомов внедрения представлен в работе [43]. При самых низких температурах атомы внедрения должны быть делокализованными и образовывать зонные состояния, если они не захвачены дефектами решётки. С небольшим повышением температуры внедрённые примеси локализуются в определённых междоузлиях (или рядом с ними). В этом случае элементарным шагом диффузионного процесса становится термически активированный переход атома из одного междоузлия в другое. Перемещение

частицы может происходить либо через туннелирование, либо путём преодоления потенциального барьера за счёт получения дополнительной энергии. При более высоких температурах межузельные атомы будут в основном находиться в состояниях, превышающих энергетические барьеры. Чётких границ между различными режимами диффузии провести нельзя.

Диффузия водорода отличается от диффузии других атомов внедрения двумя ключевыми особенностями: во-первых, исключительно низкой энергией активации, а во-вторых, квантовым характером диффузии, который сохраняется в широком температурном диапазоне, включая комнатную температуру. В сплавах главная особенность диффузии заключается в том, что однотипные междоузлия обладают различной конфигурацией окружающих атомов, что приводит к разной энергии атомов внедрения в междоузлиях и различной энергии активации диффузии от одного узла к другому [44].

Диффузию трития в материале можно условно разделить на три этапа: проникновение трития через приповерхностный слой (зависит от состояния поверхности), классическую диффузию и диффузию по межзёренным границам. В различных системах может доминировать один из этих механизмов или их комбинация.

Профили распределения трития по глубине, показанные на рисунке 1.11, были получены [45] для нержавеющей стали типа 304 и 316, экспонированных в водороде, содержащем тритий. На профиле могут быть выделены три различные области. Область 1 показывает содержание трития в приповерхностном слое толщиной несколько микрометров. Концентрация трития в этой области может быть более чем на два порядка больше, чем в глубине [45, 46]. Область 2 характеризует классическую диффузию атомарного водорода в кристаллическую решётку металлов. Распределение трития в области 3, находящейся в глубине, демонстрирует результат диффузии по межзёренным границам и имеет форму прямой. При высоких температурах скорость диффузии по межзёренным границам превышает скорость объёмной диффузии [47].

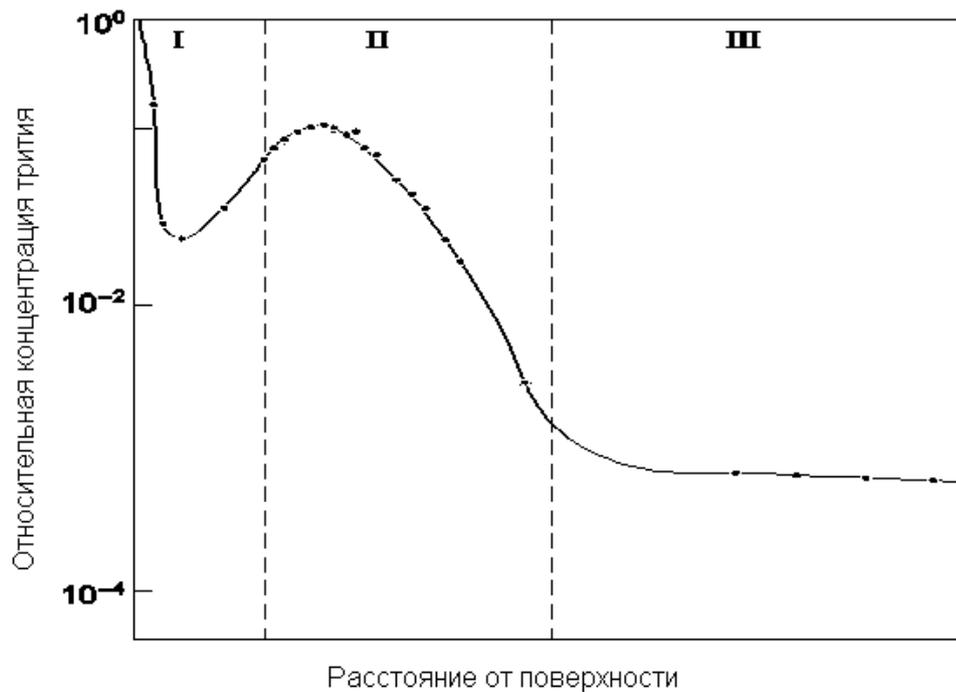


Рисунок 1.11 – Профиль распределения трития по глубине для образца нержавеющей стали, экспонированного в водороде, содержащем тритий [45]

Менее сложный, но похожий профиль представлен в других работах [46, 48]. Данные по проникновению трития в металлы при окружающей температуре и в приповерхностный слой, который больше всего насыщен тритием, представленные в различных публикациях [45, 48-50], по всей видимости, характеризуют его диффузию через границу зёрен. Диффузией через границу зёрен можно объяснить также хорошо известный эффект прироста трития при очистке поверхности [51, 52].

### 1.2.3. Определение коэффициента диффузии

В работах [43, 44] представлен обзор экспериментальных методов для определения коэффициентов диффузии. Эти методы подразделяются на те, которые исследуют диффузию водорода в неравновесных и равновесных условиях. К методам изучения диффузии в неравновесных условиях относятся:

- методы проникновения, основанные на измерении коэффициента химической диффузии (например, пропускание водорода через металлическую мембрану и определение его потока; эти методы позволяют проводить

исследования в широком температурном диапазоне, хотя возможно образование гидридных фаз) [53];

- электрохимические методы (определение времени релаксации электродвижущей силы в жидкостном элементе для расчёта коэффициента диффузии водорода в электроде);

- эффект Горского и Снука (процесс проникновения водорода в материал сопровождается возникновением напряжений, вызванных расширением решётки из-за атомов водорода).

Существуют также три метода для определения коэффициентов диффузии в равновесных условиях: ядерный магнитный резонанс, квазиупругое рассеяние нейтронов и эффект Мёссбауэра.

В работах [44, 45] представлен обзор данных по математическому моделированию расчётов коэффициентов диффузии водорода в металлах и сплавах. Все описанные математические модели отличаются сложностью расчётов, применимостью в частных случаях, а также необходимостью использовать в расчётах параметры, для определения которых необходим сложный комплекс исследований (например, измерение частоты колебаний внедренных атомов). В работах [54, 55] приведен обзор результатов измерений и расчётов коэффициентов диффузий для большинства чистых металлов и некоторых сплавов. Опубликованные характеристики не отличаются достаточной систематичностью и взаимосогласованностью. В работе [55] приведены данные различных исследователей по определению температурных зависимостей коэффициентов диффузии и констант Сивертса, но почти все данные лежат в высокотемпературном интервале.

#### 1.2.4. Форма нахождения трития в металлах и сплавах

Количество и распределение сорбированного трития в металлах зависит от составов металлов, микроструктуры [56], обработки перед экспозицией и условий экспозиции в тритии [48, 57, 58]. Было обнаружено, что количество трития, сорбированного нержавеющей сталью после экспонирования в тритийсодержащем

водороде при комнатной температуре, пропорционально продолжительности экспозиции. После примерно 30 дней быстрого протекания процесса, увеличение общего количества сорбированного трития начинает замедляться. Количество сорбированного трития увеличивается почти линейно с увеличением давления газа. Было отмечено, что слой, наиболее насыщенный тритием, находится около поверхности, экспонированной в тритии. Концентрация трития резко уменьшается от поверхности к глубине стали [46, 48, 51, 57-63].

Для металлов с низкой проницаемостью, таких как Cu, Al, Au, Be, Mo, W и др. при комнатной температуре наблюдалось более быстрое проникновение трития, чем это можно ожидать на основании классической теории диффузии водорода в металлы. Эти металлы имеют проницаемость при температуре около 300 К на несколько порядков выше, чем проницаемость, ожидаемая из экстраполяции результатов высокотемпературных экспериментов [49].

Количество трития, сорбированного металлами, зависит от химической формы трития, состояния поверхности металлов, предыстории металла до экспозиции в тритии и других параметров. Интенсивность сорбции для молекулярного водорода находится в интервале 2-3 порядков величины, тогда как интенсивность сорбции для тритированной воды находится в диапазоне пятого порядка [61]. Было найдено, что тритий находится в трёх или более сорбционных формах на поверхности нержавеющей стали и меди, экспонированных в тритии [48]. Однако выделение трития из этих металлов в основном происходит в форме НТО [46, 48, 50-52, 57, 59, 61, 64]. Исследование термической десорбции для большинства металлических поверхностей, подвергнутых взаимодействию с тритием, демонстрирует, что при десорбции в основном выделяется НТО, если поверхности были предварительно или после экспозиции в тритии подвергнуты воздействию воздуха [50, 57]. Это также справедливо для десорбции трития, проведенной в инертном газе с крайне низким содержанием кислорода и водяных паров. Наблюдалось, что отношение НТО:НТ примерно равно 5:1 для десорбции в азоте или гелии в присутствии водорода. Было отмечено, что отношение НТО:НТ примерно равно 50:1 для десорбции в воздухе [50, 51].

Превращение НТ в НТО происходит на поверхности металлов при температуре примерно 470 К в воздушной атмосфере [50, 65]. Даже добавление 1 ppm кислорода к 99,9999% гелию было достаточно для окисления 60% НТ, проникающего через сталь SS316 при температуре 620-820 К. Кислород в количестве 1000 ppm и больше, как правило, даёт выход НТО, превышающий 98% [50]. Металлы также катализируют реакцию изотопного обмена трития между тритием на поверхности металла и в газовой фазе. Было найдено, что скорость реакции изотопного обмена трития между водой в газовой фазе и металлической поверхностью почти не зависит от температуры в диапазоне от 280 К до 550 К [66].

### 1.3. Измерение распределения трития

До настоящего времени ряд методов измерения трития в металлах был весьма ограничен. Эти методы включают неразрушающие, такие как наблюдение поверхностной активности [67], рентгеновскую спектроскопию, индуцированную  $\beta$ -излучением трития [68], а также разрушающие методы, основанные на растворении металлов в кислотах [46, 57, 64, 69]. Неразрушающие методы позволяют анализировать только поверхность, тогда как разрушающие методы дают возможность изучить распределение трития внутри образца, но требуют значительных усилий и приводят к образованию смеси радиоактивных и химически опасных отходов.

#### 1.3.1. Спектроскопия тормозного излучения

Взаимодействие  $\beta$ -частиц с атомами материала, содержащего тритий, приводит к появлению непрерывных спектров энергии тормозного излучения, максимальная энергия которых не превышает энергию самих  $\beta$ -частиц. Тормозное излучение обладает значительно большей проникающей способностью по сравнению с  $\beta$ -частицами. Например, длина поглощения  $\gamma$ -кванта тормозного излучения превышает 70 микрометров, тогда как пробег электронов трития в нержавеющей стали примерно в 300 раз короче. Интенсивность и форма спектра тормозного излучения, генерируемого тритием в металлах, зависят от химического

состава металла, а также от количества и распределения трития в нем. В частности, форма спектра, по существу, отражает распределение трития по глубине. Проведя сопоставление измеренного спектра с профилем распределения трития, полученным другими методами, авторы [70] показали возможность оценки распределения трития в образцах по спектроскопии тормозного излучения. Этот метод позволяет оценить распределение трития по глубине с крайне малой величиной шага, однако его применение для точной оценки профиля требует очень много времени.

### 1.3.2. Метод кислотного травления

Метод полного кислотного растворения позволяет измерять общее содержание трития в образце. Большинство трития, выделяемого в процессе растворения, остается в жидкой фазе. После полного растворения образца кислоты нейтрализуют, после чего воду выделяют из полученной жидкости. Тритий в этом водном дистилляте измеряют с помощью стандартного метода жидкостной сцинтилляции [71, 72]. Разновидностью этого метода является метод электрохимического послойного травления. Электрохимическое удаление слоёв металлов проводили в газонепроницаемой электролитической ячейке, в которой образцы металлов, насыщенных тритием, выполняли функцию анода. Все поверхности, кроме удаляемой травлением, покрывали влагозащитным слоем, который защищает их от взаимодействия с кислотой. Металл травлили в растворе 10 % масс.  $H_2SO_4$ , достигая стравливания требуемых слоёв с помощью подачи электропитания на определённое время [73].

### 1.3.3. Авторадиография

Для визуализации распределения трития в металлах обычно используют метод тритиевой авторадиографии. При этом бета-излучение трития регистрируется эмульсией фотопленок или фотопластинок. Однако этим методом трудно получить количественное распределение трития в металле из-за ряда причин, обусловленных физическими и методическими основами метода, в том

числе: разрешающей способности автордиограмм в зависимости от качества фото или ядерной эмульсии, от энергии излучения, толщины образцов, плотности контакта между образцом и эмульсией, закономерностей изменения почернения конкретной эмульсии в зависимости от интенсивности воздействующего на неё определённого по типу и энергии излучения в заданных условиях проявления, от нелинейности характеристических кривых при определении оптической плотности почернения автордиограмм, влиянием соответственного радиоактивного фона с образованием так называемой вуали и т.п. [74, 75]

В исследовании [76] предложена методика измерения концентрации трития с использованием регистрации  $\beta$ -электронов на фотопленке. Применение магнитного микроскопа позволяет визуализировать распределение трития без прямого контакта с анализируемым образцом. Профиль распределения трития был определён путём измерения его концентрации на поверхности металлов, для чего применялось механическое снятие тонкого поверхностного слоя с помощью мелкозернистой наждачной бумаги.

#### 1.3.4. Радиолюминография

Совсем недавно в качестве нового детектора для получения двумерных изображений рентгеновских лучей [77], электронов [78] и ионов [79] были предложены пластины для визуализации (IP-пластины). Эти пластины обладают рядом ключевых характеристик: широкий диапазон регистрации ( $10^5$ ), высокая чувствительность к рентгеновским лучам и электронам, пропорциональность выходного сигнала дозе излучения и высокое пространственное разрешение изображений. Определение интенсивности излучения с использованием IP-пластин основано на фотостимулированной люминесценции (ФСЛ), возникающей после их облучения. Метод оценки двумерного распределения радиоизотопов в образце на основе интенсивности ФСЛ называется радиолюминографией (РЛГ). В исследовании [80] с помощью этого метода количественно изучалось распределение трития в ванадии.

IP-пластина покрыта очень мелкими кристаллами фторобромида бария ( $BaFBr$ ), содержащими небольшое количество двухвалентного европия ( $Eu^{2+}$ ), который служит люминесцирующими центрами. При воздействии  $\beta$ -частиц трития на фосфор в пластины формируются электронные центры (F-центры) и дырочные центры ( $Eu^{2+}$  превращается в  $Eu^{3+}$ ), которые создают скрытое изображение распределения трития на поверхности образца, размещенного на IP-пластине. При освещении IP-пластины интенсивным светом определенной длины волны, например, красным светом от лазера He-Ne, электроны освобождаются из F-центров и аннигилируют с дырочными центрами ( $Eu^{3+}$ ). Это приводит к образованию ионов  $Eu^{2+}$  в возбужденном состоянии, которые быстро возвращаются в основное состояние, испуская световые кванты другой длины волны [81].

После завершения экспозиции образца IP-пластина помещается в считыватель. Здесь, под действием сфокусированного лазерного луча, в каждой точке пластины возникает фотостимулированная люминесценция. Кванты этой люминесценции через световод регистрируются фотоумножителем, который преобразует их в аналоговый электрический сигнал, который конвертируется в цифровой формат.

#### **1.4. Определение диффузионных характеристик трития в конструкционных материалах мембранным методом**

Одним из наиболее распространённых методов исследования водородопроницаемости различных материалов является мембранный метод. Основой разработанной методики для определения диффузионных характеристик изотопов водорода служит ОСТ 95 10447 [82]. В соответствии с рекомендациями стандарта, образец для испытания может быть выполнен в виде плоского диска или полый цилиндрической трубки с герметично запаянным торцом. Образец должен быть герметично приварен к диффузионной ячейке, чтобы исключить проникновение изотопов водорода во второй (измерительный) контур, кроме как через мембрану. Толщина мембраны должна быть минимальной для сокращения времени эксперимента и обеспечивать устойчивость к перепаду давления между контурами.

Эффективные коэффициенты диффузии водорода  $D_{\text{эф}}$  в исследуемых материалах определяются с использованием объеметрического или динамического методов. В объеметрическом методе, при заданной температуре эксперимента, водород подается на входную сторону образца, а на выходной стороне через определенные интервалы времени измеряется приращение давления газа  $Q_H$  (см. рисунок 1.12). Время запаздывания  $t_3$  определяется как точка пересечения касательной к прямой, характеризующей установившийся поток водорода, с временной осью.

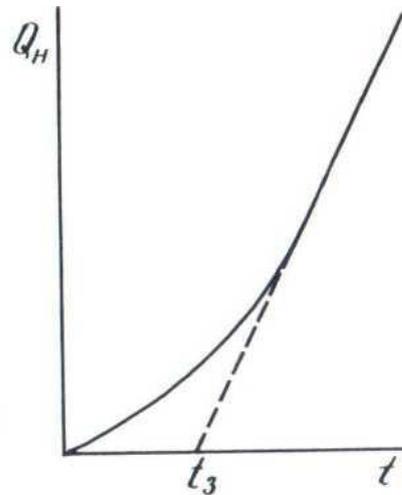


Рисунок 1.12 – Зависимость приращения давления газа от времени эксперимента

В динамическом методе измеряется кинетика потока водорода  $Q_H$  на выходной стороне образца при подаче газа на его входную сторону (см. рисунок 1.13). На основе полученной зависимости определяются  $S_1$  (дополнительная площадь к прямоугольнику) и  $S_2$  (подынтегральная площадь), которые используются в формуле для расчета эффективного коэффициента диффузии водорода.

Значение эффективных коэффициентов диффузии для объеметрического метода,  $D_{\text{эф}}^0$  ( $\text{см}^2/\text{с}$ ), рассчитывается по формуле (1.23) для плоских мембран и по формуле (1.24) для цилиндрических мембран [83]

$$D_{\text{эф}}^0 = \frac{\delta^2}{6 \cdot t_3}, \quad (1.23)$$

где  $\delta$  – толщина образца, см;

$t_3$  – время запаздывания, с.

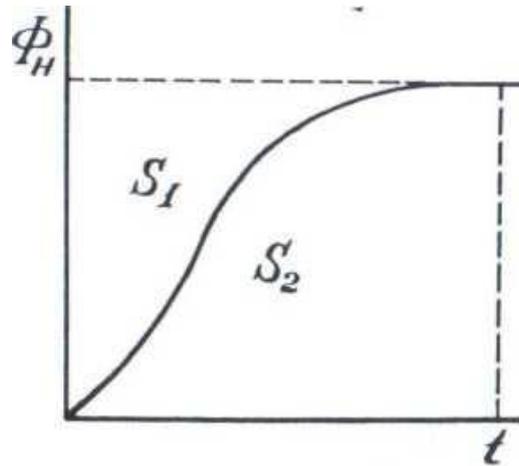


Рисунок 1.13 – Кинетическая зависимость потока водорода от времени

$$D_{\text{эф}}^0 = \frac{R_1^2 - R_2^2 + (R_1^2 + R_2^2) \cdot \text{Ln}(R_2/R_1)}{4 \cdot t_3 \cdot \text{Ln}(R_2/R_1)}, \quad (1.24)$$

где  $R_1$  – внутренний радиус цилиндрического образца, см;

$R_2$  – внешний радиус цилиндрического образца, см.

Значение эффективных коэффициентов диффузии для динамического метода,  $D_{\text{эф}}^{\text{д}}$  (см<sup>2</sup>/с), определяется по формуле (1.25) для плоских мембран и по формуле (1.26) для цилиндрических мембран [82]

$$D_{\text{эф}}^0 = \frac{\delta^2}{6 \cdot t_3} \cdot \frac{S_1 + S_2}{S_1}, \quad (1.25)$$

где  $S_1$  – дополнительная к прямоугольнику площадь, у.е.;

$S_2$  – подынтегральная площадь, у.е.;

$t_K$  – произвольное время, превышающее время стабилизации потока, с.

$$D_{\text{эф}}^{\text{д}} = \frac{R_1^2 - R_2^2 + (R_1^2 + R_2^2) \cdot \text{Ln}(R_2/R_1)}{4 \cdot t_K \cdot \text{Ln}(R_2/R_1)} \cdot \frac{S_1 + S_2}{S_1} \quad (1.26)$$

Расчёт эффективного коэффициента водородопроницаемости

Для исследуемых образцов эффективный коэффициент водородопроницаемости,  $P_{\text{эф}}$  (см<sup>3</sup>/(с·см·Па<sup>0.5</sup>)), определяется по формуле

$$P_{\text{эф}} = \frac{\Phi_H \cdot (R_2 - R_1)}{\pi \cdot (R_2 + R_1) \cdot l_3 \cdot P^{\alpha}}, \quad (1.27)$$

где  $\Phi_{\text{H}}$  – поток водорода через образец,  $\text{см}^3/\text{с}$ ;

$l_{\text{э}}$  – эффективная длина образца,  $\text{см}$ ;

$P$  – давление газообразного водорода на входной стороне,  $\text{Па}$ ;

$\alpha$  – показатель степени ( $\alpha = 0,5$ ).

Эффективную растворимость,  $S_{\text{эф}}$  ( $\text{см}^3/(\text{см}^3 \cdot \text{Па}^{0,5})$ ), определяют по формуле

$$S_{\text{эф}} = \frac{P_{\text{эф}}}{D_{\text{эф}}} \quad (1.28)$$

### 1.5. Диффузия изотопов водорода в функциональных материалах

Соль на основе фторидов лития и бериллия (FLiBe) рассматривается как теплоноситель и несущая соль для растворения топливных добавок в реакторе ЖСР. Ключевыми проблемами при использовании FLiBe являются извлечение трития из расплава, потери трития из-за образования гидридов, а также коррозия конструкционных материалов.

Поведение трития в расплавленных солях зависит от его химической формы, реакционной способности примесей, радиационного фона и состава газовой среды над расплавом.

#### 1.5.1. Методы измерения проницаемости водорода через расплавы солей

В работе [84] для определения проницаемости водорода (дейтерия) через расплав соли FLiBe предложена цилиндрически-симметричная установка, представленная на рисунке 1.14.

Внешняя оболочка диффузионного аппарата представляет собой никелевый тигель, помещенный в корпус из нержавеющей стали (316 SS). Для подачи аргона (Ar) в качестве продувочного газа используется газовый коллектор, а для ввода водорода (дейтерия) применяются тонкостенные никелевые трубки. Расплав FLiBe активно взаимодействует с конструкционными материалами, такими как нержавеющая сталь, однако никель и его сплавы проявляют высокую устойчивость к коррозии. Кроме того, никель обладает высокой проницаемостью для водорода,

примерно в 1000 раз превышающей проницаемость расплава FLiBe, что делает его подходящим материалом для облицовки и изготовления мембран.

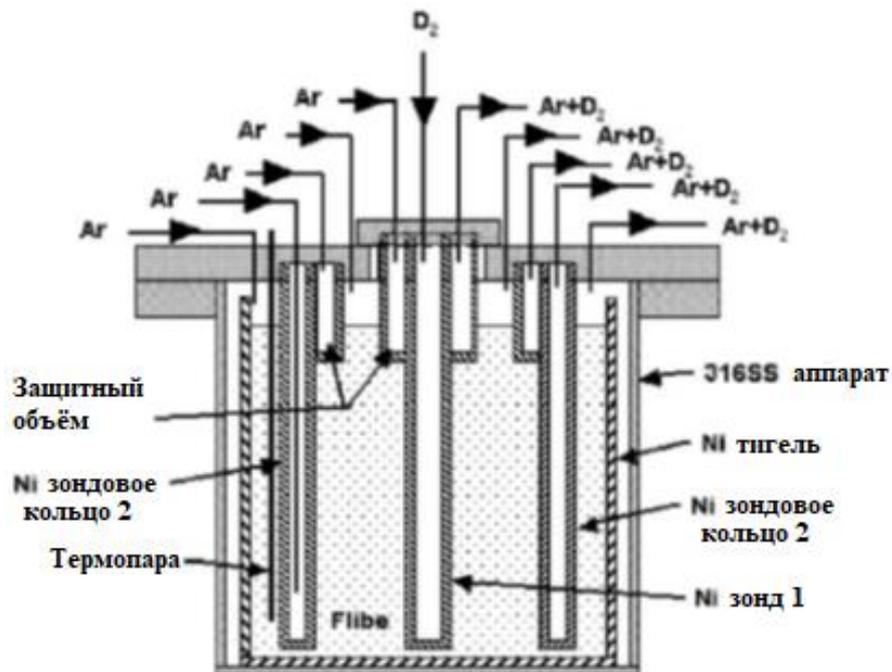


Рисунок 1.14 – Внешний вид цилиндрически-симметричного аппарата для исследования проницаемости водорода через расплав соли FLiBe

Концентрация водорода в Ar на выходе из расплава определяется масс-спектрометром. Габаритные размеры диффузионной ячейки представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Габаритные размеры ячейки для исследования диффузионных характеристик водорода в расплавах солей

Параметр	Размер, мм
Стальной резервуар	
Высота	178
Внешний диаметр	102
Толщина стенки	3
Никелевый тигель	
Высота	150
Внешний диаметр	91,4
Толщина стенки	3,2
Зонд для ввода водорода	
Высота	110
Внешний диаметр	12
Толщина стенки	0,5

В работе [85] предложена конструкция ячейки с плоской мембраной. Внешний вид ячейки представлен на рисунке 1.15.

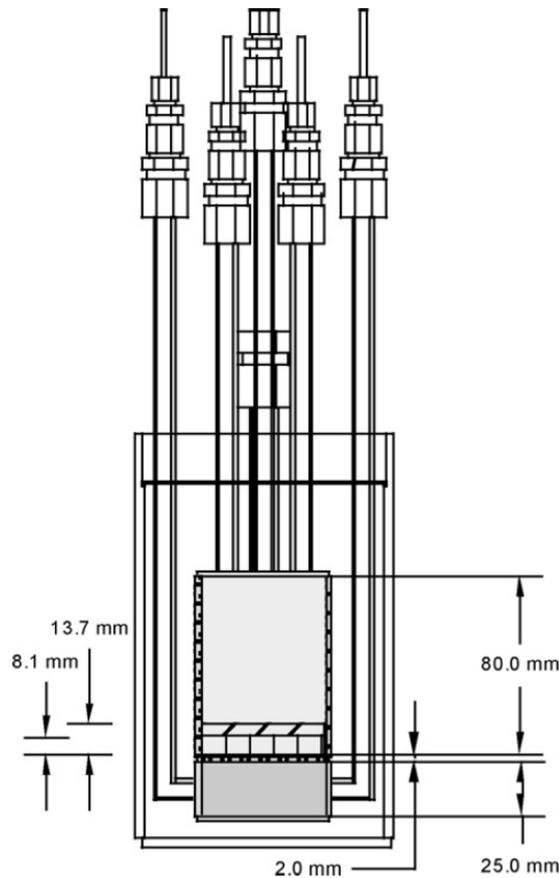


Рисунок 1.15 – Внешний вид диффузионной ячейки с плоской мембраной [85]

Диффузионная ячейка с плоской мембраной представляет собой цилиндрический аппарат, разделённый плоской мембраной из Ni200 на два объёма. Область под мембраной изготовлена из нержавеющей стали и используется для подачи смеси аргона и трития. Область над мембраной облицована никелем и используется для загрузки образца расплава соли.

Физический процесс проникновения водорода через мембрану описывается классическим уравнением диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.29)$$

Аналитическое решение уравнения (1.29) для одномерного случая может быть записано в следующем виде

$$\frac{Q(\tau) - Q(0)}{Q(\infty) - Q(0)} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-\alpha_n^2 \tau) \quad (1.30)$$

Значения первых трёх коэффициентов, получаемых при разложении уравнения (1.30) в ряд, представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Значения первых трёх коэффициентов уравнения (1.30)

n	A	$\alpha^2$
1	-2	9,87
2	2	39,48
3	-2	88,82

Безразмерный параметр  $\tau$  рассчитывается по формуле

$$\tau = \frac{Dt}{L^2} \quad (1.31)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии изотопов водорода, м<sup>2</sup>/с;

$L$  – толщина образца, м;

$t$  – время, с.

Величина  $P$  называется проницаемостью и может быть определена по формуле

$$P = \frac{jL}{\sqrt{P_{H_2}}} \quad (1.32)$$

где  $j$  – равновесный поток водорода через образец, моль/(м<sup>2</sup>·с);

$P_{H_2}$  – давление водорода, Па.

Мольный поток водорода через мембрану также можно рассчитать по формуле

$$j = \frac{DS}{L} \sqrt{P_{H_2}} \quad (1.33)$$

где  $S$  – растворимость водорода, моль/(м<sup>3</sup>·Па<sup>0,5</sup>).

В работе [86] исследовалась проницаемость водорода через двухслойную мембрану, состоящую из никеля (Ni) (толщина 2 мм) и расплава соли FLiNaK (толщина от 20 до 40 мм). Схема установки представлена на рисунке 1.16.

Значение равновесного потока водорода через двухслойную мембрану рассчитывали по формуле

$$j_{\infty} = \frac{\left[ \left( \frac{L_{Flinak}}{P_{Flinak,H_2}} + \frac{\sqrt{P_{H_2,down}} L_{Ni}}{P_{Ni,H}} \right)^2 + 4 \left( \frac{L_{Ni}}{P_{Ni,H}} \right)^2 (P_{H_2,up} - P_{H_2,down}) \right]^{0,5}}{2 \left( \frac{L_{Ni}}{P_{Ni,H}} \right)^2} \quad (1.34)$$

где  $j_{\infty}$  – равновесный поток водорода через образец, моль/(м<sup>2</sup>·с);

$L_{Flinak}$  – толщина слоя FLiNaK, м;

$L_{Ni}$  – толщина никеля, м;

$P_{Flinak,H_2}$  – коэффициент проницаемости водорода через слой FLiNaK, моль/(м·с·Па<sup>0,5</sup>);

$P_{Ni,H}$  – коэффициент проницаемости водорода через никель, моль/(м·с·Па<sup>0,5</sup>).

Если лимитирующей стадией диффузии является диффузия через расплав FLiNaK, тогда поток водорода через расплав FLiNaK описывается следующей формулой

$$\frac{j_{H_2} L_{Flinak}}{D_{Flinak,H_2} S_{H_2} (P_{H_2,up} - P_{H_2,down})} = \sqrt{\frac{L_{Flinak}^2}{\pi t D_{Flinak,H_2}}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{(2n-1)^2 L_{Flinak}^2}{4t D_{Flinak,H_2}} \right], \quad (1.35)$$

где  $j_{H_2}$  – поток водорода через образец, моль/(м<sup>2</sup>·с);

$D_{Flinak,H_2}$  – коэффициент диффузии водорода через FLiNaK, м<sup>2</sup>/с;

$S_{H_2}$  – растворимость водорода, моль/(м<sup>3</sup>·Па<sup>0,5</sup>).

В работе [87] для исследования скорости диффузии водорода через расплавы солей использовалась установка, внешний вид которой представлен на рисунке 1.17.

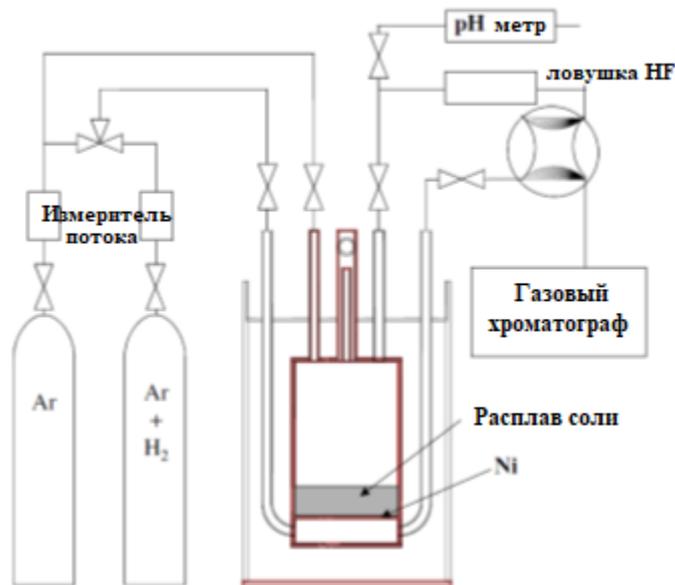


Рисунок 1.16 – Принципиальная схема диффузионной установки [86]

В результате исследования было показано, что величина потока водорода через двухслойную мембрану (расплав соли / никель) зависит от направления диффузии и оказывается несколько выше, если водород подавать со стороны мембраны. Поток водорода через мембрану рассчитывался по следующей формуле

$$j_{H_2} = \frac{P_{Flinak, H_2}(P_{H_2, up} - P_{H_2, down})}{L_{Flinak}} = \frac{P_{Ni H_2}(\sqrt{P_{H_2, up}} - \sqrt{P_{H_2, down}})}{L_{Ni}} \quad (1.36)$$

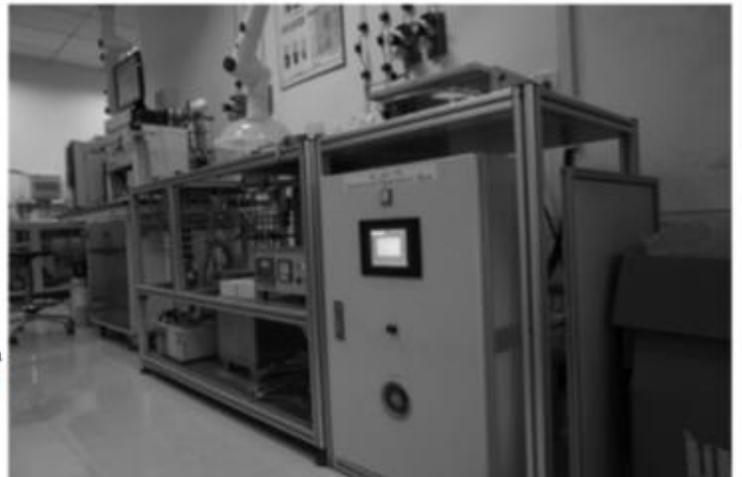
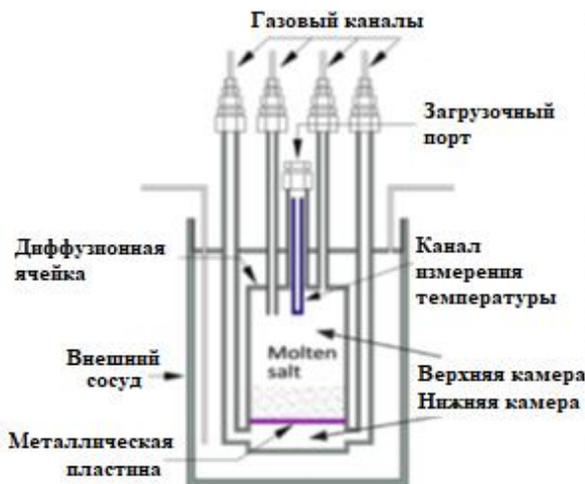


Рисунок 1.17 – Внешний вид установки исследования диффузионных характеристик водорода в расплавах солей

Для теоретической оценки коэффициента диффузии водорода в расплаве FLiBe может быть использовано уравнение Стокса-Эйнштейна

$$D = \frac{k_B \pi T}{6 r \mu} \quad (1.37)$$

где  $T$  – температура проведения процесса;

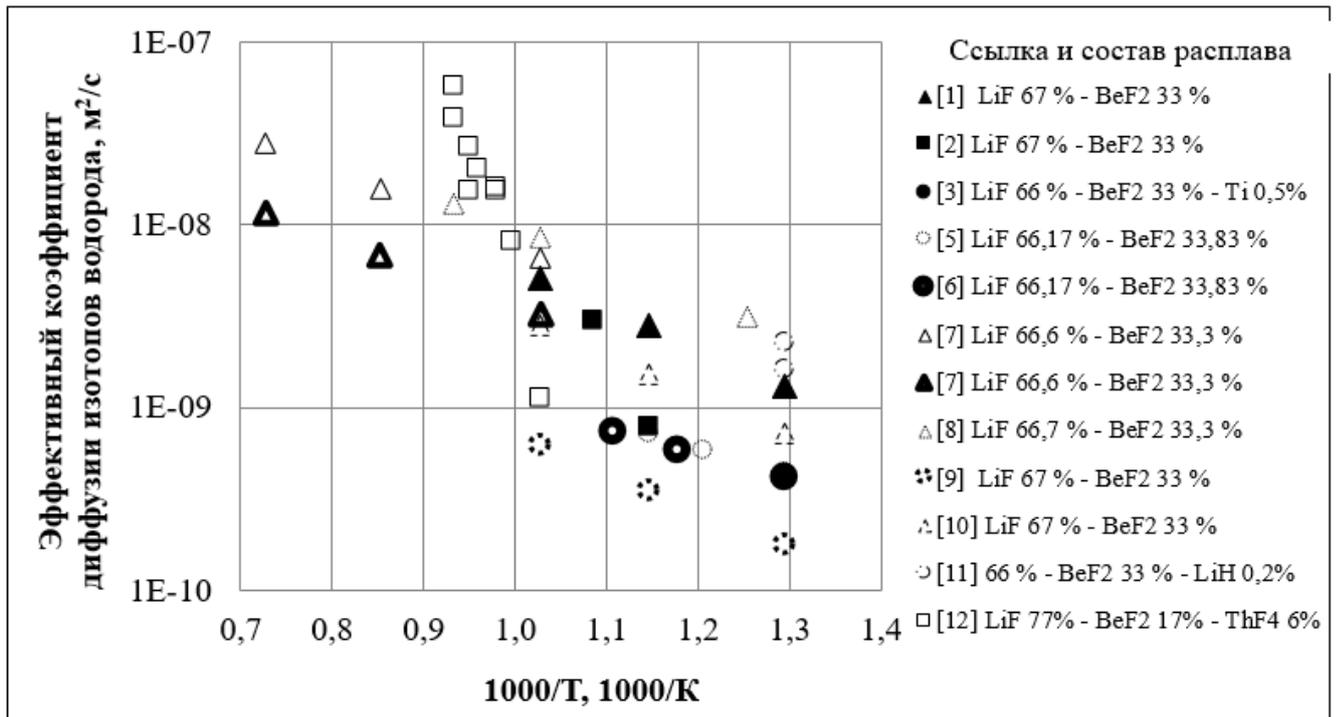
$r$  – радиус диффундирующей молекулы;

$\mu$  – вязкость среды.

### 1.5.2. Литературные данные по определению диффузионных характеристик водорода в расплаве FLiBe

В результате обобщения данных из открытых источников по диффузионным характеристикам водорода в расплавах FLiBe были получены весьма противоречивые результаты. Коэффициенты диффузии варьируются на несколько порядков и определены с высокой погрешностью (рисунок 1.18). Ошибки экспериментов обусловлены методологическими факторами (в литературе описаны капиллярный, мембранный, электрохимический методы и метод импульсного градиентного ядерно-магнитного резонанса) с погрешностью  $\pm 20\%$ , а также факторами, связанными с наличием следов коррозии (Cr), паров воды, растворённого кислорода и окислительно-восстановительного потенциала соли ( $\pm 25\%$ ) [88]. Существенное влияние на результаты оказывает химическая форма водорода. Тритий в молекулярной форме  $T_2$  не подвергается химическим изменениям в расплаве соли и диффундирует вдвое быстрее, чем атомарный водород, который образует различные комплексы и химические соединения ( $TF$ ,  $TF_2^-$  НТО,  $BeF_4TF^{2-}$  и  $Be_2F_7TF^{3-}$ ) [88]. Например, растворённый кислород в расплаве может способствовать образованию оксида  $BeO$ , который затем вступает в реакцию с  $TF$  [89, 90]





Тип маркера соответствует изотопу водорода: кружок ○ – протий;  
 □ – дейтерий; △ – тритий.

Ссылки рисунка 1.18: [1] – [85]; [2] – [84]; [3] – [91]; [4] – [92]; [5] – [93]; [6] – [94]; [7] – [88]; [8] – [95]; [9] – Расчёт по уравнению (1.37); [10] – [96]; [11] – [97]; [12] – [98].

Рисунок 1.18 – Литературные данные по коэффициенту диффузии водорода в расплаве FLiBe

В зависимости от степени окисления трития для расплава FLiBe классического состава (67 % LiF и 33 % BeF<sub>2</sub>) можно выделить следующие коэффициенты диффузии трития [88]

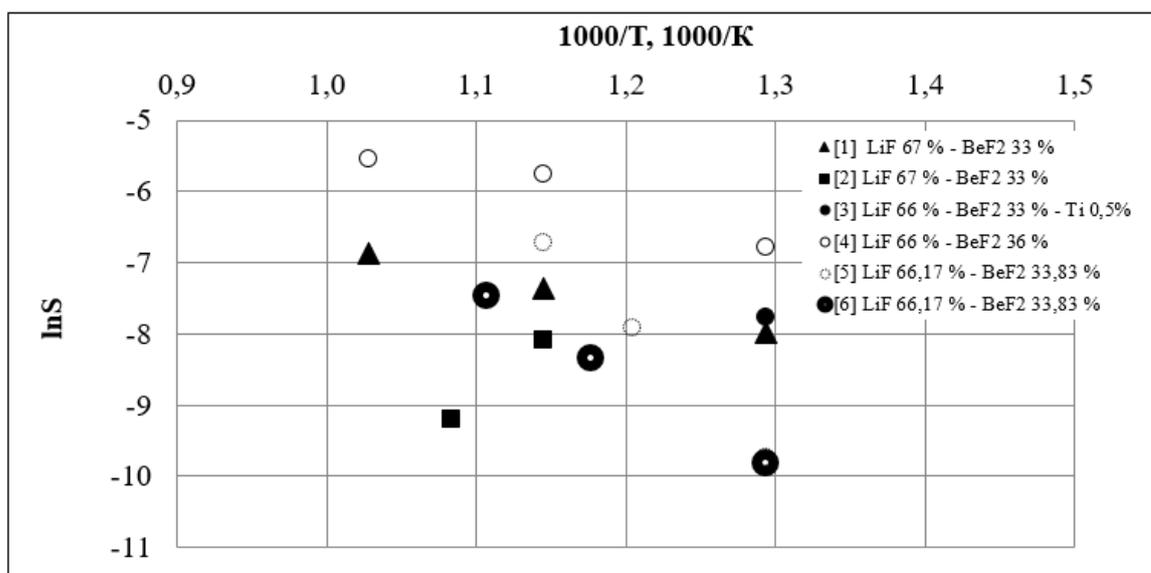
1) Для молекулярного трития

$$D_{FLiBe,T_2} = 9,349 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{40000}{RT}\right) \left[\frac{M^2}{c}\right] \quad (1.39)$$

2) Для химически связанного трития

$$D_{FLiBe,T^+} = 2,758 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{36000}{RT}\right) \left[\frac{M^2}{c}\right] \quad (1.40)$$

Данные по растворимости водорода в расплаве FLiBe представлены на рисунке 1.19.

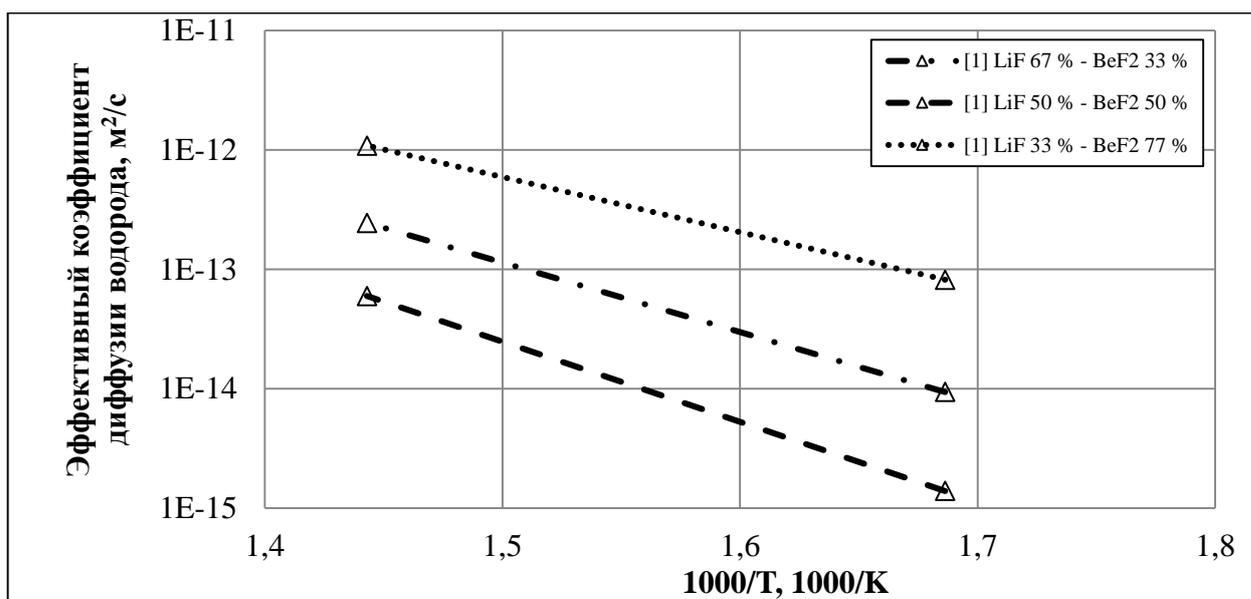


Тип маркера соответствует изотопу водорода:  $\circ$  – протий;  $\square$  – дейтерий;  $\Delta$  – тритий.

Ссылки рисунка 1.19: [1] – [91]; [2] – [87]; [3] – [92]; [4] – [93]; [5] – [94]; [6] – [95].

Рисунок 1.19 – Литературные данные по растворимости водорода в расплаве FLiBe

Зависимость коэффициента диффузии от соотношения между LiF и BeF<sub>2</sub> представлена на рисунке 1.20. Экспериментальные данные были получены в работе [99] для твёрдых солей. С увеличением объёмной доли BeF<sub>2</sub> наблюдается увеличение коэффициента диффузии водорода.



Ссылки рисунка 1.20: [1] – [99].

Рисунок 1.20 – Литературные данные по коэффициенту диффузии водорода в твёрдом FLiBe

### 1.5.3. Способы приготовления FLiBe

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и нейтронным характеристикам, FLiBe является предпочтительным выбором в качестве солевого расплава и теплоносителя для первого контура. Однако наличие примесей, таких как кислород, в расплаве изменяет его физико-химические свойства: кислород взаимодействует с компонентами ядерного топлива, образуя пасту и осадки  $UO_2$  и  $ThO_2$  [100]. Это приводит к снижению растворимости ядерного топлива в расплаве соли и увеличению коррозионной активности расплава. В работе [101] в качестве критерия определения максимально допустимых концентраций примесей в расплаве FLiBe был выбран коэффициент реактивности теплоносителя (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Значения максимально допустимых концентраций примесей в расплаве FLiBe

Предельная концентрация, ppm	Примеси
0,1	B, Cd, Sm, Eu, Gd
1	Dy, Ho, Er, Lu, Hf, Ta, Au, Hg
10	Cl, Sc, Mn, Co, As, Se, Br, Mo, Sb, Cs, Nd, Tb, Tm, Yb, W, Th, U
100	$H_2O$ , Na, S, K, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Ba, La, P
1000	Mg, Al, Si, Ca, Zr, Ce

Таким образом, необходим тщательный контроль химического состава расплава FLiBe и выбор оптимального способа получения чистого FLiBe. Ниже рассмотрим основные способы получения FLiBe.

Главным компонентом FLiBe является фторид бериллия  $BeF_2$ . Неизбежной вредной сопутствующей примесью в  $BeF_2$  являются сульфат-ионы, так как процесс выщелачивания бериллия серной кислотой является одной из ключевых стадий при производстве  $BeF_2$ . Для удаления сульфат-ионов и оксидов из фторидных солей обычно применяется технология высокотемпературной обработки газовыми смесями, содержащими  $H_2$  и  $HF$  [102].

В [100] для получения требуемого по чистоте FLiBe предложен метод многократной перекристаллизации  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ .  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  и LiF нагревают и плавят в молярном соотношении 33,3 : 66,7. Схема изменения температуры во время приготовления FLiBe представлена на рисунке 1.21.



Рисунок 1.21 – Схема изменения температуры при приготовлении FLiBe

Внешний вид образца FLiBe представлен на рисунке 1.22.



Рисунок 1.22 – Внешний вид образца FLiBe

$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  получали по следующей методике:  $\text{Be}(\text{OH})_2$  реагировал с плавиковой кислотой и аммиаком в водном растворе, полученный осадок промывали и сушили при  $120^\circ\text{C}$ , свежеприготовленный порошок  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  растворяли в растворителе для перекристаллизации. Водяную баню нагревали и перемешивали в течение 3 ч, пока раствор не стал прозрачным. Затем насыщенный раствор медленно охлаждали, и образовывалось большое количество белого осадка. Осадок собирали фильтрованием и вакуумирование, несколько раз промывали абсолютным этанолом и затем сушили при  $120^\circ\text{C}$ . При необходимости продукт можно перекристаллизовать несколько раз.

В работе [84] при приготовлении малой партии FLiBe ( $400\text{ см}^3$ ) использовали метод гидрофторирования: LiF и  $\text{BeF}_2$  в соотношении 2:1 предварительно дегазировали в инертной печи при температуре  $250^\circ\text{C}$  и далее нагревали до  $600^\circ\text{C}$  и проводили химическую очистку путём пропускания газового потока,

содержащего HF и H<sub>2</sub> в соотношении 1:10. Химический анализ примеси кислорода и углерода в очищенном продукте показал их содержание на уровне 600 и 45 ppm соответственно.

## 1.6. Выводы по главе 1

1. Для обеспечения безопасных условий эксплуатации реакторных установок необходимо проводить моделирование поведения трития и проводить работы по разработке мероприятий для локализации и утилизации трития. 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. Для моделирования поведения трития необходимо определить диффузионные характеристики этого радиоактивного изотопа в конструкционных и функциональных материалах реакторных установок.

2. Процесс диффузии изотопов водорода в металлах и сплавах реализуется через два основных механизма: диффузию в объёме (межузельную диффузию) и диффузию по границам зёрен (межзёренную диффузию). Скорость проникновения диффундирующего вещества в материал характеризуется совокупным эффективным коэффициентом диффузии.

3. Диффузия изотопов водорода в расплавах представляет собой промежуточное состояние между диффузией в твёрдых и газообразных средах.

4. Анализ литературных данных показал, что большинство данных по взаимодействию трития с различными конструкционными материалами не могут быть адекватно сопоставлены в связи с сильно отличающимися условиями проведения экспериментов (размеры образцов, параметры экспозиции и др.). Метод радиолюминографии даёт наибольшую точность измерения и позволяет одновременно измерять общее содержание трития, содержание трития на поверхности и его распределение в срезе образца.

5. Мембранный метод позволяет определять эффективные коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости, благодаря которым можно

прогнозировать поведение изотопов водорода в различных материалах. Метод наглядно демонстрирует скорость проникновения изотопов водорода через мембрану и является прямым методом определения диффузионных характеристик.

6. Методика мембранных экспериментов может использоваться для определения диффузионных характеристик изотопов водорода в различных расплавах солей или чистых металлов. При этом процесс организуется таким образом, что диффузия происходит через двухслойную мембрану, где первым слоем является металлическая мембрана с известными диффузионными характеристиками.

7. В связи с тем, что литературные данные по диффузии изотопов водорода в расплавах солей фторидов лития и бериллия достаточно противоречивы, представляло интерес определить диффузионные характеристики в солевых расплавах, изготовленных по технологии АО «ВНИИНМ», которые будут непосредственно использоваться в ИЖСР.

## ГЛАВА 2 Оборудование, материалы и методы исследований

### 2.1. Определение эффективных коэффициентов диффузии конструкционных материалов методом радиолюминографии

#### 2.1.1. Описание метода и использованного оборудования

Метод радиолюминографии позволяет одновременно измерять общее содержание трития, содержание трития на поверхности и его распределение в срезе образца. Распределение трития определяли на установке Amersham Typhoon IP с помощью IP пластин фирмы Fuji (BAS-TR2025), специально созданных для регистрации излучения трития (рисунок 2.1).

IP пластина покрыта очень малыми кристаллами фосфора фторобромида бария ( $BaFBr$ ), содержащего небольшое количество двухвалентного европия  $Eu^{2+}$  (люминесцирующие центры). Под воздействием  $\beta$ -частиц трития в фосфоре накапливаются электронные (F-центры) и дырочные центры ( $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$ ), которые создают скрытое изображение распределения трития на поверхности образца, размещённого на IP пластине. При облучении IP пластины интенсивным светом определённой длины волны (например, красным светом He-Ne лазера), электроны высвобождаются из F-центров и аннигилируют с дырочными центрами ( $Eu^{3+}$ ), в результате чего образуются ионы  $Eu^{2+}$  в возбуждённом состоянии, которые быстро возвращаются в основное состояние, испуская кванты света другой длины волны.

После заданного времени экспозиции с образцом IP-пластину помещают в считывающее устройство. Там, под воздействием сфокусированного лазерного луча, в каждой точке пластины возникает фотостимулированная люминесценция. Кванты света, возникающие при этом, передаются через световод и регистрируются фотоумножителем как аналоговый электрический сигнал, который затем преобразуется в цифровой сигнал.

Способ наблюдения двухразмерного распределения радиоизотопов в образце как распределения интенсивности фото-стимулированной люминесценции называют методом радиолюминографии [103].



Рисунок 2.1 – Установка для радиолуминографического анализа трития Amersham Typhoon IP

Методика диффузионных испытаний методом радиолуминографии состоит из следующих операций:

- 1) подготовка образцов конструкционных материалов РУ;
- 2) насыщение (экспозиция) тритием на вакуумно-термической установке «РЕКА»;
- 3) резка образцов и исследования методом радиолуминографии с получением графика распределения трития по глубине;
- 4) расчёт эффективных коэффициентов диффузии трития в конструкционных материалах с использованием модели, применяемой для случая с постоянным источником и бесконечным стоком.

Резка образцов осуществляли на установке электроэрозионной резки ЕХСЕТЕК v380 с использованием проволоки из латуни марки С2800 диаметром  $(0,25 \pm 0,0002)$  мм (рисунок 2.2). Так как в результате выполнения технологического процесса происходит подкисление поверхности, то дополнительно проводится шлифовка граней на шлифовально-полировальном станке Struers TegraPol-25 (рисунок 2.3). Шлифовке не подвергали образцы, на которых проводили исследования влияния оксидного слоя на скорость диффузии трития.



Рисунок 2.2 – Установка электроэрозионной резки EXCETEK v380



Рисунок 2.3 – Шлифовально-полировальный станок Struers TegraPol-25

Насыщение образцов тритием проводилось на установке «РЕКА», предназначенной для изучения взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами. Эта установка представляет собой комплекс, используемый для газофазного насыщения образцов различных материалов изотопами водорода.

Установка включает в себя следующие основные узлы:

- насыщительная часть – предназначена для создания условий контролируемого насыщения образцов различных материалов изотопами водорода при заданных температуре и давлении;

– измерительная часть – используется для определения химического и изотопного состава применяемых смесей;

– вакуумная часть – необходима для дегазации образцов и атмосферы установки перед началом экспериментов.

В таблице 2.1 представлены основные характеристики установки «РЕКА». В соответствии с требованиями техники безопасности, установка размещается в помещении с трёхзональной планировкой.

Таблица 2.1 – Основные характеристики установки «РЕКА»

Характеристика	Значение
Предельный вакуум, торр, не более	$10^{-7}$
Максимальное давление изотопов водорода, атм	10
Максимальная/минимальная температура, К	1273/78
Объём насытительной части, см <sup>3</sup>	150
Количество сообщающихся между собой объёмов, шт.	3
Измерение состава газа в установке с помощью квадрупольного масс-спектрометра	Да
Радиометрическое измерение трития с помощью ионизационной камеры	Да
Измерение давления с помощью датчиков давления типа баратрон	Да

Для определения распределения трития в толще образцов их разрезали на две части, перпендикулярно к интересующей стороне образца на высокоточном отрезном станке Brillant 221 (рисунок 2.4) с водяным охлаждением (вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144 [104]), затем сушили на фильтровальной бумаге по ГОСТ 12026 [105] и приводили в контакт с IP-пластиной для её экспонирования.

Исследования методом радиолуминографии проводили в соответствии с отраслевой инструкцией ОИ 001.861-2018 [106]. По интенсивности фото-стимулированной люминесценции из IP пластин, подвергнутых облучению считывающим лазерным устройством, определяли содержание трития в образце и его распределение с разрешением от 10 до 50 мкм. Затем с помощью имеющегося инструментального набора в программном обеспечении строили профили распределения трития.

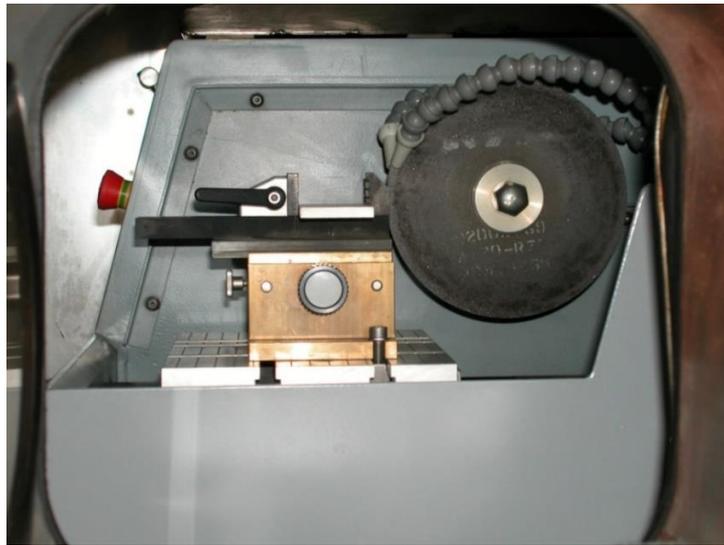


Рисунок 2.4 – Высокоточный отрезной станок Brillant 221

Для получения диффузионных параметров (эффективного коэффициента диффузии) концентрационный профиль трития в образцах, полученный РЛГ-методом, подвергали математической обработке. Полученные зависимости распределения трития по глубине материала были смоделированы программой Excel, в области, соответствующей классической диффузии. В процессе аппроксимации методом покоординатного спуска находят величины  $c_0$  и  $D$  по формуле

$$c_z = c_0 \cdot \operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{D \cdot t}}, \quad (2.1)$$

где  $c_z$  – концентрация трития на глубине  $z$ ,

$c_0$  – концентрация трития на поверхности,

$D$  – коэффициент диффузии,

$t$  – время выдержки.

Величины  $c_0$  и  $D$  подбирали, пока не достигается минимум суммы квадратов отклонения аппроксимированных значений концентраций трития от экспериментально полученных. Область максимального проникновения трития вглубь образцов является наиболее значимой для математической обработки. Именно для этого участка необходимо получить соответствие аппроксимационной зависимости экспериментальным данным.

Среднее значение коэффициента диффузии определяли как среднее арифметическое по формуле

$$\bar{D} = (\sum_{i=1}^n D_i) / n, \quad (2.2)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии для каждого из  $n$  параллельных измерений.

Статистическая обработка проводили для натурального логарифма коэффициента диффузии. В данном случае в качестве среднего значения брали среднее арифметическое натурального логарифма  $D$ . Выборочное среднеквадратичное отклонение среднего  $S_{\bar{x}}$  для серии из  $n$  измерений (где  $n > 5$ ) рассчитывали по формуле

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (2.3)$$

Тогда доверительный интервал рассчитывали по формуле

$$\Delta x = t_{a,n} S_{\bar{x}}, \quad (2.4)$$

где  $t_{a,n}$  – коэффициент Стьюдента, равный 2,262 (при  $a=0,95$  и  $n=10$ ).

### 2.1.2. Используемые материалы

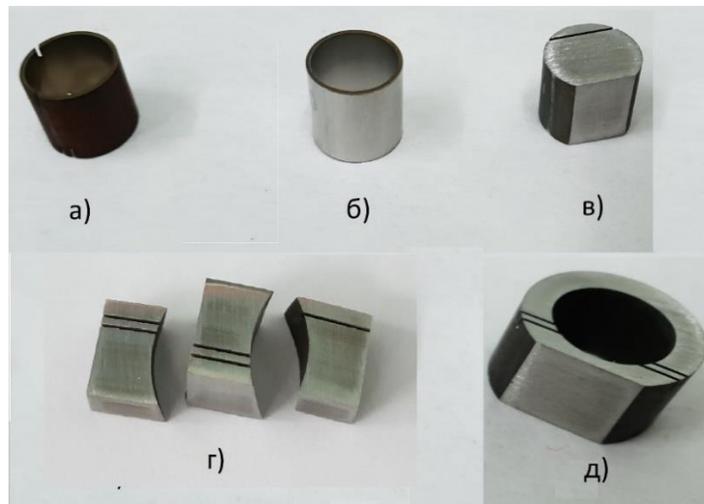
Отработку методики определения эффективных коэффициентов диффузии трития методом радиолюминографии проводили на образцах кандидатных конструкционных материалов реакторной установки БРЕСТ-ОД-300. Использовали образцы ферритно-мартенситной стали марки 16X12МВCFБР-Ш (ЭП823-Ш), а также аустенитных сталей 10X15Н9СЗБ1-Ш (ЭП302-Ш) и 03X18Н13С2АМ2ВФБР-Ш (ЭП302М-Ш). Химический состав сталей марок ЭП823-Ш, ЭП302-Ш и ЭП302М-Ш представлен в таблице 2.2 [13, 107].

Для проведения всего комплекса исследований было подготовлено 96 образцов. На рисунке 2.5 представлен общий вид образцов после

металлообработки. Номенклатура и количество изготовленных образцов приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.2 – Химический состав сталей марок ЭП823-Ш, ЭП302-Ш и ЭП302М-Ш [13, 107]

Марка	Массовая доля элементов, %												
	C	Si	Mn	S не более	P не более	Cr	Ni	Mo	W	Nb	V	B	N
16X12МВСФБР-Ш (ЭП823-Ш)	0,15	1,15	0,62	0,001	0,006	11,3	0,85	0,82	0,66	0,26	0,32	0,002	0,015
10X15Н9СЗБ1-Ш (ЭП302-Ш)	0,08 0,12	2,20 3,00	0,40 0,80	0,015	0,020	14,00 16,00	8,00 10,00	-	-	0,70 1,00	-	-	-
03X18Н13С2АМ2 ВФБР-Ш (ЭП302М-Ш)	н.б. 0,030	1,60 2,00	1,30 1,80	0,015	0,020	17,00 18,50	13,50 14,50	2,00 2,70	0,10 0,15	0,03 0,08	0,03 0,08	0,001 0,002	0,10 0,18



а), б) и в) ЭП823-Ш; г) ЭП302-Ш; д) ЭП302М-Ш.  
Рисунок 2.5 – Внешний вид образцов для исследований

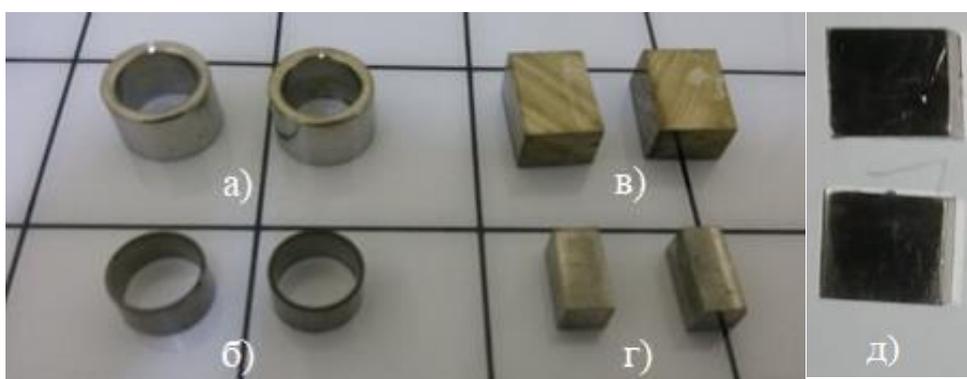
Таблица 2.3 – Номенклатура и количество образцов для исследований

Марка стали	Вид образца	Количество образцов, шт.
ЭП823-Ш	Твэльные оболочки	24
	Стержни	24
ЭП302-Ш	Стержни	24
ЭП302М-Ш	Трубчатые образцы	24
Итого	4 вида образцов реакторных сталей	96

Верификация методики радиолуминографического определения эффективных коэффициентов диффузии осуществляли с использованием стали марки 316 L [108] и никеля марки НП2 по ГОСТ 492 [109]. В эксперименте было проведено насыщение в одинаковых условиях следующих образцов:

- образец трубы из стали 316 L (Корея) размером 12x1,5 мм;
- образец трубы из стали ЭП823-Ш размером 9,7x0,5 мм;
- образец пластины из стали 316 L (Jet, Великобритания) размером 15x10x10 мм;
- образец пластины из никеля марки НП2 размером 10x10x5 мм;
- образцы пластины из никеля марки НП2 размером 16x14x14 мм.

На рисунке 2.6 представлено изображение образцов перед сканированием. В таблице 2.4 представлен химический состав стали 316 L [108], а в таблице 2.5 химический состав никеля марки НП2 по ГОСТ 492 [109].



а) труба из стали 316 L; б) труба из стали ЭП823-Ш; в) пластина из стали 316 L; г) и д) пластина из никеля НП2.

Рисунок 2.6 – Внешний вид образцов для верификации методики радиоллюминографии

Таблица 2.4 – Химический состав стали марки 316 L [108]

Марка	Массовая доля элементов, %							
	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	C	S	Fe
SS 316 L	18,0	12,0	2,0	2,5	до 1,00	до 0,03	до 0,0045	Основа

Таблица 2.5 – Химический состав никеля марки НП2 по ГОСТ 492 [109]

Элемент	Ni + Co	As	Bi	C	Cd	Cu
Концентрация, мас. %	> 99,5	<0,002	<0,002	<0,1	<0,002	<0,1
Элемент	Fe	Mg	Mn	O	P	Сумма примесей
Концентрация, мас. %	<0,1	<0,1	<0,05	-	<0,002	<0,5

Также эффективные коэффициенты диффузии трития определяли методом радиолюминографии для сплава марки ХН80МТЮ, как кандидатного конструкционного материала корпуса реактора ЖСР. Химический состав сплава представлен в таблице 2.6 [110]. На рисунке 2.7 представлен общий вид образцов после металлообработки. Геометрические размеры и массы образцов представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.6 – Химический состав сплава ХН80МТЮ [110]

Элемент	Ni	Mo	Cr	Fe	Mn	Ti
Концентрация, %	осн	12,3	6,8	0,15	0,013	0,93
Элемент	Nb	W	Al	Cu	Si	C
Концентрация, %	0,01	0,07	1,12	0,02	0,04	0,02



а) никель НП2



б) сплав ХН80МТЮ

Рисунок 2.7 – Внешний вид образцов для исследований

Таблица 2.7 – Геометрические размеры и массы образцов для определения коэффициентов диффузии методом радиолюминографии

№ партии	Марка образца	Размеры (ДхШхВ), мм	Масса, г
1	Сплав ХН80МТЮ	$\delta = 3,70$ мм	7,2859
2	Сплав ХН80МТЮ	$\delta = 3,76$ мм	7,6227
3	Сплав ХН80МТЮ	$\delta = 3,66$ мм	5,1777
4	Сплав ХН80МТЮ	$\delta = 3,83$ мм	3,2914
5	Сплав ХН80МТЮ	$\delta = 3,82$ мм	3,3682
6	Сплав ХН80МТЮ	$\delta = 3,60$ мм	3,1471
7	Никель НП2	15,98x13,97x13,87	27,40
8	Никель НП2	16,20x13,95x13,83	27,86

## 2.2. Определение диффузионных характеристик конструкционных материалов мембранным методом

### 2.2.1. Описание метода и использованного оборудования

Исследования по определению диффузионных характеристик трития мембранным методом проводили в соответствии со следующей методикой:

1) подготовка образцов и крепление к диффузионной ячейке с помощью сварки;

2) проверка на герметичность с помощью гелиевого течеискателя Shimadzu MSE/2000R;

3) подсоединение диффузионной ячейки к вакуумной установке «РЕКА» или «БВИ» и вакуумирование системы до давления не выше  $4,0 \cdot 10^{-7}$  торр;

4) нагрев в вакууме диффузионной ячейки до рабочей температуры;

5) напуск изотопов водорода на входную сторону образца из сорбционных аппаратов (СА) до рабочего давления;

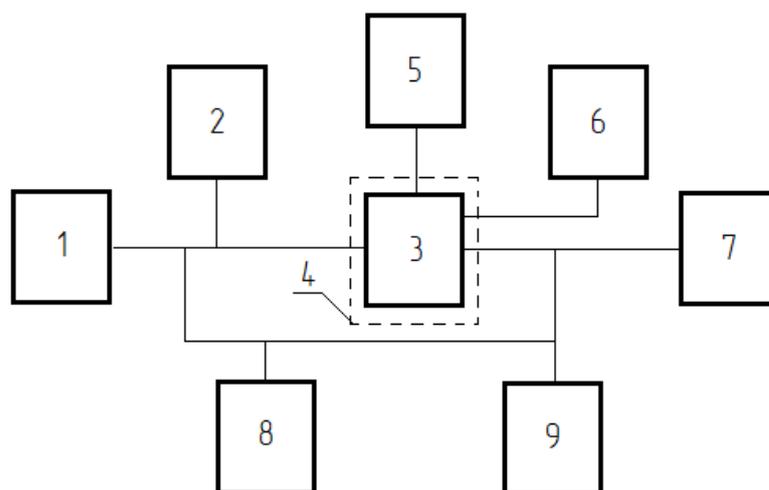
6) контроль изотопов водорода на выходной стороне осуществляется с помощью мембранно-емкостного датчика абсолютного давления в откалиброванном объёме;

7) определение зависимости изменения концентрации изотопов водорода и зависимости потока водорода от времени на основе показаний измерительного оборудования.

8) графическое определение времени запаздывания  $t_3$  (рисунок 1.12), дополнительной к прямоугольнику площади  $S_1$  и подынтегральной площади  $S_2$  (рисунок 1.13);

9) расчёт диффузионных характеристик трития.

Блок схема процесса определения коэффициентов диффузии объёмнометрическим и динамическим методами (подраздел 1.4) представлена рисунке 2.8.



1 – система очистки и напуска водорода; 2 – система стабилизации давления; 3 – диффузионная ячейка с образцом для испытания; 4 – система нагрева и поддержания рабочей температуры; 5 – система контроля температуры; 6 – система охлаждения фланца диффузионной ячейки; 7 – система измерения количества/потока водорода; 8 – система высоковакуумной откачки; 9 – датчик измерения вакуума в системе

Рисунок 2.8 – Блок схема процесса диффузионных испытаний конструкционных материалов мембранным методом

Испытания проводили индивидуально на каждом образце во всем температурном диапазоне. Для повторного использования образца для следующей температуры производился вакуумный отжиг с постоянной откачкой выделяющихся газов. Температура вакуумного отжига составляла 900 °С. Время вакуумного отжига больше времени выравнивания при температуре дегазации, т.е. больше  $6 \cdot t_3$ . Для соблюдения единства измерений и исходной подготовки образцов перед проведением экспериментов новые образцы подвергали вакуумному отжигу при указанной температуре в течение 2 часов.

Очистку изотопов водорода от кислородосодержащих примесей до концентрации не более  $10^{-4}$  об. % производили сорбционным методом с применением интерметаллида ZrCo.

Параметры установки «РЕКА» указаны в таблице 2.1. Параметры установки «БВИ» представлены в таблице 2.8. На рисунке 2.9 представлена фотография установки «БВИ». Установка оснащена системой индикации и управления технологического процесса. Все параметры процесса записываются на ПК.



Рисунок 2.9 – Фотография установки «БВИ»

Таблица 2.8 – Основные характеристики установки «БВИ»

Характеристика	Значение
Предельный вакуум, торр, не более	$10^{-10}$
Максимальное давление изотопов водорода, атм	2
Максимальная/минимальная температура, К	1373/78
Объем насытительной части, см <sup>3</sup>	250
Количество сообщающихся между собой объемов, шт.	3
Радиометрическое измерение трития с помощью ионизационной камеры	Да
Измерение давления с помощью мембранно-емкостных датчиков давления	Да

Процесс диффузии водорода осуществляли с внешней стороны вглубь (через цилиндрическую мембрану). Для поддержания рабочего давления газа на входной стороне образца использовались дополнительные буферные емкости большого объема, что позволяло колебаниям давления на входе не превышать 5 % в течение всего эксперимента.

Продолжительность испытаний для каждого образца определялась на основе данных, получаемых в ходе холостого эксперимента, и тест прекращался после достижения стабильного потока водорода на выходной стороне образца. Уровень фоновое газовыделение устанавливался при проведении контрольного эксперимента (без водорода) и не должен был превышать 10 % от величины потока водорода на выходной стороне.

Перед проведением эксперимента образцы, приваренные к фланцу мембранного аппарата, а затем и собранный аппарат для исследования водородопроницаемости проверяли на герметичность с помощью гелиевого течеискателя Shimadzu MSE/2000R. Испытанный аппарат подсоединяли к установке «РЕКА» или «БВИ» и вся система дегазируется с прогревом всех используемых магистралей до 200 °С. При этом, аппарат прогревали до температуры 900 °С и выдерживали при этой температуре 2 часа. Параллельно осуществляется водяное охлаждение фланца. Откачка системы насосами продолжали до создания давления  $4,0 \cdot 10^{-7}$  торр на вакуумном poste. Для исключения протечек водорода во второй контур при рабочих температурах, на входную сторону подавали гелий, а атмосфера из второго контура направляли на гелиевый течеискатель для контроля герметичности.

По завершении процессов контроля герметичности, дегазации установки и отжига образца, производили нагрев аппарата с исследуемым образцом до рабочей температуры. Нагрев осуществляется с помощью печи сопротивления, которая надевали снаружи на диффузионную ячейку. Контроль температуры производится термоэлектрическим методом с помощью термопар типа хромель-алюмель (ХА).

Режим нагрева определяли по результатам предварительного эксперимента и может корректироваться при непосредственном проведении каждого эксперимента. После достижения необходимой температуры происходит напуск особо чистого водорода. Водород образуется при термическом разложении интерметаллического сорбента, находящегося в аппарате хранения водорода СА. Наличие на установках «РЕКА» и «БВИ» буферных емкостей обеспечивает постоянство давления изотопов водорода на входной стороне даже при условии потерь газа при диффузии через исследуемый образец и наружные стенки диффузионной ячейки.

По экспериментальным данным определяли поток водорода через образец после стабилизации,  $\Phi_H$  (см<sup>3</sup>/с), эффективные коэффициенты диффузии для объёмнометрического,  $D_{эф}^0$  (см<sup>2</sup>/с), и динамического режимов,  $D_{эф}^D$ , см<sup>2</sup>/с, и проницаемости,  $P_{эф}$  (см<sup>3</sup>/(с·см·Па<sup>0,5</sup>)), а также эффективная растворимость протия,

$S_{эф}$  ( $\text{см}^3/(\text{см}^3 \cdot \text{Па}^{0.5})$ ), которые рассчитывали по уравнениям (1.23) – (1.28). Полученные результаты были пересчитаны для трития путём деления на  $K_{Т/Н}$  (формула (2.5)).

Также определяли значения теплоты растворения,  $H_S$  (кДж/моль), энергий активации водородопроницаемости,  $E_P$  (кДж/моль), диффузии,  $E_D$  (кДж/моль), постоянные процессов водородопроницаемости,  $P_0$  ( $\text{см}^3/(\text{с} \cdot \text{см} \cdot \text{Па}^{0.5})$ ), диффузии  $D_0$  ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) и растворения,  $S_0$  ( $\text{см}^3/(\text{см}^3 \cdot \text{Па}^{0.5})$ ).

Для определения диффузионных характеристик и снижения рисков, связанных с обращением с радиоактивным газом, тритий был заменен на модельный газ – протий. Для пересчета всех параметров на тритий был использован коэффициент  $K_{Т/Н}$ , учитывающий изотопный эффект, который определяется по формуле

$$K_{Т/Н} = \sqrt{A_T/A_H} = \sqrt{3/1} = 1,73, \quad (2.5)$$

где  $A_T$  – атомная масса трития, 3 а.е.м.;

$A_H$  – атомная масса протия, 1 а.е.м.

Расчёт погрешностей результатов испытаний осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 8.736 [111], МИ 1317 [112] и ОСТ 95 10353 [113] при доверительной вероятности  $P=0,95$ . Так как целью работы является построение температурной зависимости коэффициентов диффузии/проницаемости/растворимости трития, то при расчёте суммарной погрешности измерения  $\Delta$  учитывается случайная  $\varepsilon$ , систематическая  $\theta_c$  и приборная  $\theta_n$  погрешности.

Расчёт случайной погрешности производили по группе точек, состоящих из наибольшего количества измерений для каждого диапазона. Например, если температурная зависимость коэффициента диффузии построена по точкам, каждая из которых определена по среднему значению двух, трёх или пяти измерений, то среднее квадратическое отклонение определяется для пяти параллельных измерений и присваивается всему диапазону. Расчёт случайной погрешности для каждой точки диапазона производили с применением коэффициента Стьюдента,

соответствующего количеству параллельных измерений в каждой точке.

Оценку измеряемой величины  $\bar{x}$ , за которую принимают среднее арифметическое значение исправленных результатов измерений, вычисляют по формуле

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2.6)$$

где  $x_i$  –  $i$ -й результат измерений;

$n$  - число исправленных результатов измерений.

Среднее квадратическое отклонение среднего арифметического (оценки измеряемой величины)  $S_{\bar{x}}$  для серии из  $n$  измерений рассчитывали по формуле

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (2.7)$$

Доверительные границы  $\varepsilon$  (без учета знака) случайной погрешности оценки измеряемой величины вычисляют по формуле

$$\varepsilon = t \cdot S_{\bar{x}}, \quad (2.8)$$

где  $t$  – коэффициент Стьюдента, который зависит от доверительной вероятности  $P$  и числа результатов измерений  $n$  и равен 2,776 при  $P=0,95$  и  $n=5$  по [111].

Для линейной зависимости  $y = a + bx$ :  $(-Ln(D_{3\sigma}) = a + b \cdot (1/T))$ , построенной по методу наименьших квадратов (МНК) для равноточных измерений, оценку относительной неисключенной систематической погрешности  $\theta_c$  (ОНСП), связанной с построением градуировочной характеристики, вычисляли по формуле

$$\theta_c = 1,96 \cdot \varepsilon \cdot \frac{S_a}{b \cdot X_k} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(X_k - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^m X_i^2 - m \cdot \bar{X}^2}}, \quad (2.9)$$

где  $X_k$  – значение аргумента, соответствующее границе поддиапазона;

$\alpha$  - коэффициент, учитывающий ограниченность выборки, при  $k = N-1$ ;

$N = n \cdot m$  ( $n$  - число параллельных определений каждого образца для градуировки);

$m$  - число образцов для градуировки;

$b$  - значение коэффициента из уравнения регрессии  $y = a + bx$ ;

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^m X_i}{m}; \quad (2.10)$$

$$S_a = \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{(\bar{Y}_i - y'_i)^2}{m-2}}, \quad (2.11)$$

где  $\bar{Y}_i = \frac{\sum_{j=1}^n y_{ij}}{n}$  - усредненное по  $n$  измерениям значение аналитического

сигнала для содержания определяемого компонента  $X_i$ ;

$y'_i$  - значение аналитического сигнала, соответствующее содержанию определяемого компонента  $X_i$ .

ОНСП определяли по отдельности для каждой группы точек, по которым строили линейную зависимость, с учетом количества параллельных измерений и общего количества точек прямой.

Для определения диффузионных характеристик трития используются следующие средства измерения:

1) мембранно-емкостные вакуумметры ССР363 с диапазоном от  $10^{-3}$  до 10 торр и погрешностью 0,2 %;

2) универсальный измеритель-регулятор температуры Термодат-19Е4 (класс точности 0,25) с термоэлектрическим преобразователем ТП-0198 типа ХА (К) с диапазоном измерения температуры от минус 40 °С до 1100 °С (от 233 до 1373 К).

Приборная погрешность определяли по формуле

$$\theta_{\Pi} = \sqrt{\theta_{\text{д}}^2 + \theta_{\text{Т}}^2}, \quad (2.12)$$

где  $\theta_{\Pi}$  – погрешность измерения давления;

$\theta_{\Pi}$  – погрешность измерения температуры.

Суммарная погрешность  $\Delta$  для доверительной вероятности 0,95 вычисляли по формуле

$$\Delta = \sqrt{\varepsilon^2 + \theta_{\text{с}}^2 + \theta_{\Pi}^2} \quad (2.13)$$

Результат расчёта измеряемой величины представляют в форме

$$\bar{x} \pm \Delta \quad (2.14)$$

### 2.2.2. Используемые материалы

Определение диффузионных характеристик трития мембранным методом проводили для сплава марки ХН80МТЮ. Верификация методики осуществляли с использованием никеля марки НП2. Химический состав используемых материалов указан в таблице 2.6. Конструкция мембран разработана в соответствии с требованиями ОСТ 95 10447 [82]. Из сплава марки ХН80МТЮ были изготовлены плоские мембраны в виде диска, а из никеля марки НП2 цилиндрические мембраны. Концептуальные чертежи мембран представлены на рисунках 2.10 и 2.11 для плоских и цилиндрических мембран соответственно.

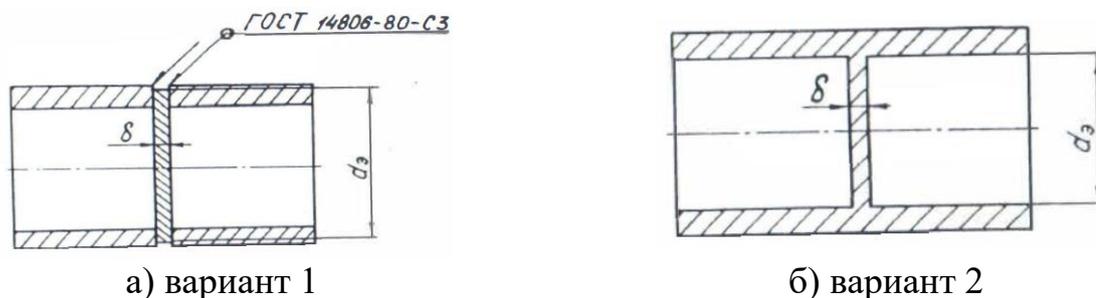


Рисунок 2.10 – Концептуальный чертеж исследуемого образца плоской формы для мембранных испытаний

Образец для испытаний герметично приварен к диффузионной ячейке, чтобы предотвратить проникновение изотопов водорода в измерительный контур, кроме

как через мембрану. Мембрана должна иметь минимальную толщину для сокращения времени эксперимента и быть устойчива к перепадам давления между первым и вторым контурами. Для проведения испытаний и проверки методики использовались 4 мембраны из никеля НП2 и 3 мембраны из сплава ХН80МТЮ.

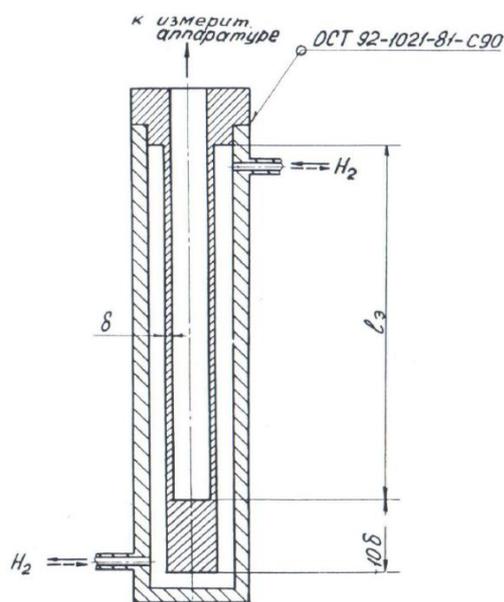


Рисунок 2.11 – Концептуальный чертеж исследуемого образца цилиндрической формы для мембранных испытаний

### 2.3. Определение диффузионных характеристик функциональных материалов мембранным методом

#### 2.3.1. Описание метода и используемое оборудование

Для постановки экспериментов по определению диффузионных характеристик трития в расплавах солей РУ ЖСР была разработана и изготовлена установка «ЖСР-2020». Испытания проводятся путём исследования скорости диффузии водорода через двуслойную мембрану в проточном режиме. Двуслойная мембрана состоит из слоя расплава, расположенного на плоской металлической основе. В качестве металлической основы использовалась никелевая фольга марки НП2. Проточный режим подразумевает постоянное подведение водородсодержащей газовой смеси к одной стороне мембраны и непрерывное удаление прошедшего водорода с другой стороны. Для измерения содержания

водорода в потоке газа-носителя использовали термокаталитический датчик OLCT-20.

При построении математической модели процесса диффузии водорода через двухслойную мембрану расплав/металл рассмотрим возможные режимы:

1. Проницаемость водорода через систему расплав/металл не зависит от направления диффузии, а суммарный коэффициент проницаемости может быть рассчитан по уравнению аддитивности сопротивлений

$$\frac{\sum l_i}{P_{\text{эф}}} = \sum \frac{l_i}{P_i} \quad (2.15)$$

или применительно к системе расплав/металл

$$\frac{l_{\text{сумм}}}{P_{\text{эф}}} = \frac{l_{Ni}}{P_{Ni}} + \frac{l_{\text{расплав}}}{P_{\text{расплав}}} \quad (2.16)$$

откуда получаем

$$P_{\text{расплав}} = \frac{P_{\text{эф}} P_{Ni} l_{\text{расплав}}}{P_{Ni} l_{\text{сумм}} - P_{\text{эф}} l_{Ni}} \quad (2.17)$$

2. Проницаемость водорода через систему расплав/металл зависит от направления диффузии, тогда поток водорода можно рассчитать по следующей формуле

$$j_{H_2} = \frac{P_{\text{расплав}, H_2} (P_{H_2, up} - P_{H_2, down})}{L_{\text{расплав}}} = \frac{P_{Ni} H_2 (\sqrt{P_{H_2, up}} - \sqrt{P_{H_2, down}})}{L_{Ni}} \quad (2.18)$$

Коэффициент диффузии водорода через однослойную никелевую мембрану может был рассчитан по методике, изложенной в разделе 2.2.1. Суть методики заключается в экспериментальном определении времени запаздывания

$$D_{\text{эф}}^0 = \frac{\delta^2}{6 \cdot t_3} \quad (2.19)$$

Величина времени запаздывания при диффузии через двухслойную мембрану расплав/металл рассчитывали по следующей формуле

$$t_3 = \left( \frac{S_{\text{расплав}} l_{\text{расплав}}}{D_{\text{расплав}}} + \frac{S_{Ni} l_{Ni}}{D_{Ni}} \right)^{-1} \left[ \frac{S_{\text{расплав}} l_{\text{расплав}}^2}{D_{\text{расплав}}} \left( \frac{S_{\text{расплав}} l_{\text{расплав}}}{6D_{\text{расплав}}} + \frac{S_{Ni} l_{Ni}}{2D_{Ni}} \right) + \frac{S_{Ni} l_{Ni}^2}{D_{Ni}} \left( \frac{S_{\text{расплав}} l_{\text{расплав}}}{2D_{\text{расплав}}} + \frac{S_{Ni} l_{Ni}}{6D_{Ni}} \right) \right] \quad (2.20)$$

При исследовании селективной диффузии водорода из объёма газовых смесей возникает погрешность, связанная со временем задержки водорода в объёме самой диффузионной ячейки. В рамках данной работы время задержки водорода в объёме ячейки определяли по методу импульсного ввода трассера и учитывали при расчёте диффузионных характеристик.

Исследование диффузии трития через расплав свинца тоже проводили путем определения скорости его проникновения через двуслойную мембрану, одна из которых расплав свинца. Схема процесса представлена на рисунке 2.12. Тритий после выхода из расплава свинца захватывался инертным газом-носителем и направлялся через пробоотборное устройство МТ-1С, использование которого осуществляли по отраслевой инструкции ОИ 001.880-2019 [114]. Тритий в отобранных пробах измеряли с помощью жидкостного сцинтилляционного радиометра Tri-Carb 4810 TR по методике МВИ № 230/350-2013 [115].

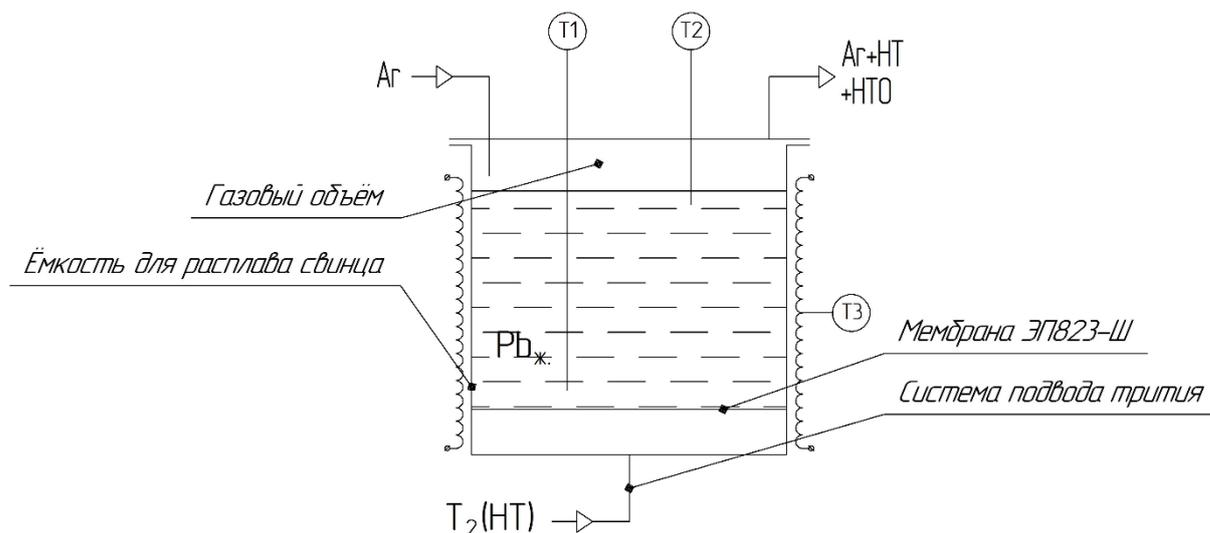


Рисунок 2.12 – Схема эксперимента по диффузии трития через расплав свинцового теплоносителя

### 2.3.2. Используемые материалы

В процессе растворения и диффузии трития использовались модельные составы, имитирующие расплав топливной соли ЖСР. Для этого применялись два состава: «FLiBe» состава 1 (73 % мол. LiF и 27 % мол. BeF<sub>2</sub>) и состава 2 (67 % мол. LiF и 33 % мол. BeF<sub>2</sub>). Эти составы загружались и переплавлялись в графитовых тиглях в защитной атмосфере при температуре 1050 °С (рисунок 2.13), после чего разливались в предварительно прогретые массивные графитовые формы, в результате чего получались отливки в виде усеченных широкогорлых конусов.



а) процесс выплавки соли

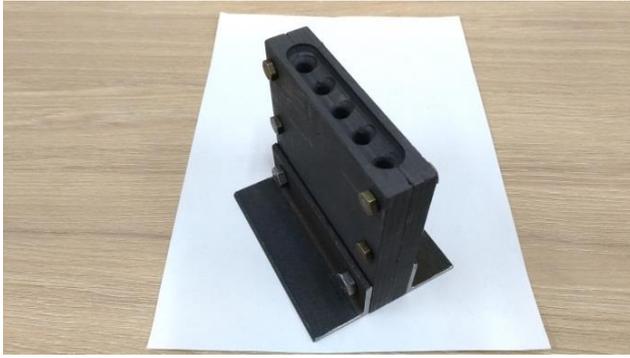


б) процесс остывания соли

Рисунок 2.13 – Процесс выплавки FLiBe, полученного после переплавки

Для загрузки исходных составов в мембранный аппарат использовали кусочки, представляющие собой стержни диаметром 8 мм. Для отливки стержней из расплавленных солей были изготовлены специальные сборные графитовые литьевые формы (рисунок 2.14), которые перед использованием прогревали до 150 °С в течении 30 минут для устранения следов влаги с их поверхности. Перед экспериментом все расплавы солей хранили в эксикаторе над пентаоксидом дифосфора во избежание поглощения влаги поверхностью застывших расплавов солей.

При исследовании диффузии трития в свинцовом теплоносителе использовали расплав свинца с характеристиками, защищёнными в режиме «коммерческая тайна».



а) графитовая форма



б) стержни из солей

Рисунок 2.14 – Графитовая форма для отливки стержней из расплавов FLiBe и сами стержни, получаемые при отливке

## 2.4. Выводы по главе 2

1. Для изучения диффузии трития в конструкционных и функциональных материалах реакторных установок различных типов предлагаются два метода: радиолуминография и мембранный метод. Радиолуминография позволяет определить эффективные коэффициенты диффузии трития в твердых материалах на основе графика распределения трития по глубине образцов. Мембранный метод представляет собой классическую модель диффузии изотопов водорода, где исследуется скорость проникновения водородных изотопов через мембранный образец из одного объема в другой.

2. Исследование диффузии изотопов водорода в расплавах солей реализовано в мембранном аппарате, в котором слой расплава имеет ограниченную геометрию и расположен на мембране из никеля. Анализируется прямая проницаемость водорода из контура в контур.

3. В качестве материалов исследований использованы выпускаемые промышленными предприятиями трубы для оболочек твэлов, трубы парогенератора, а также фрагменты изделий из конструкционных материалов реактора со свинцовым теплоносителем, а именно сплавы марок ЭП823-Ш, ЭП302-Ш и ЭП302М-Ш. В качестве конструкционного материала ЖСР используется никелевый сплав марки ХН80МТЮ. Основой сплава является никель, который с одной стороны обеспечивает сплав необходимой стойкостью материала в расплаве фторидов металлов, а с другой имеет высокие диффузионные характеристики изотопов водорода. Номенклатура кандидатных функциональных материалов ЖСР

ограничена расплавами солей фторидов лития и бериллия различных составов. Расплав состава 1 (73 % мол. LiF и 27 % мол. BeF<sub>2</sub>) планируется использовать в качестве несущей соли для топливных добавок, а расплава состава 2 (67 % мол. LiF и 33 % мол. BeF<sub>2</sub>) является теплоносителем во втором контуре РУ.

4. Для определения диффузионных характеристик трития в материалах разработаны методики проведения исследований различными методами. Подготовлены установки для проведения исследований. Изготовлено необходимой количество образцов, достаточное для достоверности полученных результатов.

5. Для научной обоснованности, достоверности и согласованности получаемых результатов настоящей работы применены образцы сравнения из никеля марки НП2 и нержавеющей стали 316 L. Образцы сравнения подготовлены для отработки режимов и стадий процессов исследований. Образцы сравнения выбраны исходя из доступности материалов и объёма имеющихся литературных данных по исследованию диффузии изотопов водорода.

## ГЛАВА 3 Исследование конструкционных материалов методом радиолюминографии

### 3.1. Оценка влияния различных факторов на измерение коэффициентов диффузии

Для корректного определения диффузионных характеристик трития в исследуемых материалах необходимо было провести изучения влияния различных факторов на распределение трития и выполнения исследований. Для этого проводили оценку влияния 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 радиолюминографии от нескольких часов до 130 дней;
- продолжительность насыщения тритием;
- концентрация трития в смеси изотопов водорода от 0,1 до 12,0 об. %.

#### 3.1.1 Оценка влияния параметров сканирования IP-пластин и различия коэффициентов диффузии трития при исследовании внутренней и внешней поверхности труб

Возможности прибора Amersham Typhoon IP позволяют проводить сканирование «заряженной» IP-пластины с разрешением 10, 25, 50 и 100 мкм. Так как среди образцов есть твэльные стальные трубки толщиной 0,5 мм, то условия экспериментов подбирали таким образом, чтобы тритий не проникал насквозь, следовательно, необходимо исследовать очень тонкий слой. Так как разрешение в 50 и 100 мкм для таких исследований неприемлемо, а 10 мкм требует значительных временных затрат при сканировании IP-пластины, то было проведено сравнение результатов при разрешениях 10 и 25 мкм.

При эксплуатации атомного реактора тритий, образующийся в результате тройного деления, проникает через оболочку твэла изнутри и, так как процесс

диффузии трития зависит от множества параметров, то было проведено измерение характеристик при движении водорода через внутреннюю и наружную стенки трубки твэлов. Исследования проводили на образцах стали ЭП823-Ш после их выдержки в тритии. После резки образцов снимали профили распределения трития. Результаты расчётов представлены в таблице 3.1.

Как видно из представленных данных, результаты для твэльных труб одинаковые в пределах каждой группы. Разрешения в 25 мкм при сканировании вполне достаточно для проведения исследований. Диффузионные характеристики трития при проникновении в трубки с двух сторон идентичны.

Таблица 3.1 – Результат исследований влияния параметров сканирования IP-пластин и коэффициентов диффузии трития при движении через внутреннюю и наружную поверхности труб

Температура, °С		500				
Марка стали		ЭП823-Ш				
Вид образца		Труба				
Поверхность исследования		Наружная			Внутренняя	
Разрешение сканирования		10 мкм	25 мкм	25 мкм	10 мкм	25 мкм
Номер профиля и результат расчёта эффективного коэффициента диффузии, см <sup>2</sup> /с	1	$3,20 \cdot 10^{-x}$	$4,00 \cdot 10^{-x}$	$3,00 \cdot 10^{-x}$	$2,20 \cdot 10^{-x}$	$2,20 \cdot 10^{-x}$
	2	$2,50 \cdot 10^{-x}$	$2,10 \cdot 10^{-x}$	$2,70 \cdot 10^{-x}$	$4,50 \cdot 10^{-x}$	$3,50 \cdot 10^{-x}$
	3	$2,90 \cdot 10^{-x}$	$4,80 \cdot 10^{-x}$	$2,20 \cdot 10^{-x}$	$4,50 \cdot 10^{-x}$	$4,00 \cdot 10^{-x}$
	4	$4,40 \cdot 10^{-x}$	$2,50 \cdot 10^{-x}$	$4,00 \cdot 10^{-x}$	$2,10 \cdot 10^{-x}$	$3,00 \cdot 10^{-x}$
	5	$2,75 \cdot 10^{-x}$	$2,50 \cdot 10^{-x}$	$4,20 \cdot 10^{-x}$	$2,50 \cdot 10^{-x}$	$3,50 \cdot 10^{-x}$
	6	$3,55 \cdot 10^{-x}$	$2,00 \cdot 10^{-x}$	$2,70 \cdot 10^{-x}$	$3,00 \cdot 10^{-x}$	$2,70 \cdot 10^{-x}$
	7	-	$4,20 \cdot 10^{-x}$	$3,00 \cdot 10^{-x}$	-	$4,80 \cdot 10^{-x}$
	8	-	$5,30 \cdot 10^{-x}$	$2,20 \cdot 10^{-x}$	-	$2,50 \cdot 10^{-x}$
	9	-	$4,50 \cdot 10^{-x}$	$4,20 \cdot 10^{-x}$	-	$2,30 \cdot 10^{-x}$
	10	-	$2,30 \cdot 10^{-x}$	$4,30 \cdot 10^{-x}$	-	$2,00 \cdot 10^{-x}$
Среднее D, см <sup>2</sup> /с		$3,23 \cdot 10^{-x}$	$3,22 \cdot 10^{-x}$	$3,42 \cdot 10^{-x}$	$3,25 \cdot 10^{-x}$	$3,13 \cdot 10^{-x}$
Примечание: x – введенный коэффициент для сохранения режима «коммерческая тайна»						

### 3.1.2 Оценка влияния продолжительности экспозиции в тритии на коэффициенты его диффузии в стальных образцах

Несмотря на то, что используемая модель для расчёта коэффициентов диффузии учитывает время насыщения тритием (формула (2.1)), необходимо было доказать это эмпирически. В процессе использовали образцы сталей ЭП823-Ш, ЭП302-Ш и ЭП302М-Ш, которые насыщали при температуре 500 °С со временем выдержки 120 и 360 минут. Затем образцы резали поперек оси и исследовали методом радиоллюминографии. В таблице 3.2 представлен результат определения коэффициентов диффузии для образцов трубы с оксидным слоем и стержня без него из стали ЭП823-Ш. Значения эффективных коэффициентов диффузии для других сталей имеют идентичное поведение.

Таблица 3.2 – Результат определения коэффициентов диффузии трития в исследуемых образцах при времени выдержки 120 и 360 минут

Температура, °С		500			
Марка стали		ЭП823-Ш		ЭП823-Ш	
Вид образца		Труба		Стержень	
Время насыщения, мин		120	360	120	360
Номер профиля и результат расчёта эффективного коэффициента диффузии, см <sup>2</sup> /с	1	$3,00 \cdot 10^{-x}$	$4,50 \cdot 10^{-x}$	$3,00 \cdot 10^{-x}$	$3,00 \cdot 10^{-x}$
	2	$3,50 \cdot 10^{-x}$	$2,30 \cdot 10^{-x}$	$1,40 \cdot 10^{-x}$	$1,30 \cdot 10^{-x}$
	3	$2,50 \cdot 10^{-x}$	$3,50 \cdot 10^{-x}$	$3,00 \cdot 10^{-x}$	$2,50 \cdot 10^{-x}$
	4	$4,50 \cdot 10^{-x}$	$4,20 \cdot 10^{-x}$	$1,20 \cdot 10^{-x}$	$4,00 \cdot 10^{-x}$
	5	$4,20 \cdot 10^{-x}$	-	$2,50 \cdot 10^{-x}$	-
	6	$1,80 \cdot 10^{-x}$	-	$3,50 \cdot 10^{-x}$	-
	7	$3,30 \cdot 10^{-x}$	-	$1,30 \cdot 10^{-x}$	-
	8	$2,20 \cdot 10^{-x}$	-	$4,80 \cdot 10^{-x}$	-
	9	$4,20 \cdot 10^{-x}$	-	$4,50 \cdot 10^{-x}$	-
	10	$4,30 \cdot 10^{-x}$	-	$2,00 \cdot 10^{-x}$	-
Среднее D, см <sup>2</sup> /с		$3,35 \cdot 10^{-x}$	$3,63 \cdot 10^{-x}$	$2,72 \cdot 10^{-x}$	$2,70 \cdot 10^{-x}$

Примечание: x – введенный коэффициент для сохранения режима «коммерческая тайна»

В обоих случаях коэффициенты диффузии имеют одинаковые значения, что доказывает уместность использования данной модели и то, что допускается изменение времени насыщения тритием при проведении экспериментов с другими температурами.

### 3.1.3 Влияние продолжительности хранения разрезанных образцов на измерение коэффициентов диффузии

Метод радиолуминографии измеряет активность трития исключительно в тонком поверхностном слое. Состояние поверхности значительно влияет на распределение трития, поэтому крайне важна точность при подготовке срезов. Срез должен быть абсолютно плоским, без наклонных плоскостей и дефектов. Для резки образцов применялся высокоточный отрезной станок «Brillant 221» (Германия), который обеспечивал подшлифовку с автоматической подачей образца, тактовым шагом и программируемым управлением.

Так как срезы находятся в среде с тритием как во время изготовления, так и до проведения измерений, на свежеприготовленных поверхностях могут происходить сорбционные процессы [116], что может исказить истинное распределение трития.

Для проверки гипотезы были проведены измерения коэффициентов диффузии трития для одних и тех же материалов непосредственно после резки и после хранения в течение 3120 часов. Всё это время исследуемые образцы находились в полиэтиленовых пакетах с застежками. Результат измерений представлен в таблицах 3.3 и 3.4.

Полученные коэффициенты для всех типов образцов с учетом погрешностей измерения имеют одинаковые значения в своих группах. Этот факт сигнализирует о том, что при хранении образцов в течение 3120 часов с минимальным доступом влажного атмосферного воздуха, можно проводить их исследования методом радиолуминографии в любое время, не внося искажений в результаты измерений.

Таблица 3.3 – Результат измерения коэффициентов диффузии трития для образцов из стали ЭП823-Ш с разным временем хранения

Температура, °С		500							
Марка стали		ЭП823-Ш				ЭП823-Ш			
Вид образца		Труба				Стержень			
Время хранения, ч		< 2	3120	< 2	3120	< 2	3120	< 2	3120
Номер профиля и результат расчёта эффективного коэффициента диффузии, см <sup>2</sup> /с	1	3,00·10 <sup>-x</sup>	4,10·10 <sup>-x</sup>	4,50·10 <sup>-x</sup>	2,50·10 <sup>-x</sup>	3,00·10 <sup>-x</sup>	2,20·10 <sup>-x</sup>	3,00·10 <sup>-x</sup>	2,30·10 <sup>-x</sup>
	2	3,50·10 <sup>-x</sup>	1,00·10 <sup>-x</sup>	1,50·10 <sup>-x</sup>	2,00·10 <sup>-x</sup>	1,40·10 <sup>-x</sup>	1,50·10 <sup>-x</sup>	1,40·10 <sup>-x</sup>	1,50·10 <sup>-x</sup>
	3	2,50·10 <sup>-x</sup>	1,90·10 <sup>-x</sup>	1,30·10 <sup>-x</sup>	3,00·10 <sup>-x</sup>	3,00·10 <sup>-x</sup>	3,60·10 <sup>-x</sup>	3,00·10 <sup>-x</sup>	2,00·10 <sup>-x</sup>
	4	4,50·10 <sup>-x</sup>	3,10·10 <sup>-x</sup>	1,70·10 <sup>-x</sup>	2,30·10 <sup>-x</sup>	1,20·10 <sup>-x</sup>	1,50·10 <sup>-x</sup>	1,20·10 <sup>-x</sup>	4,50·10 <sup>-x</sup>
	5	4,20·10 <sup>-x</sup>	-	1,50·10 <sup>-x</sup>	-	2,50·10 <sup>-x</sup>	-	2,50·10 <sup>-x</sup>	-
	6	1,80·10 <sup>-x</sup>	-	3,50·10 <sup>-x</sup>	-	3,50·10 <sup>-x</sup>	-	3,50·10 <sup>-x</sup>	-
	7	3,30·10 <sup>-x</sup>	-	3,50·10 <sup>-x</sup>	-	1,30·10 <sup>-x</sup>	-	1,30·10 <sup>-x</sup>	-
	8	2,20·10 <sup>-x</sup>	-	1,50·10 <sup>-x</sup>	-	4,80·10 <sup>-x</sup>	-	6,00·10 <sup>-x</sup>	-
	9	4,20·10 <sup>-x</sup>	-	2,30·10 <sup>-x</sup>	-	4,50·10 <sup>-x</sup>	-	8,50·10 <sup>-x</sup>	-
	10	4,30·10 <sup>-x</sup>	-	1,50·10 <sup>-x</sup>	-	2,00·10 <sup>-x</sup>	-	2,00·10 <sup>-x</sup>	-
Среднее D, см <sup>2</sup> /с		3,35·10 <sup>-x</sup>	2,53·10 <sup>-x</sup>	2,28·10 <sup>-x</sup>	2,45·10 <sup>-x</sup>	2,72·10 <sup>-x</sup>	2,20·10 <sup>-x</sup>	3,24·10 <sup>-x</sup>	2,58·10 <sup>-x</sup>
Примечание: x – введенный коэффициент для сохранения режима «коммерческая тайна»									

Таблица 3.4 – Результат измерения коэффициентов диффузии трития для образцов из стали ЭП302-Ш и ЭП302М-Ш с разным временем хранения

Температура, °С		500							
Марка стали		ЭП302-Ш				ЭП302М-Ш			
Вид образца		Пластина				Труба			
Время хранения, ч		< 2	3120	< 2	3120	< 2	3120	< 2	3120
Номер профиля и результат расчёта эффективного коэффициента диффузии, см <sup>2</sup> /с	1	2,00·10 <sup>-x</sup>	2,30·10 <sup>-x</sup>	9,50·10 <sup>-(x+1)</sup>	1,00·10 <sup>-x</sup>	8,00·10 <sup>-(x+1)</sup>	1,00·10 <sup>-x</sup>	7,80·10 <sup>-(x+1)</sup>	8,60·10 <sup>-(x+1)</sup>
	2	2,20·10 <sup>-x</sup>	9,00·10 <sup>-(x+1)</sup>	1,50·10 <sup>-x</sup>	2,00·10 <sup>-x</sup>	7,50·10 <sup>-(x+1)</sup>	1,00·10 <sup>-x</sup>	6,00·10 <sup>-(x+1)</sup>	1,30·10 <sup>-x</sup>
	3	2,00·10 <sup>-x</sup>	2,00·10 <sup>-x</sup>	1,00·10 <sup>-x</sup>	1,50·10 <sup>-x</sup>	9,50·10 <sup>-(x+1)</sup>	9,00·10 <sup>-(x+1)</sup>	8,00·10 <sup>-(x+1)</sup>	5,00·10 <sup>-(x+1)</sup>
	4	1,50·10 <sup>-x</sup>	1,00·10 <sup>-x</sup>	1,80·10 <sup>-x</sup>	1,50·10 <sup>-x</sup>	1,00·10 <sup>-x</sup>	8,00·10 <sup>-(x+1)</sup>	8,50·10 <sup>-(x+1)</sup>	6,00·10 <sup>-(x+1)</sup>
	5	1,50·10 <sup>-x</sup>	-	1,20·10 <sup>-x</sup>	-	9,00·10 <sup>-(x+1)</sup>	-	9,50·10 <sup>-(x+1)</sup>	-
	6	1,20·10 <sup>-x</sup>	-	8,00·10 <sup>-(x+1)</sup>	-	8,00·10 <sup>-(x+1)</sup>	-	1,20·10 <sup>-x</sup>	-
	7	8,50·10 <sup>-(x+1)</sup>	-	1,50·10 <sup>-x</sup>	-	7,50·10 <sup>-(x+1)</sup>	-	2,00·10 <sup>-x</sup>	-
	8	1,50·10 <sup>-x</sup>	-	1,20·10 <sup>-x</sup>	-	1,00·10 <sup>-x</sup>	-	1,50·10 <sup>-x</sup>	-
	9	2,20·10 <sup>-x</sup>	-	2,00·10 <sup>-x</sup>	-	9,00·10 <sup>-(x+1)</sup>	-	7,50·10 <sup>-(x+1)</sup>	-
	10	9,00·10 <sup>-(x+1)</sup>	-	1,00·10 <sup>-x</sup>	-	3,00·10 <sup>-x</sup>	-	1,40·10 <sup>-x</sup>	-
Среднее D, см <sup>2</sup> /с		1,59·10 <sup>-x</sup>	1,55·10 <sup>-x</sup>	1,30·10 <sup>-x</sup>	1,50·10 <sup>-x</sup>	1,09·10 <sup>-x</sup>	9,25·10 <sup>-(x+1)</sup>	1,08·10 <sup>-x</sup>	8,15·10 <sup>-(x+1)</sup>
Примечание: x – введенный коэффициент для сохранения режима «коммерческая тайна»									

### 3.1.4 Влияние концентрации трития в газовой смеси

Чтобы воссоздать условия близкие к реакторным для проведения всех исследований использовали газовую смесь Н-Т, содержащая 0,1 об. % трития. Известно, что тритий ввиду своих особенностей имеет более высокие коэффициенты диффузии относительно трития, из-за чего, проникая вглубь материала, он может заполнить все вакантные области и препятствовать поступлению сверхтяжёлого изотопа водорода. Поэтому был проведен эксперимент с использованием газовых смесей, содержащих 0,1; 1,11 и 11,74 об. % трития. Исследования проводили на сплавах ЭП823-Ш, ЭП302-Ш и ЭП302М-Ш. Коэффициенты диффузии были рассчитаны по описанной методике, результаты представлены в таблицах 3.5 – 3.6.

Таблица 3.5 – Сравнительный анализ коэффициентов диффузии для образцов из сплава ЭП823-Ш, выдержанных в газовых смесях изотопов водорода, содержащих 0,1; 1,11 и 11,74 об. % трития

Температура, °С	500						
Марка стали	ЭП823-Ш						
Вид образца	Труба			Стержень			
Концентрация трития, об. %	0,10	1,11	11,74	0,10	1,11	11,74	
Номер профиля и результат расчёта эффективного коэффициента диффузии, см <sup>2</sup> /с	1	$3,00 \cdot 10^{-x}$	$2,00 \cdot 10^{-x}$	$4,50 \cdot 10^{-x}$	$3,00 \cdot 10^{-x}$	$2,20 \cdot 10^{-x}$	$3,00 \cdot 10^{-x}$
	2	$3,50 \cdot 10^{-x}$	$2,70 \cdot 10^{-x}$	$1,50 \cdot 10^{-x}$	$1,40 \cdot 10^{-x}$	$2,50 \cdot 10^{-x}$	$1,40 \cdot 10^{-x}$
	3	$2,50 \cdot 10^{-x}$	$2,50 \cdot 10^{-x}$	$1,10 \cdot 10^{-x}$	$3,00 \cdot 10^{-x}$	$2,50 \cdot 10^{-x}$	$3,00 \cdot 10^{-x}$
	4	$4,50 \cdot 10^{-x}$	$2,20 \cdot 10^{-x}$	$1,00 \cdot 10^{-x}$	$1,20 \cdot 10^{-x}$	$2,00 \cdot 10^{-x}$	$1,20 \cdot 10^{-x}$
	5	$4,20 \cdot 10^{-x}$	$2,20 \cdot 10^{-x}$	$1,50 \cdot 10^{-x}$	$2,50 \cdot 10^{-x}$	$1,50 \cdot 10^{-x}$	$2,50 \cdot 10^{-x}$
	6	$1,80 \cdot 10^{-x}$	$2,20 \cdot 10^{-x}$	$7,50 \cdot 10^{-x}$	$3,50 \cdot 10^{-x}$	$5,00 \cdot 10^{-x}$	$3,50 \cdot 10^{-x}$
	7	$3,30 \cdot 10^{-x}$	$1,40 \cdot 10^{-x}$	$3,50 \cdot 10^{-x}$	$1,30 \cdot 10^{-x}$	$1,50 \cdot 10^{-x}$	$1,30 \cdot 10^{-x}$
	8	$2,20 \cdot 10^{-x}$	$1,50 \cdot 10^{-x}$	$1,50 \cdot 10^{-x}$	$4,80 \cdot 10^{-x}$	$9,00 \cdot 10^{-(x+1)}$	$4,00 \cdot 10^{-x}$
	9	$4,20 \cdot 10^{-x}$	$2,30 \cdot 10^{-x}$	$2,30 \cdot 10^{-x}$	$4,50 \cdot 10^{-x}$	$1,50 \cdot 10^{-x}$	$9,50 \cdot 10^{-(x+1)}$
	10	$4,30 \cdot 10^{-x}$	$4,00 \cdot 10^{-x}$	$1,50 \cdot 10^{-x}$	$2,00 \cdot 10^{-x}$	$5,00 \cdot 10^{-x}$	$2,00 \cdot 10^{-x}$
Среднее D, см <sup>2</sup> /с	$3,35 \cdot 10^{-x}$	$2,30 \cdot 10^{-x}$	$2,59 \cdot 10^{-x}$	$2,72 \cdot 10^{-x}$	$2,46 \cdot 10^{-x}$	$2,29 \cdot 10^{-x}$	
Примечание: x – введенный коэффициент для сохранения режима «коммерческая тайна»							

Для большинства образцов полученные характеристики лежат внутри доверительного интервала. В пределах наблюдаемых погрешностей при выполнении измерений, можно сказать, что изотопная концентрация трития практически не влияет на коэффициенты его диффузии.

Таблица 3.6 – Сравнительный анализ коэффициентов диффузии для образцов из сплавов ЭП302-Ш и ЭП302М-Ш, выдержанных в газовых смесях изотопов водорода, содержащих 0,1; 1,11 и 11,74 об. % трития

Температура, °С	500						
Марка стали	ЭП302-Ш			ЭП302М-Ш			
Вид образца	Пластина			Труба			
Концентрация трития, об. %	0,10	1,11	11,74	0,10	1,11	11,74	
Номер профиля и результат расчёта эффективного коэффициента диффузии, см <sup>2</sup> /с	1	$2,00 \cdot 10^{-x}$	$3,00 \cdot 10^{-x}$	$9,50 \cdot 10^{-(x+1)}$	$8,00 \cdot 10^{-(x+1)}$	$1,50 \cdot 10^{-x}$	$3,00 \cdot 10^{-x}$
	2	$2,20 \cdot 10^{-x}$	$1,80 \cdot 10^{-x}$	$1,50 \cdot 10^{-x}$	$7,50 \cdot 10^{-(x+1)}$	$3,00 \cdot 10^{-x}$	$4,50 \cdot 10^{-x}$
	3	$2,00 \cdot 10^{-x}$	$2,40 \cdot 10^{-x}$	$1,00 \cdot 10^{-x}$	$9,50 \cdot 10^{-(x+1)}$	$1,40 \cdot 10^{-x}$	$8,00 \cdot 10^{-(x+1)}$
	4	$1,50 \cdot 10^{-x}$	$1,10 \cdot 10^{-x}$	$1,80 \cdot 10^{-x}$	$1,00 \cdot 10^{-x}$	$8,00 \cdot 10^{-(x+1)}$	$8,50 \cdot 10^{-(x+1)}$
	5	$1,50 \cdot 10^{-x}$	$1,00 \cdot 10^{-x}$	$1,20 \cdot 10^{-x}$	$9,00 \cdot 10^{-(x+1)}$	$1,10 \cdot 10^{-x}$	$1,30 \cdot 10^{-x}$
	6	$1,20 \cdot 10^{-x}$	$1,50 \cdot 10^{-x}$	$7,90 \cdot 10^{-(x+1)}$	$8,00 \cdot 10^{-(x+1)}$	$9,50 \cdot 10^{-(x+1)}$	$1,20 \cdot 10^{-x}$
	7	$8,50 \cdot 10^{-(x+1)}$	$1,80 \cdot 10^{-x}$	$1,50 \cdot 10^{-x}$	$9,50 \cdot 10^{-(x+1)}$	$2,00 \cdot 10^{-x}$	$2,00 \cdot 10^{-x}$
	8	$1,50 \cdot 10^{-x}$	$1,60 \cdot 10^{-x}$	$1,20 \cdot 10^{-x}$	$1,00 \cdot 10^{-x}$	$1,60 \cdot 10^{-x}$	$1,50 \cdot 10^{-x}$
	9	$2,20 \cdot 10^{-x}$	$1,20 \cdot 10^{-x}$	$2,00 \cdot 10^{-x}$	$9,00 \cdot 10^{-(x+1)}$	$2,60 \cdot 10^{-x}$	$8,50 \cdot 10^{-(x+1)}$
	10	$9,00 \cdot 10^{-(x+1)}$	$1,30 \cdot 10^{-x}$	$1,00 \cdot 10^{-x}$	$3,00 \cdot 10^{-x}$	$2,50 \cdot 10^{-x}$	$9,70 \cdot 10^{-(x+1)}$
Среднее D, см <sup>2</sup> /с	$1,59 \cdot 10^{-x}$	$1,67 \cdot 10^{-x}$	$1,29 \cdot 10^{-x}$	$1,11 \cdot 10^{-x}$	$1,75 \cdot 10^{-x}$	$1,70 \cdot 10^{-x}$	

Примечание: x – введенный коэффициент для сохранения режима «коммерческая тайна»

### 3.2. Верификация метода радиолуминографии

Для отработки процесса и верификации методики определения эффективных коэффициентов диффузии методом радиолуминографии было проведено исследование образцов из сталей марок ЭП823-Ш, 316 L и никеля марки НП2 (см. подраздел 2.1.2). На рисунке 3.1 представлена радиолуминограмма образцов после насыщения тритием и изготовления шлифа. Переход от синего к красному цвету отражает увеличение активности трития в исследуемых образцах.

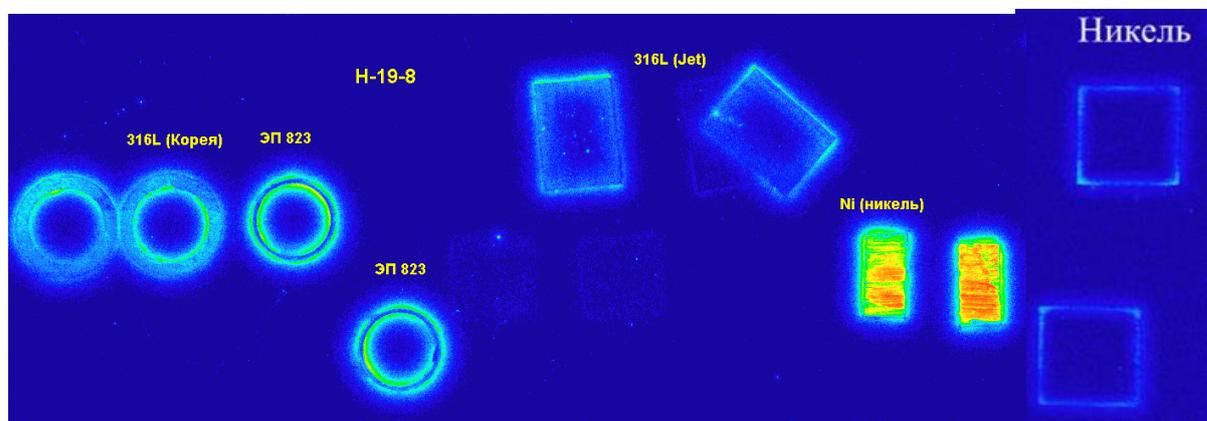
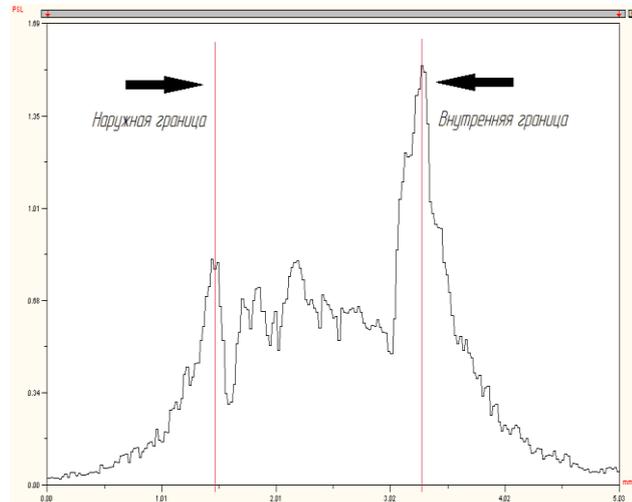
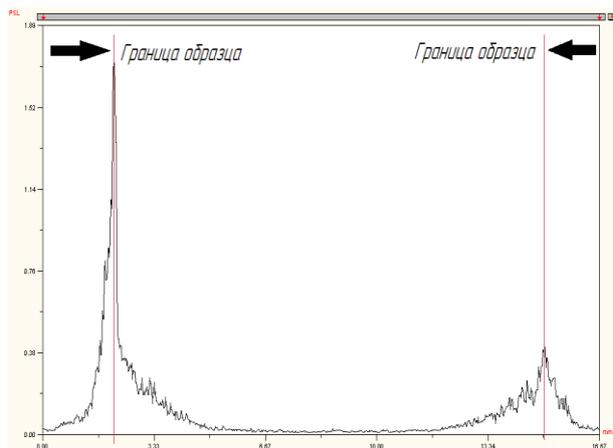


Рисунок 3.1 – Радиолуминограммы образцов для исследования

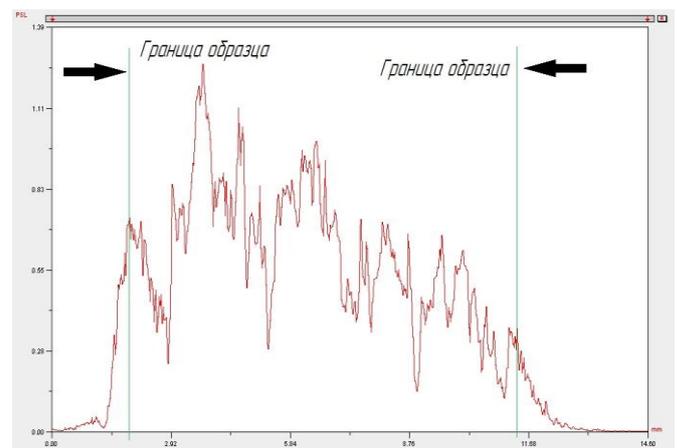
На рисунке 3.2 представлены профили распределения трития в исследуемых материалах. Из рисунков 3.1 и 3.2 видно, что трубы из стали 316 L (толщина 1,5 мм) и никель (толщина 5 мм) насквозь пропитаны тритием, а это значит, что эти материалы имеют более высокие коэффициенты диффузии.



а) труба 316 L



б) пластина 316 L



в) никель НП2 толщиной 5 мм

Рисунок 3.2 – Профили распределения трития в исследуемых материалах

Для верификации полученных результатов проведен сравнительный анализ с имеющимися данными по никелю НП2 и стали марки 316 L (таблица 3.7).

Полученные экспериментальные данные для стали 316 L и никеля соответствуют литературным данным. Никель должен иметь значения коэффициентов диффузии трития на порядок выше, чем сталь 316 L, что и наблюдали экспериментально при обработке радиолуминограмм.

Таблица 3.7 – Сравнение экспериментально полученных коэффициентов диффузии с литературными данными для температуры 723 К

Материал	Марка	Источник	Коэффициент диффузии, м <sup>2</sup> /с
Сталь	ЭП823-Ш	Эксперимент на тритии	$(4,60 \pm 0,41) \cdot 10^{-x}$
Сталь	316 L (Jet, Великобритания)	Эксперимент на тритии	$(1,322 \pm 0,086) \cdot 10^{-10}$
Сталь	316 L (Jet, Великобритания)	Эксперимент с пересчётом на протий	$(2,29 \pm 0,15) \cdot 10^{-10}$
Сталь	316 L	[117] для протия	$2,31 \cdot 10^{-10}$
Сталь	304 L	[118] для протия	$2,39 \cdot 10^{-10}$
Никель	НП2	Эксперимент, пересчёт на протий	$(3,28 \pm 0,33) \cdot 10^{-10}$
Никель	-	[119] для протия	$4,72 \cdot 10^{-10}$

Примечание: x – введённый коэффициент для сохранения режима «коммерческая тайна»

В работе [120] было определено соотношение между интенсивностью люминесценции и активностью трития с использованием микрошкал RPA 506 и 507 фирмы «Амершам» (США) в качестве стандартных образцов. В результате было установлено, что между активностью ФСЛ и активностью трития существует прямо пропорциональная зависимость, которая была рассчитана по формуле

$$A_{\text{ФСЛ}} = K \cdot A_{\text{трития}}, \quad (3.1)$$

где  $K = 18,15 \pm 1,39$ .

Зная, что 1 см<sup>3</sup> трития имеет активность 2,5808 Ки, можно перевести активность ФСЛ в объём трития. При этом, значение коэффициента диффузии останется прежним, а изменится значение начальной концентрации на поверхности ( $c_0$ ).

Так же в работе [120] проведен анализ погрешности измерений при использовании метода радиолюминографии, которая составила  $\pm 10\%$ .

### 3.3. Результат исследований диффузионных характеристик трития в образцах методом радиолуминографии

В результате сканирования были получены радиолуминограммы срезов образцов сплава ХН80МТЮ после всех насыщений тритием. На рисунке 3.3 представлена радиолуминограмма одного из исследуемых образцов, а на рисунке 3.4 представлен типовой профиль распределения трития на этих образцах.

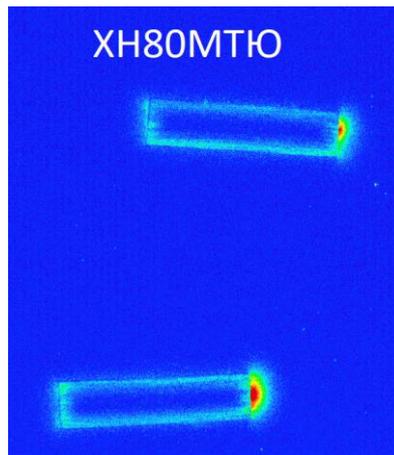


Рисунок 3.3 – Радиолуминограмма образцов из сплава ХН80МТЮ после выдержки в тритии

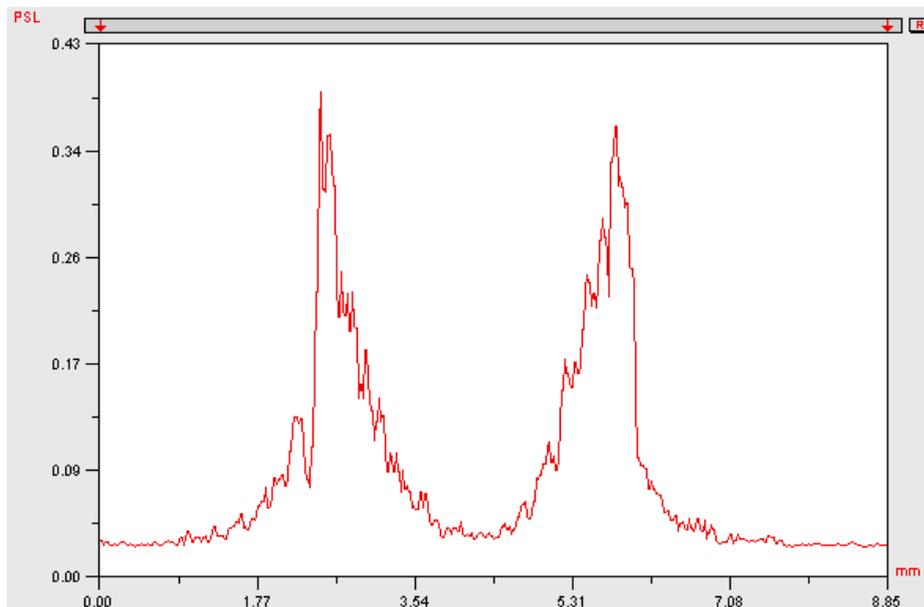


Рисунок 3.4 – Профиль распределения трития на срезе образца из сплава ХН80МТЮ

Типовой профиль после математической обработки представлен на рисунке 3.5.

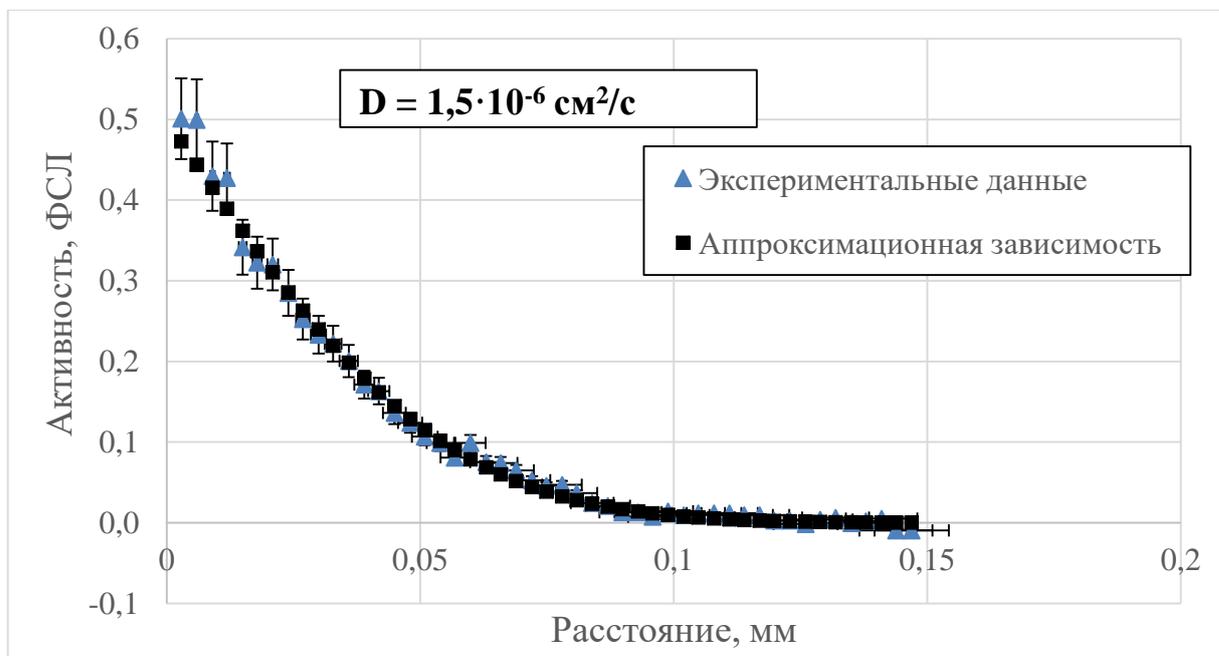


Рисунок 3.5 – Результат математической обработки профиля распределения трития в образце из сплава ХН80МТЮ

В таблице 3.8 представлен результат расчёта эффективных коэффициентов диффузии трития при температурах от 450 до 600 °С (723-873 К) для сплава ХН80МТЮ.

Таблица 3.8 – Результат расчёта эффективных коэффициентов диффузии трития для сплава ХН80МТЮ в интервале температур от 450 до 600 °С

Температура, °С	450	450	500	550	600	
Температура, К	723	723	773	823	873	
$1000/T, \text{ K}^{-1}$	1,383	1,383	1,293	1,215	1,145	
Номер профиля и результат расчёта эффективного коэффициента диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$	1	1,4E-06	3,5E-06	4,0E-06	5,5E-06	7,7E-06
	2	1,2E-06	2,5E-06	3,0E-06	5,4E-06	3,5E-06
	3	1,3E-06	1,8E-06	3,0E-06	4,5E-06	6,7E-06
	4	2,0E-06	2,2E-06	3,5E-06	4,4E-06	4,2E-06
	5	2,3E-06	2,4E-06	3,8E-06	4,5E-06	8,6E-06
	6	9,5E-07	3,0E-06	3,6E-06	5,0E-06	8,5E-06
	7	1,5E-06	3,0E-06	2,3E-06	3,7E-06	5,9E-06
	8	1,5E-06	2,2E-06	1,5E-06	3,9E-06	5,0E-06
	9	2,6E-06	3,2E-06	1,2E-06	5,0E-06	3,3E-06
	10	2,5E-06	2,0E-06	3,5E-06	3,9E-06	6,0E-06
	11	2,5E-06	2,7E-06	2,6E-06	5,5E-06	9,1E-06
	12	1,0E-06	2,5E-06	5,0E-06	4,0E-06	9,0E-06
	13	2,0E-06	1,3E-06		5,0E-06	
	14	1,2E-06	1,5E-06		5,3E-06	
	15	2,0E-06	2,0E-06		5,0E-06	
	16	2,5E-06	3,0E-06		3,9E-06	
Среднее арифметическое $D, \text{ см}^2/\text{с}$	1,78E-06	2,43E-06	3,08E-06	4,66E-06	6,46E-06	
$-\text{LN}(D)$	13,24	12,93	12,69	12,28	11,95	
$\Delta(-\text{LN}(D))$	0,21	0,15	0,26	0,12	0,38	
$\Delta D$	3,89E-07	4,11E-07	7,45E-07	7,65E-07	2,59E-06	

По полученным данным был построен график температурной зависимости натурального логарифма эффективных коэффициентов диффузии трития для сплава ХН80МТЮ в интервале температур от 450 до 600 °С (рисунок 3.6).

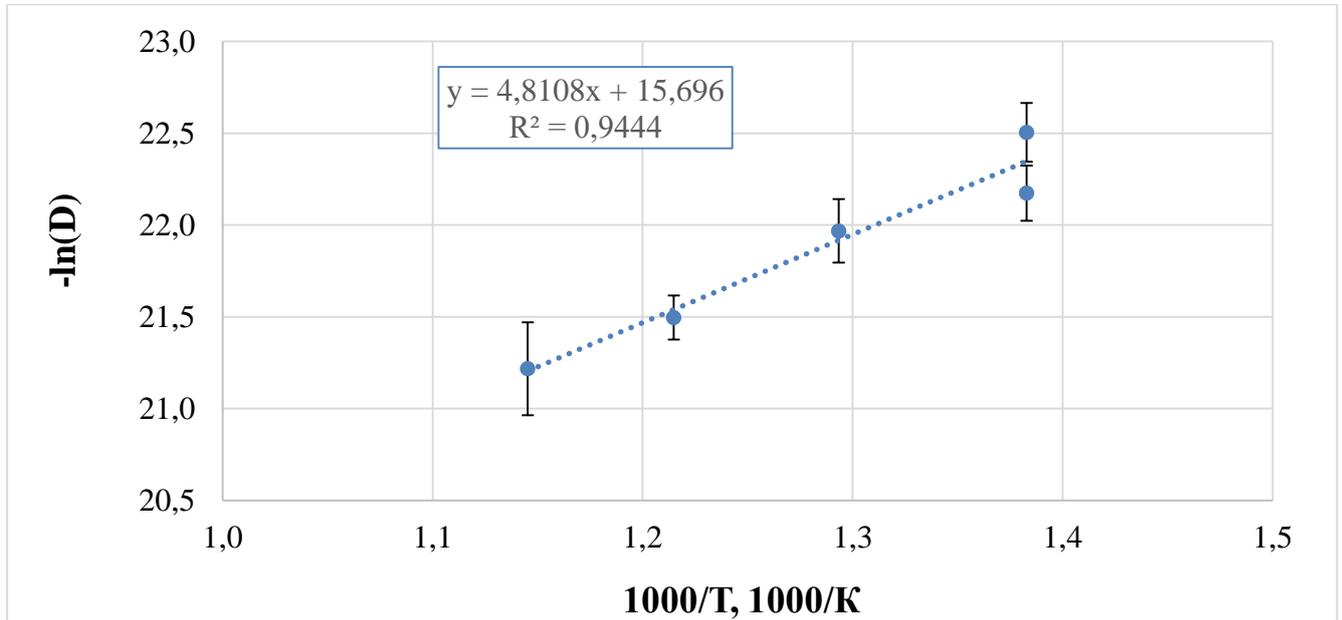


Рисунок 3.6 – Температурная зависимость логарифма эффективных коэффициентов диффузии трития ( $\text{м}^2/\text{с}$ ) для сплава ХН80МТЮ, полученная методом радиолюминографии

Температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии трития для сплава ХН80МТЮ в интервале температур от 450 до 600 °С, полученная методом радиолюминографии, описывается следующим уравнением

$$D_{\text{эф}} = (1,58 \pm 0,10) \cdot 10^{-7} \cdot e^{-(40,0 \pm 2,6) \cdot 10^3 / RT} \left[ \text{м}^2/\text{с} \right] \quad (3.2)$$

При более высоких температурах для метода радиолюминографии наблюдали увеличение погрешности измерений. Для использования математической модели с постоянным источником и бесконечным стоком необходимо поддерживать постоянное давление трития снаружи и гарантировать его отсутствие внутри образцов, а из-за движения трития вглубь со всех сторон и малой толщины исследуемых материалов (всего около 3,7 мм), приходилось уменьшать время эксперимента до 5-10 минут. В результате, даже при быстром принудительном охлаждении аппарата с образцом процесс диффузии трития продолжался, а время никак не учитывали. В итоге, время охлаждения аппарата до

температур, при которых существенно снижаются диффузионные характеристики трития, может достигать 1 минуты и является существенным на фоне длительности самого процесса, что увеличивало ошибку измерения.

### 3.4. Выводы по главе 3

1 Проведены комплексные испытания с оценкой влияния различных факторов на измерение диффузионных характеристик трития в реакторных сталях методом радиолуминографии. 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 радиолуминографии, от нескольких часов до 130 дней;
- продолжительность насыщения тритием;
- концентрация трития в смеси изотопов водорода, от 0,1 до 12,0 об. %.

2 Для отработки методики радиолуминографии 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. От температуры процесса зависит глубина проникновения трития, а от давления и времени насыщения концентрация трития в приповерхностном диффузионном слое.

3 По разработанной методике были определены эффективные коэффициенты диффузии трития в никеле марки НП2 и нержавеющей стали марки 316 L. Сравнительный анализ показал высокую согласованность полученных результатов с литературными данными. Среднее значение эффективного

коэффициента диффузии в пересчете на протий для стали 316 L в данной работе составило  $2,29 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с при этом его литературное значение  $2,31 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с [117].

4 В результате проведенных исследований были получены уравнения для расчёта эффективных коэффициентов диффузии в интервале температур от 450 до 600 °С для образцов из сплава ХН80МТЮ, что позволяет прогнозировать скорость диффузии трития. Значения коэффициентов диффузии (м<sup>2</sup>/с) составили для ХН80МТЮ:  $D_{эф} = (1,58 \pm 0,10) \cdot 10^{-7} \cdot e^{-(40,0 \pm 2,6) \cdot 10^3 / RT}$  (450-600 °С). 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

### 4.1. Отработка режимов диффузионных испытаний с использованием образца сравнения

Собранный аппарат с образцом после проверки на герметичность, был размещён в составе установки «БВИ». На установке с помощью гелия были определены объёмы всех коммуникаций, включая внутренний объём образца. На каждом из образцов было поставлено по 6 экспериментов в интервале температур от 436 до 776 °С, параметры экспериментов представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Параметры процессов диффузионных испытаний образцов из никеля

№ эксп.	Температура процесса, °С	Температура процесса, К	Давление водорода, торр
1	436	709	754
2	453	726	751
3	462	735	760
4	476	749	795
5	532	805	757
6	548	821	768
7	550	823	764
8	554	827	495
9	598	871	764
10	598	872	763
11	599	872	764
12	633	906	776
13	651	924	766
14	666	939	776
15	687	960	773
16	698	971	772
17	713	986	774
18	717	990	774
19	723	997	775
20	729	1002	778
21	754	1027	774
22	758	1031	773
23	769	1042	775
24	776	1050	776

Размеры мембраны были определены после резки образца на электроэрозионном станке ЕХСЕТЕК v380 после проведения всех экспериментов. За результат измерений взято среднее арифметическое по 10 замерам каждого параметра.

По экспериментальным данным были определены поток водорода через образец после стабилизации,  $\Phi_H$  (см<sup>3</sup>/с), эффективные коэффициенты диффузии для объёмнометрического,  $D_{\text{эф}}^o$  (см<sup>2</sup>/с), и динамического режимов,  $D_{\text{эф}}^d$ , см<sup>2</sup>/с, и проницаемости,  $P_{\text{эф}}$  (см<sup>3</sup>/(с·см·Па<sup>0,5</sup>)), а также эффективная растворимость протия,  $S_{\text{эф}}$  (см<sup>3</sup>/(см<sup>3</sup>·Па<sup>0,5</sup>)) (таблица 4.2). Полученные результаты были пересчитаны для трития путём деления на  $K_{T/H}$  (таблица 4.3).

Таблица 4.2 – Результаты диффузионных испытаний мембран из никеля в атмосфере водорода

№ эксп.	Температура процесса, °С	$D_{\text{эф}}^o$ , см <sup>2</sup> /с	$D_{\text{эф}}^d$ , см <sup>2</sup> /с	$\Phi_H$ , (см <sup>3</sup> /с)	$P_{\text{эф}}$ , см <sup>3</sup> /(с·см·Па <sup>0,5</sup> )	$S_{\text{эф}}$ , см <sup>3</sup> /(см <sup>3</sup> ·Па <sup>0,5</sup> )
1	436	5,66E-06	3,72E-06	4,51E-04	1,23E-08	3,31E-03
2	453	5,44E-06	4,95E-06	4,53E-04	1,25E-08	2,53E-03
3	462	5,78E-06	5,53E-06	5,11E-04	1,39E-08	2,51E-03
4	476	8,33E-06	9,94E-06	6,36E-04	1,70E-08	1,71E-03
5	532	1,22E-05	1,27E-05	1,10E-03	3,03E-08	2,38E-03
6	548	1,75E-05	1,60E-05	1,56E-03	4,25E-08	2,65E-03
7	550	1,94E-05	1,92E-05	1,68E-03	4,57E-08	2,38E-03
8	554	2,42E-05	2,16E-05	1,35E-03	4,53E-08	2,10E-03
9	598	2,42E-05	2,44E-05	2,01E-03	5,52E-08	2,26E-03
10	598	2,83E-05	2,80E-05	2,04E-03	5,59E-08	2,00E-03
11	599	3,14E-05	3,12E-05	2,03E-03	5,56E-08	1,78E-03
12	633	4,06E-05	4,43E-05	3,31E-03	8,90E-08	2,01E-03
13	651	6,77E-05	5,93E-05	3,92E-03	1,06E-07	1,79E-03
14	666	7,60E-05	6,99E-05	4,38E-03	1,18E-07	1,69E-03
15	687	1,12E-04	1,15E-04	5,10E-03	1,39E-07	1,21E-03
16	698	1,12E-04	9,80E-05	3,87E-03	1,05E-07	1,07E-03
17	713	1,45E-04	1,59E-04	6,23E-03	1,68E-07	1,06E-03
18	717	1,45E-04	1,66E-04	6,36E-03	1,71E-07	1,03E-03
19	723	1,77E-04	1,85E-04	6,78E-03	1,82E-07	9,86E-04
20	729	1,50E-04	1,78E-04	7,18E-03	1,95E-07	1,10E-03
21	754	3,34E-04	4,30E-04	7,89E-03	2,13E-07	4,94E-04
22	758	1,81E-04	2,11E-04	8,45E-03	2,28E-07	1,08E-03
23	769	1,90E-04	2,23E-04	8,65E-03	2,33E-07	1,05E-03
24	776	2,76E-04	2,97E-04	9,03E-03	2,46E-07	8,28E-04

Таблица 4.3 – Результат расчёта диффузионных характеристик трития для мембраны из никеля

№ эксп.	Температура процесса, °С	$D_{эф}^0$ , см <sup>2</sup> /с	$D_{эф}^д$ , см <sup>2</sup> /с	$\Phi_H$ , (см <sup>3</sup> /с)	$P_{эф}$ , см <sup>3</sup> /(с·см·Па <sup>0,5</sup> )	$S_{эф}$ , см <sup>3</sup> /(см <sup>3</sup> ·Па <sup>0,5</sup> )
1	436	3,27E-06	2,15E-06	2,61E-04	7,12E-09	3,31E-03
2	453	3,14E-06	2,86E-06	2,61E-04	7,23E-09	2,53E-03
3	462	3,34E-06	3,19E-06	2,95E-04	8,02E-09	2,51E-03
4	476	4,81E-06	5,74E-06	3,67E-04	9,83E-09	1,71E-03
5	532	7,07E-06	7,34E-06	6,36E-04	1,75E-08	2,38E-03
6	548	1,01E-05	9,24E-06	9,01E-04	2,45E-08	2,65E-03
7	550	1,12E-05	1,11E-05	9,72E-04	2,64E-08	2,38E-03
8	554	1,40E-05	1,25E-05	7,79E-04	2,62E-08	2,10E-03
9	598	1,40E-05	1,41E-05	1,16E-03	3,19E-08	2,26E-03
10	598	1,64E-05	1,62E-05	1,18E-03	3,23E-08	2,00E-03
11	599	1,81E-05	1,80E-05	1,17E-03	3,21E-08	1,78E-03
12	633	2,34E-05	2,56E-05	1,91E-03	5,14E-08	2,01E-03
13	651	3,91E-05	3,43E-05	2,26E-03	6,13E-08	1,79E-03
14	666	4,39E-05	4,04E-05	2,53E-03	6,81E-08	1,69E-03
15	687	6,44E-05	6,62E-05	2,95E-03	8,00E-08	1,21E-03
16	698	6,46E-05	5,66E-05	2,24E-03	6,07E-08	1,07E-03
17	713	8,39E-05	9,16E-05	3,60E-03	9,70E-08	1,06E-03
18	717	8,39E-05	9,60E-05	3,67E-03	9,89E-08	1,03E-03
19	723	1,02E-04	1,07E-04	3,91E-03	1,05E-07	9,86E-04
20	729	8,67E-05	1,03E-04	4,15E-03	1,13E-07	1,10E-03
21	754	1,93E-04	2,49E-04	4,55E-03	1,23E-07	4,94E-04
22	758	1,04E-04	1,22E-04	4,88E-03	1,32E-07	1,08E-03
23	769	1,10E-04	1,28E-04	4,99E-03	1,34E-07	1,05E-03
24	776	1,60E-04	1,71E-04	5,21E-03	1,42E-07	8,28E-04

Значения коэффициентов диффузии противя, полученные объёмнометрическим и динамическим методами, имеют очень близкие значения (рисунок 4.1). Так как по [82] параметры  $S_1$ ,  $S_2$  и  $t_k$  берутся произвольно после стабилизации потока водорода на выходе из мембраны («плато» на рисунке 1.13), то при изменении значения  $t_k$  будет изменяться значение  $S_2$  и коэффициента диффузии. В то же время при использовании объёмнометрического метода данный недостаток отсутствует. Через определённое время наблюдается линейный рост количества водорода на выходной стороне, а по уравнению прямой определяли время запаздывания,  $t_3$  (с), (рисунок 4.2, эксперимент № 3). Из-за отсутствия человеческого фактора при определении коэффициентов диффузии водорода было отдано предпочтение объёмнометрическому способу.

Для проверки полученных результатов был проведен сравнительный анализ эмпирических коэффициентов диффузии с данными из литературы [119].

Обнаружено, что в температурном диапазоне от 600 до 633 °С наблюдается изменение температурной зависимости коэффициентов диффузии водорода. Поскольку в литературе [119] нет данных о температурной зависимости выше 600 °С, сравнительный анализ был выполнен до этой температуры. В таблице 4.4 представлены результаты расчета коэффициентов диффузии для протия и трития, включая оценку погрешностей измерений (формулы (2.6) – (2.14)), в сравнении с литературными данными. Графики зависимости эффективного коэффициента диффузии протия и его натурального логарифма от обратной температуры в сравнении с литературными данными представлены на рисунках 4.3 и 4.4.

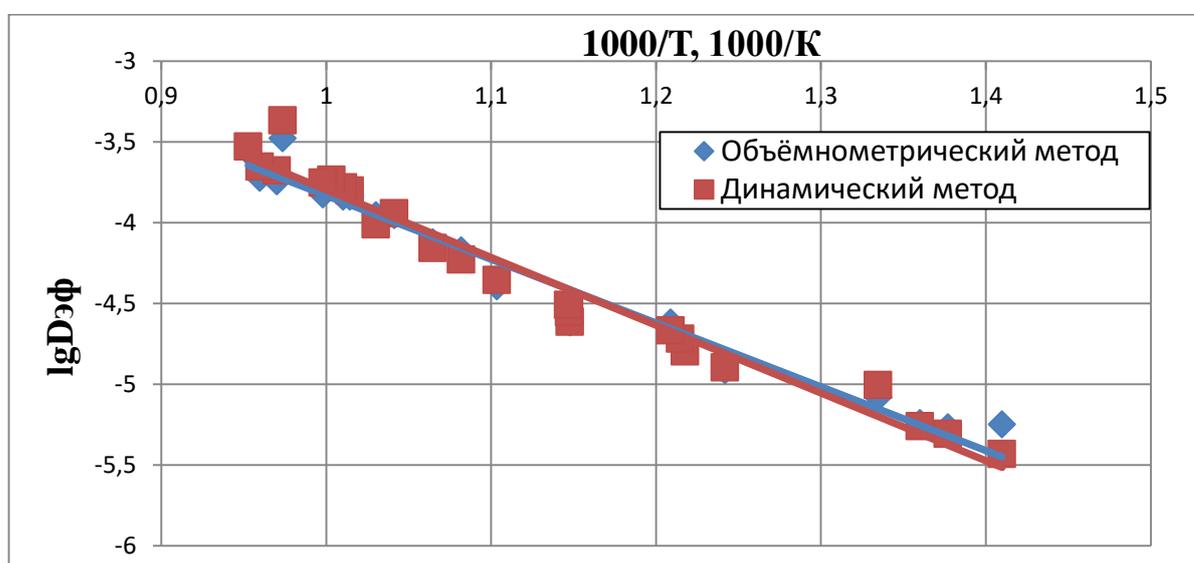


Рисунок 4.1 – Зависимость эффективных коэффициентов диффузии протия, полученных объёмнометрическим и динамическим методами от температуры

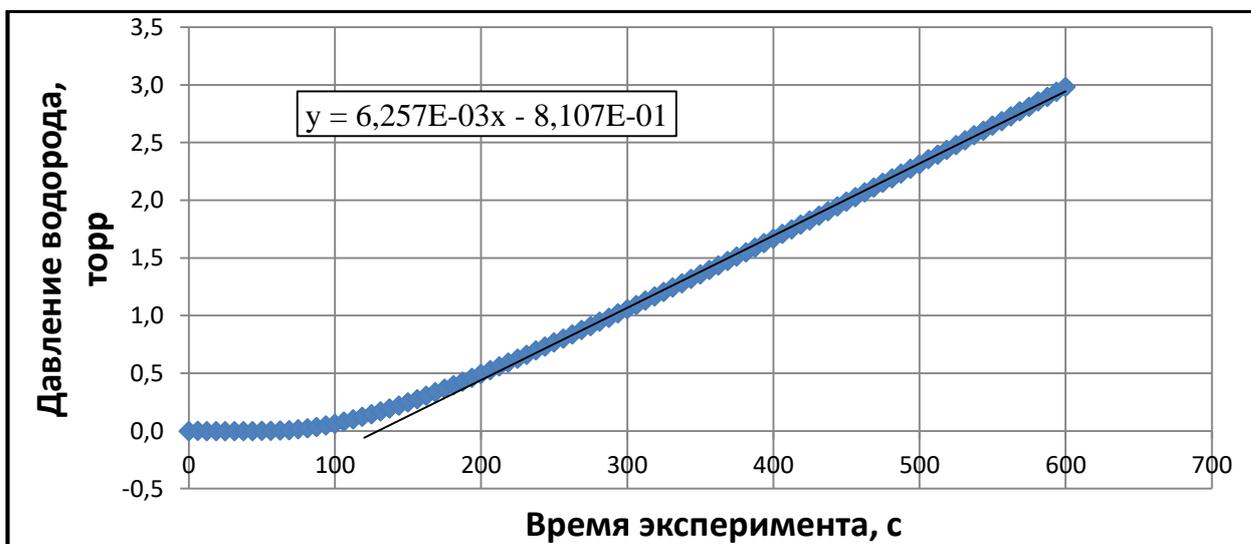


Рисунок 4.2 – Зависимость приращения давления протия на выходной стороне мембраны от продолжительности эксперимента № 3

Таблица 4.4 – Результат расчёта эффективных коэффициентов диффузии протия и трития для мембраны из никеля в сравнении с литературными данными [119]

№ п/п	Температура процесса, °С	$D_{эф}^{протий}$ , см <sup>2</sup> /с	$D_{литер.}^{протий}$ [119], см <sup>2</sup> /с	$D_{эф}^{третий}$ , см <sup>2</sup> /с
1	436	5,66E-06	7,18E-06	3,27E-06
2	464	6,52E-06	9,29E-06	3,76E-06
3	546	1,83E-05	1,81E-05	1,06E-05
4	599	2,80E-05	2,58E-05	1,61E-05
5	633	4,06E-05	-	2,34E-05
6	676	9,18E-05	-	5,30E-05
7	721	1,54E-04	-	8,91E-05
8	764	2,45E-04	-	1,42E-04

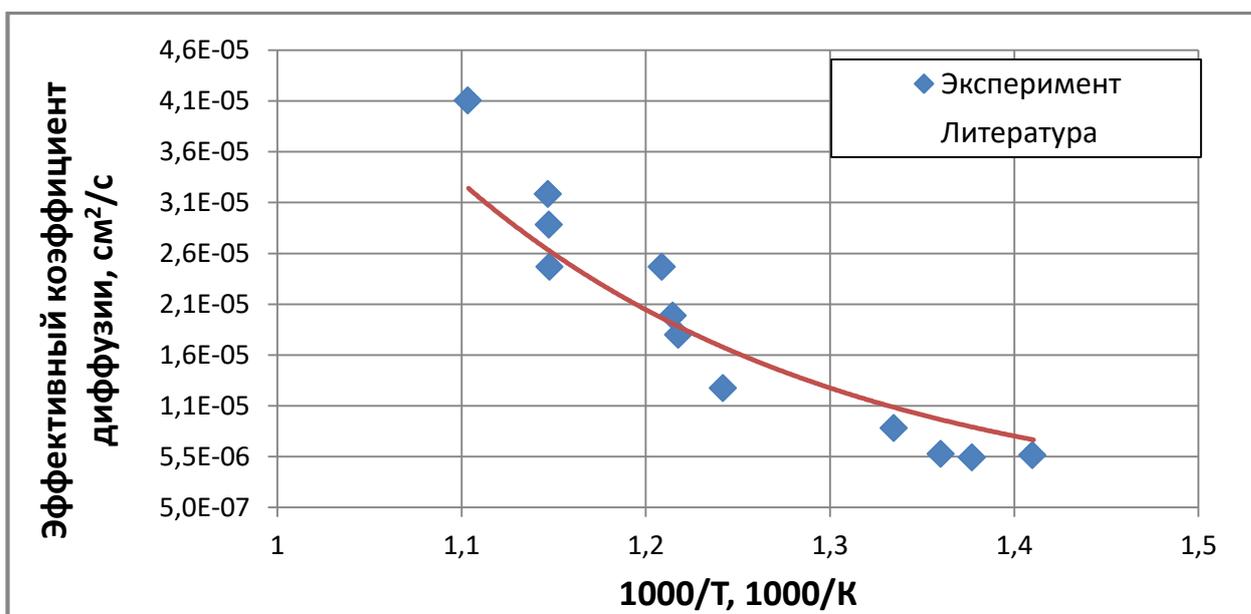


Рисунок 4.3 – Зависимость эффективного коэффициента диффузии протия, полученного объёмнометрическим методом, от обратной температуры в сравнении с литературными данными [119]

Из представленных данных видно, что полученные эффективные коэффициенты диффузии близки к значениям из открытых источников, что подтверждает корректность методики проведения эксперимента и расчета. На основе этих данных были установлены температурные зависимости эффективного коэффициента диффузии протия и трития для никелевой мембраны (таблица 4.5).

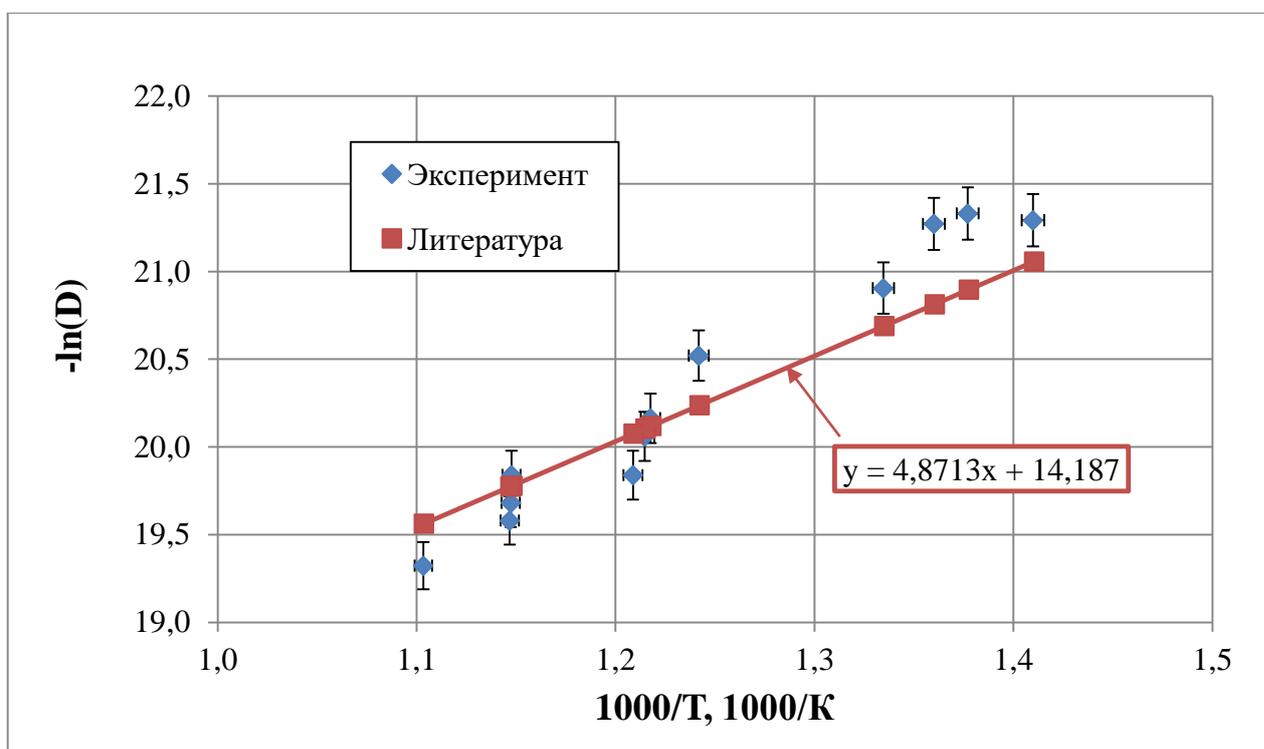


Рисунок 4.4 – Зависимость логарифма эффективных коэффициентов диффузии протия, полученных объёмнометрическим методом, от обратной температуры в сравнении с литературными данными [119]

Таблица 4.5 – Результат расчёта температурной зависимости эффективных коэффициентов диффузии протия и трития для мембраны из никеля

Материал мембраны	Эффективный коэффициент диффузии протия, см <sup>2</sup> /с	Эффективный коэффициент диффузии трития, см <sup>2</sup> /с
Температура, °C	436 - 600	
Никель марки НП2	$D_{эф} = 0,0445 \cdot e^{(-53380/R \cdot T)}$	$D_{эф} = 0,0257 \cdot e^{(-53380/R \cdot T)}$
Температура, °C	633 - 764	
Никель марки НП2	$D_{эф} = 56,081 \cdot e^{(-105954/R \cdot T)}$	$D_{эф} = 32,34 \cdot e^{(-105954/R \cdot T)}$

В таблице 4.6 представлен результат расчёта коэффициентов диффузии для трития. Значения, полученные при близких температурах, были объединены. На рисунках 4.5 и 4.6 представлены графики зависимости эффективного коэффициента диффузии трития и его натурального логарифма от обратной температуры.

Таблица 4.6 – Результат расчёта эффективных коэффициентов диффузии трития для мембраны из никеля НП2

№ п/п	Температура процесса, °С	Температура процесса, К	$D_{эф}^0$ , см <sup>2</sup> /с	1000/Т	-LN(D)
1	436	709	3,27E-06	1,410	12,63
2	464	737	3,76E-06	1,357	12,49
3	546	819	1,06E-05	1,221	11,46
4	599	872	1,61E-05	1,147	11,03
5	633	906	2,34E-05	1,103	10,66
6	676	949	5,30E-05	1,054	9,85
7	721	994	8,91E-05	1,006	9,33
8	764	1037	1,42E-04	0,964	8,86

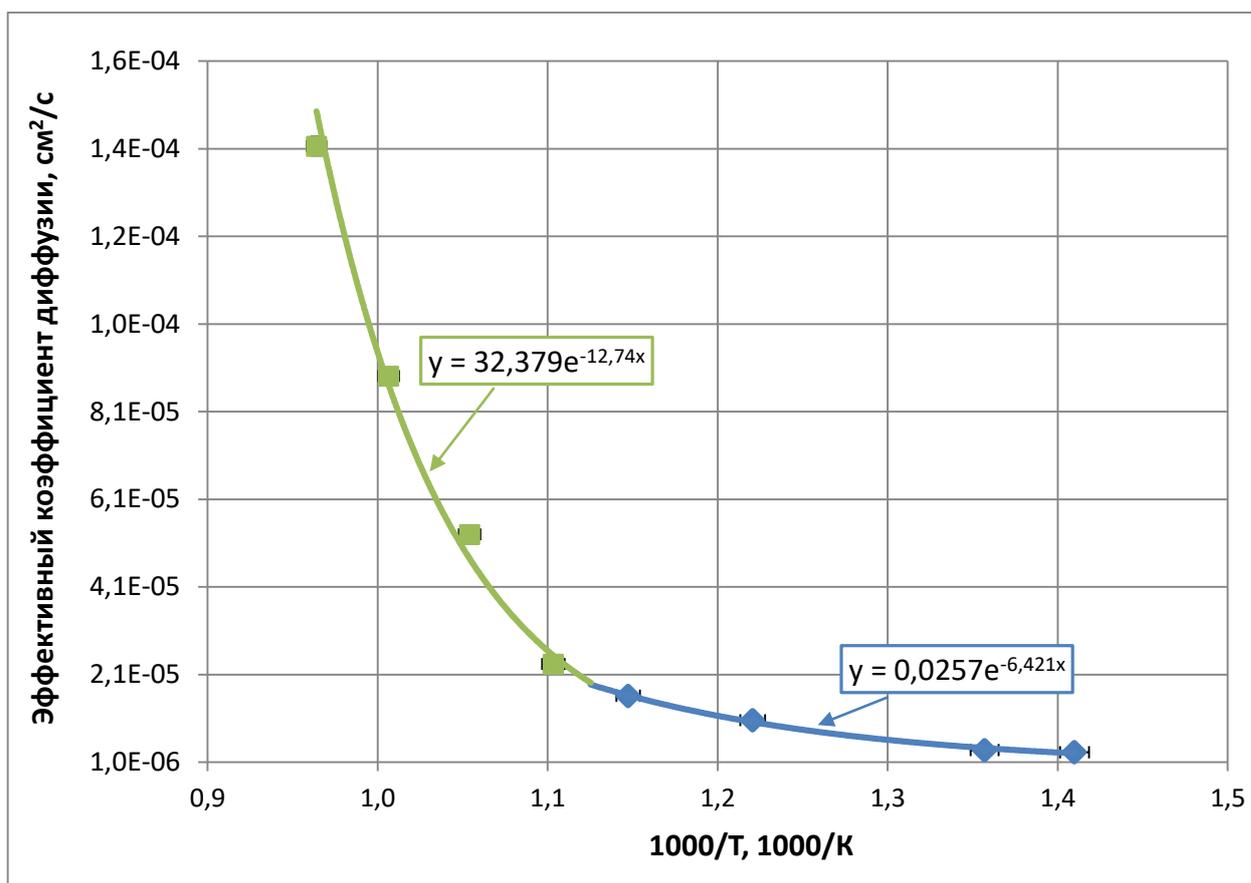


Рисунок 4.5 – График зависимости эффективного коэффициента диффузии трития для никеля НП2 от обратной температуры

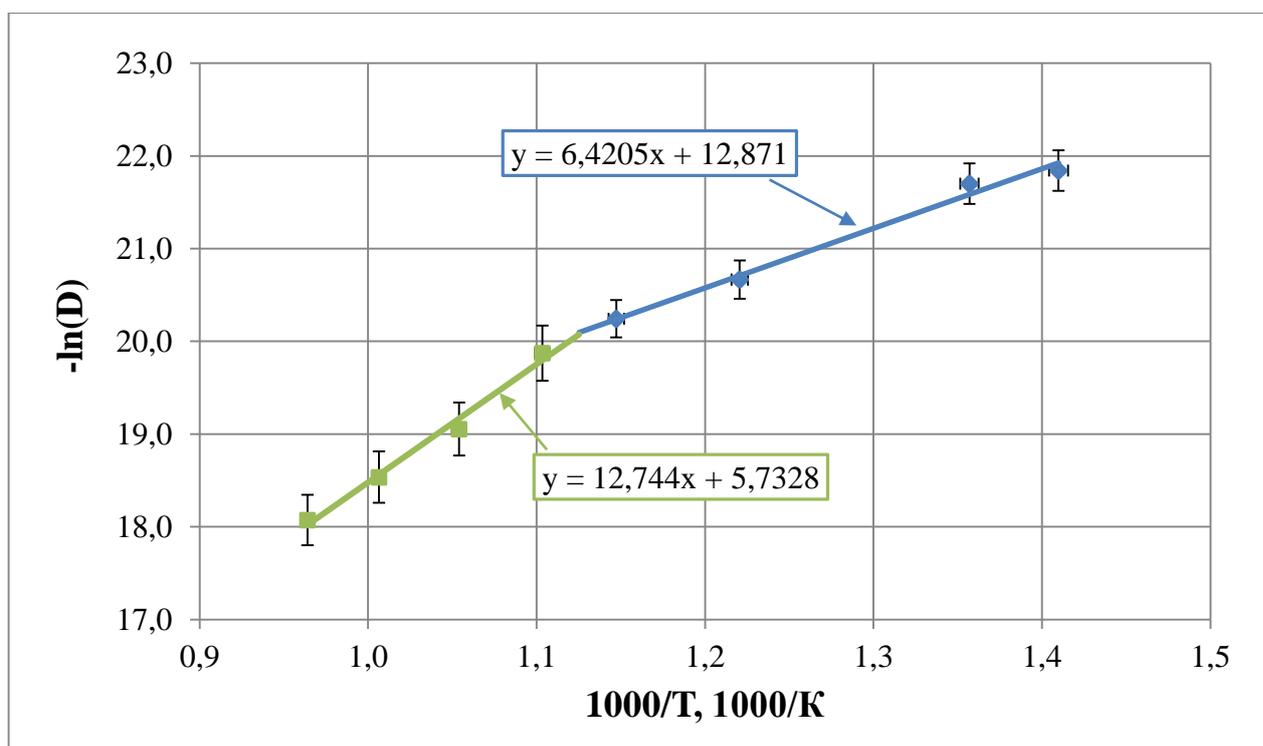


Рисунок 4.6 – График зависимости логарифма эффективного коэффициента диффузии трития для никеля НП2 от обратной температуры

Для никеля марки НП2 в исследуемом температурном диапазоне наблюдаются две температурные зависимости с точкой перегиба в интервале между 600 и 630 °С. Этот рост может быть связан с образованием новых фаз или изменениями в структуре материала при повышении температуры. Такие резкие изменения могут привести к ускоренному наводораживанию материала, увеличению его хрупкости и повышенному риску разрушения при значительных нагрузках. В литературе [22, 43-44, 117] достаточно примеров того, что коэффициенты диффузии водорода для различных материалов описываются несколькими температурными зависимостями. Например, на диффузию водорода резко влияет образование фазы  $\gamma$ -Fe резко влияет на диффузию водорода [121]. Поэтому для никеля НП2 было решено проводить расчёты для двух температурных диапазонов, первый от 436 до 600 °С, а второй от 630 до 764 °С.

На рисунке 4.7 представлен график зависимости потока трития на выходе из никелевой мембраны от температуры, в экспериментах с давлением трития на входе 750 – 795 торр.

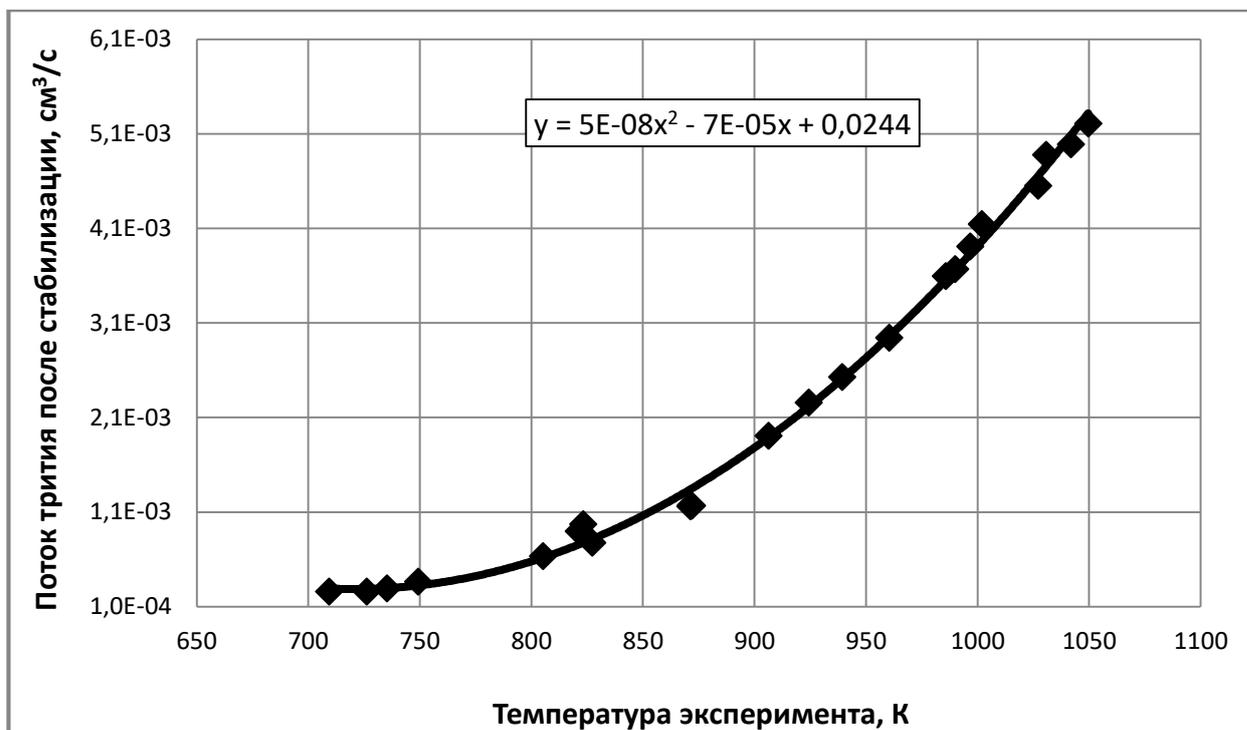


Рисунок 4.7 – График зависимости потока трития на выходе из никелевой мембраны от температуры, в экспериментах с давлением трития на входе 750 – 795 торр

На рисунке 4.8 представлен график зависимости эффективного коэффициента проницаемости трития для мембраны никеля от температуры.

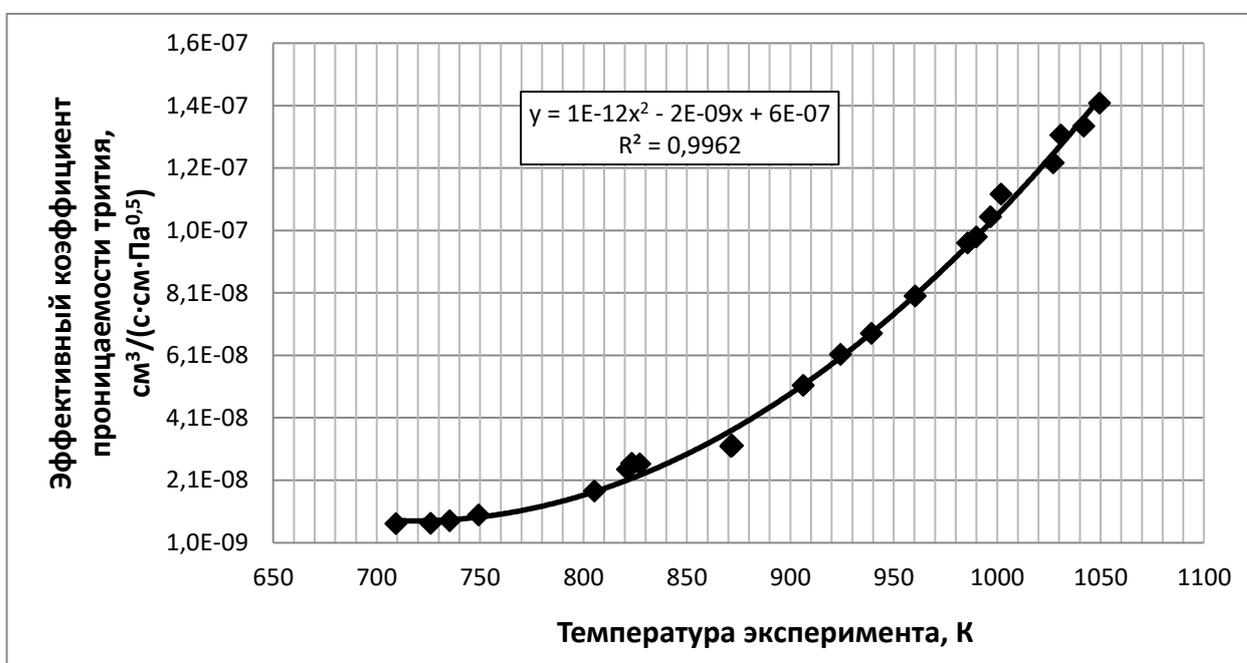


Рисунок 4.8 – График зависимости эффективного коэффициента проницаемости трития для мембраны из никеля НП2 от температуры

На рисунке 4.9 представлен график зависимости эффективной растворимости трития для мембраны из никеля от температуры.

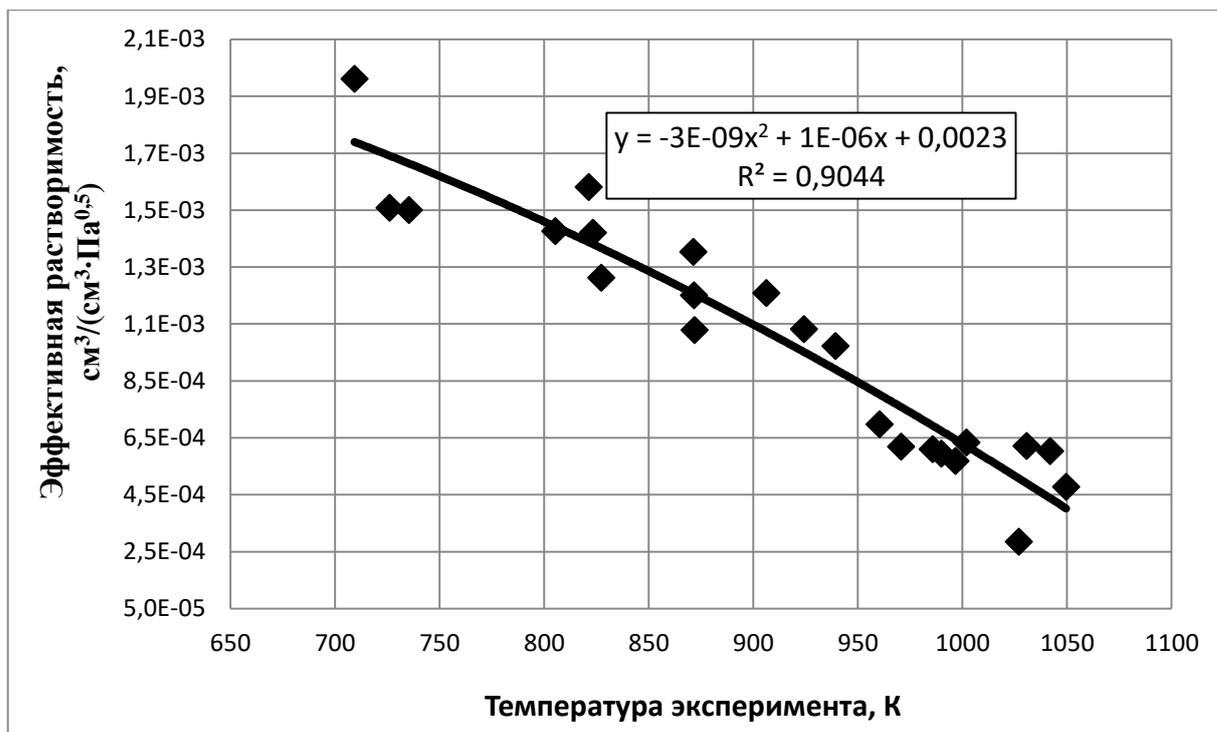


Рисунок 4.9 – График зависимости эффективной растворимости трития для мембраны из никеля НП2 от температуры

#### 4.2. Определение диффузионных характеристик трития для мембраны из сплава ХН80МТЮ

Образец из сплава ХН80МТЮ по рисунку 2.10 был изготовлен и вварен в диффузионную ячейку в АО «ВНИИНМ». Химический состав сплава представлен в таблице 2.6. После проверки герметичности аппарат с образцом был испытан на установке «РЕКА». Всего было проведено на каждой мембране по 5 экспериментов с чистым водородом в интервале температур от 450 до 750 °С. Параметры процессов представлены в таблице 4.7. Размеры мембраны определяли с помощью штангенциркуля и микрометра.

По экспериментальным данным были определены: поток водорода через образец после стабилизации,  $\Phi_H$  (см³/с), эффективные коэффициенты диффузии для объёмнометрического,  $D_{эф}^0$  (см²/с), и динамического режимов,  $D_{эф}^D$ , см²/с, и проницаемость,  $P_{эф}$  (см³/(с·см·Па<sup>0,5</sup>)), а также эффективная растворимость трития,  $S_{эф}$  (см³/(см³·Па<sup>0,5</sup>)) (таблица 4.8). Полученные результаты были пересчитаны для трития путём деления на  $K_{Т/Н}$  (таблица 4.9).

Таблица 4.7 – Параметры процессов диффузионных испытаний образца из сплава ХН80МТЮ

№ эксп.	Температура процесса, °С	Температура процесса, К	Давление водорода, торр
1	450	723	753
2	450	723,2	755
3	451	723,9	753
4	520	793	753
5	521	794	754
6	522	795	847
7	600	873	754
8	600	873	755
9	600	873	754
10	670	943	756
11	670	943	756
12	670	943	755
13	750	1023	754
14	750	1023	756
15	751	1024,6	756

Таблица 4.8 – Результаты диффузионных испытаний мембраны из сплава ХН80МТЮ в атмосфере водорода

№ эксп.	Температура процесса, °С	$D_{эф}^0$ , см <sup>2</sup> /с	$D_{эф}^A$ , см <sup>2</sup> /с	$P_{эф}$ , см <sup>3</sup> /(с·см·Па <sup>0,5</sup> )	$S_{эф}$ , см <sup>3</sup> /(см <sup>3</sup> ·Па <sup>0,5</sup> )	$\Phi_H$ , (см <sup>3</sup> /с)
1	450	3,06E-06	3,16E-06	1,72E-09	5,46E-04	1,01E-05
2	450	3,37E-06	3,37E-06	2,11E-09	6,27E-04	1,23E-05
3	451	3,30E-06	3,33E-06	2,03E-09	6,10E-04	1,19E-05
4	520	7,16E-06	6,38E-06	4,37E-09	6,84E-04	2,55E-05
5	521	6,86E-06	7,08E-06	3,59E-09	5,08E-04	2,10E-05
6	522	6,97E-06	7,73E-06	4,17E-09	5,39E-04	2,58E-05
7	600	1,36E-05	1,37E-05	8,87E-09	6,45E-04	5,18E-05
8	600	1,31E-05	1,36E-05	1,06E-08	7,78E-04	6,19E-05
9	600	1,47E-05	1,40E-05	1,12E-08	7,99E-04	6,53E-05
10	670	2,15E-05	2,13E-05	1,88E-08	8,80E-04	1,10E-04
11	670	2,12E-05	2,13E-05	2,01E-08	9,45E-04	1,18E-04
12	670	2,33E-05	2,32E-05	2,33E-08	1,00E-03	1,36E-04
13	750	3,43E-05	3,11E-05	3,71E-08	1,19E-03	2,16E-04
14	750	3,63E-05	3,74E-05	4,27E-08	1,14E-03	2,50E-04
15	751	3,93E-05	3,99E-05	4,38E-08	1,10E-03	2,56E-04

Таблица 4.9 – Результат расчёта диффузионных характеристик трития для мембраны из сплава ХН80МТЮ

№ эксп.	Температура процесса, °С	$D_{эф}^o$ , см <sup>2</sup> /с	$D_{эф}^A$ , см <sup>2</sup> /с	$P_{эф}$ , см <sup>3</sup> /(с·см·Па <sup>0,5</sup> )	$S_{эф}$ , см <sup>3</sup> /(см <sup>3</sup> ·Па <sup>0,5</sup> )	$\Phi_H$ , (см <sup>3</sup> /с)
1	450	1,76E-06	1,82E-06	9,95E-10	5,46E-04	5,81E-06
2	450	1,94E-06	1,95E-06	1,22E-09	6,27E-04	7,12E-06
3	451	1,91E-06	1,93E-06	1,17E-09	6,10E-04	6,85E-06
4	520	4,14E-06	3,69E-06	2,52E-09	6,84E-04	1,47E-05
5	521	3,96E-06	4,09E-06	2,07E-09	5,08E-04	1,21E-05
6	522	4,02E-06	4,46E-06	2,41E-09	5,39E-04	1,49E-05
7	600	7,85E-06	7,93E-06	5,12E-09	6,45E-04	2,99E-05
8	600	7,58E-06	7,86E-06	6,11E-09	7,78E-04	3,57E-05
9	600	8,46E-06	8,09E-06	6,46E-09	7,99E-04	3,77E-05
10	670	1,24E-05	1,23E-05	1,08E-08	8,80E-04	6,33E-05
11	670	1,22E-05	1,23E-05	1,16E-08	9,45E-04	6,79E-05
12	670	1,35E-05	1,34E-05	1,34E-08	1,00E-03	7,85E-05
13	750	1,98E-05	1,79E-05	2,14E-08	1,19E-03	1,25E-04
14	750	2,10E-05	2,16E-05	2,47E-08	1,14E-03	1,44E-04
15	751	2,27E-05	2,31E-05	2,53E-08	1,10E-03	1,48E-04

На рисунке 4.10 представлен график зависимости десятичного логарифма эффективного коэффициента диффузии трития для сплава ХН80МТЮ от обратной температуры, полученный двумя методами. Данный сплав в отличие от никеля НП2 в диапазоне температур от 450 до 750 °С имеет одну температурную зависимость без перегибов.

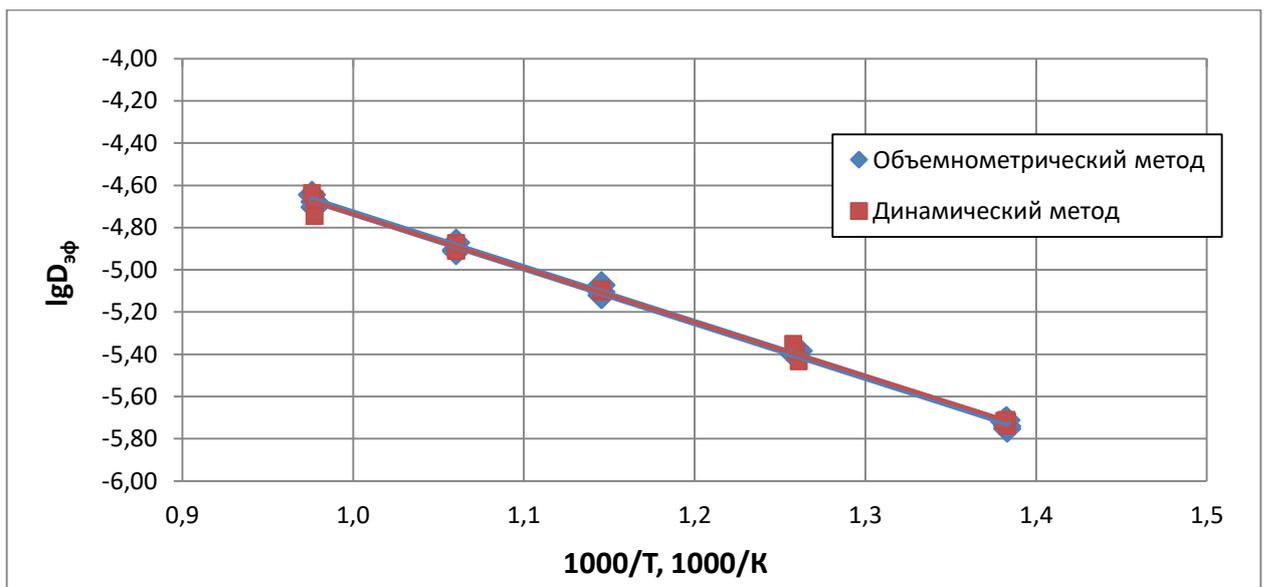


Рисунок 4.10 – График зависимости логарифма эффективных коэффициентов диффузии трития для сплава ХН80МТЮ от обратной температуры

В таблице 4.10 представлен результат расчёта диффузионных характеристик трития. Значения, полученные при близких температурах, были объединены. На рисунках 4.11 и 4.12 представлены графики зависимости эффективного коэффициента диффузии трития и его натурального логарифма от обратной температуры.

Таблица 4.10 – Результат расчёта диффузионных характеристик трития для мембран из сплава ХН80МТЮ в диапазоне от 450 до 750 °С

№ п/п	Температура процесса, К	$D_{эф}^0$ , м <sup>2</sup> /с	$P_{эф}$ , моль/(с·м·Па <sup>0,5</sup> )	$S_{эф}$ , моль/(м <sup>3</sup> ·Па <sup>0,5</sup> ).
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	$2,12 \cdot 10^{-9}$	$1,37 \cdot 10^{-10}$	$6,48 \cdot 10^{-2}$

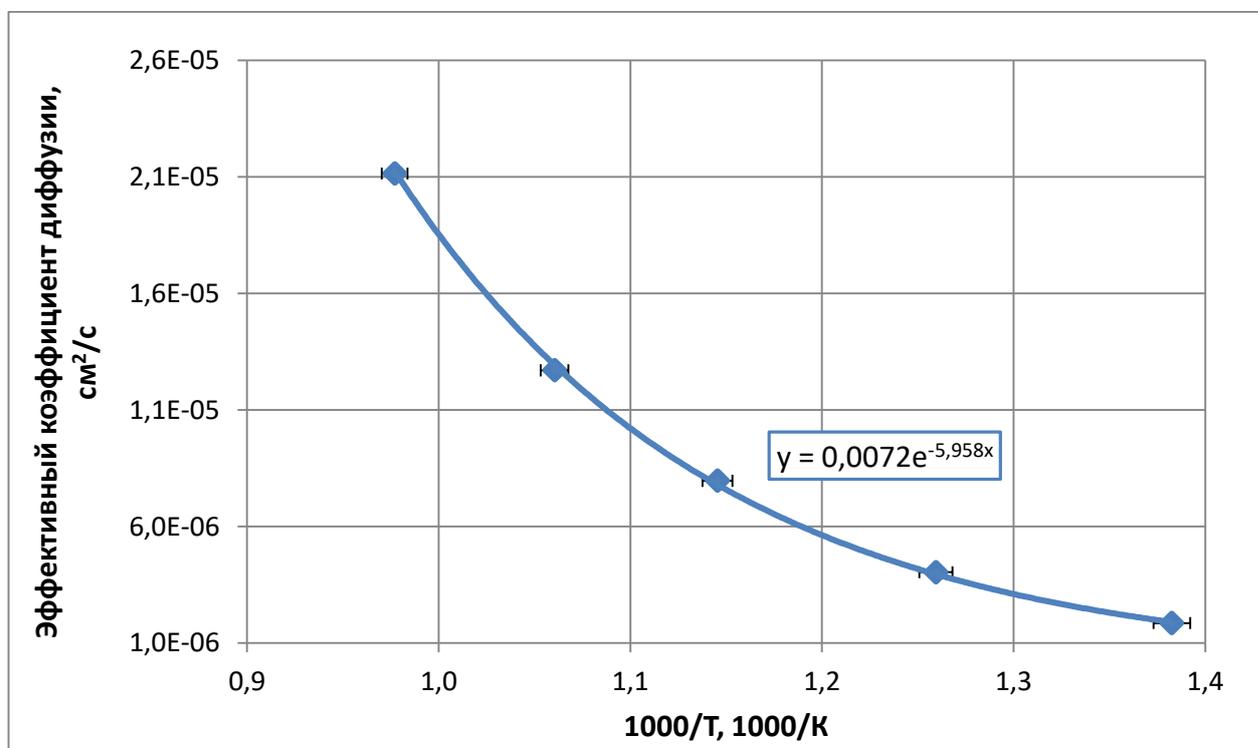


Рисунок 4.11 – График зависимости эффективного коэффициента диффузии трития для сплава ХН80МТЮ от обратной температуры в диапазоне от 450 до 750 °С

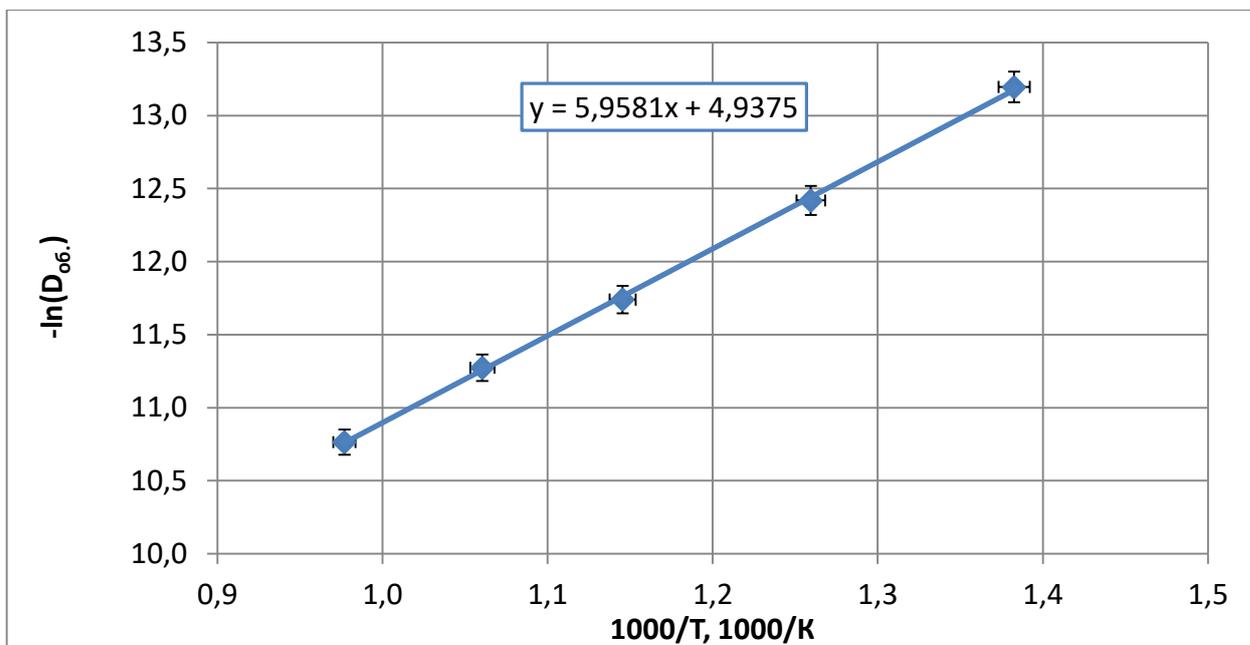


Рисунок 4.12 – График зависимости логарифма эффективного коэффициента диффузии трития для сплава ХН80МТЮ от обратной температуры в диапазоне от 450 до 750 °С

На рисунке 4.13 представлен график зависимости потока трития на выходе из мембраны из сплава ХН80МТЮ от температуры в диапазоне 450 – 752 °С, в экспериментах с давлением трития на входе 753 – 847 торр.

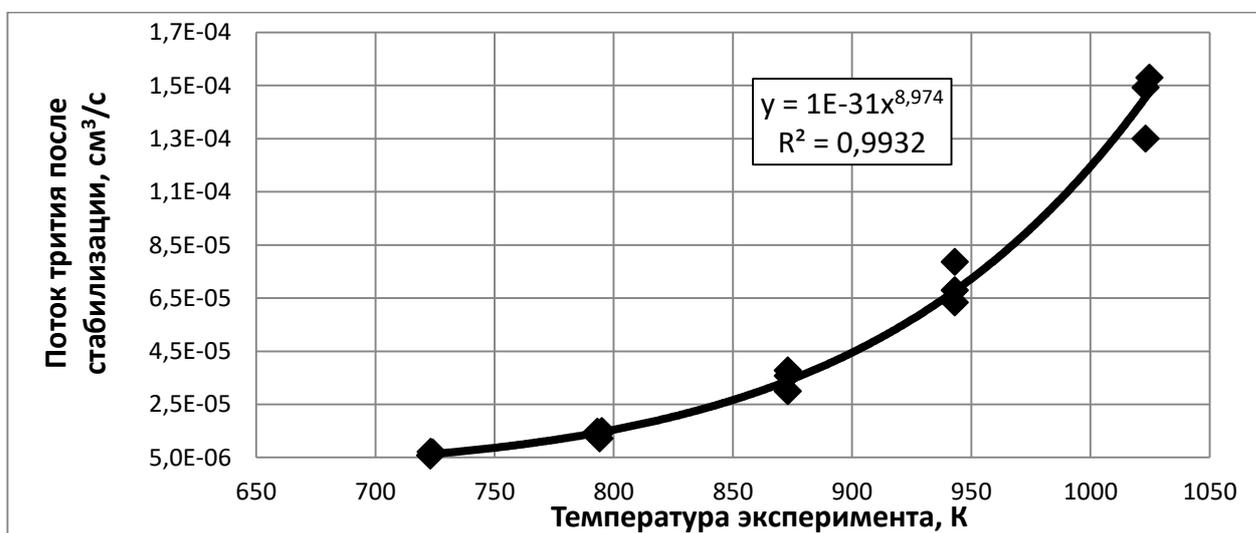


Рисунок 4.13 – График зависимости потока трития на выходе из мембраны из сплава ХН80МТЮ от температуры в диапазоне 450 – 750 °С, в экспериментах с давлением трития на входе 753 – 847 торр

На рисунке 4.14 представлен график зависимости эффективного коэффициента проницаемости трития для мембраны из сплава ХН80МТЮ от температуры в диапазоне 450 – 750 °С.

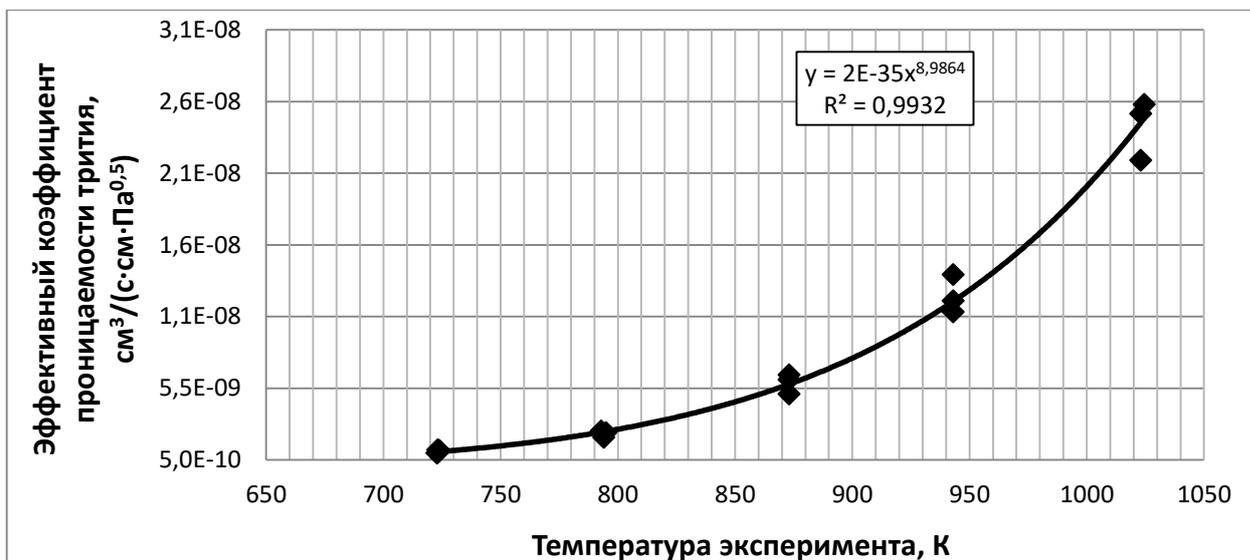


Рисунок 4.14 – График зависимости эффективного коэффициента проницаемости трития для мембраны из сплава ХН80МТЮ от температуры в диапазоне 450 – 750 °С

На рисунке 4.15 представлен график зависимости эффективной растворимости трития для мембраны из сплава ХН80МТЮ от температуры в диапазоне 450 – 750 °С.

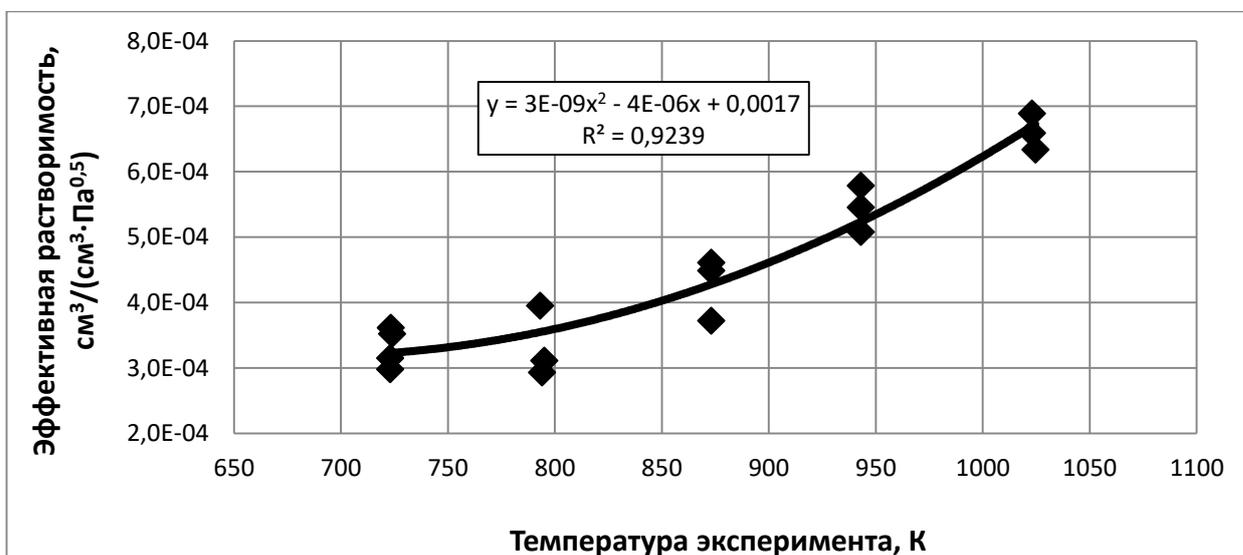


Рисунок 4.15 – График зависимости эффективной растворимости трития для мембраны из сплава ХН80МТЮ от температуры в диапазоне 450 – 750 °С

Температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости трития для сплава ХН80МТЮ соответственно в интервале температур от 450 до 750 °С имеют вид

$$D_{эф} = (7,17 \pm 0,16) \cdot 10^{-7} \cdot e^{-(49,6 \pm 1,1) \cdot 10^3 / R \cdot T} \left[ \text{м}^2 / \text{с} \right] \quad (4.1)$$

$$P_{\text{эф}} = (2,5_3 \pm 0,1_3) \cdot 10^{-7} \cdot e^{-(64,0 \pm 3,3) \cdot 10^3 / R \cdot T} \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{(\text{С} \cdot \text{М} \cdot \text{Па}^{0,5})} \right] \quad (4.2)$$

$$S_{\text{эф}} = (0,610 \pm 0,04_6) \cdot e^{-(14,1 \pm 1,1) \cdot 10^3 / R \cdot T} \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{(\text{М}^3 \cdot \text{Па}^{0,5})} \right] \quad (4.3)$$

#### 4.3. Сопоставление результатов исследования диффузионных характеристик трития различными методами

В рамках данной работы были сопоставлены результаты исследований диффузионных характеристик трития мембранным и радиолуминографическим методами для никеля марки НП2 и кандидатного конструкционного материала для ЖСР – сплава ХН80МТЮ. На рисунках 4.16 и 4.17 представлены температурные зависимости эффективных коэффициентов диффузии трития, определённых для исследуемых материалов объёмнометрическим методом.

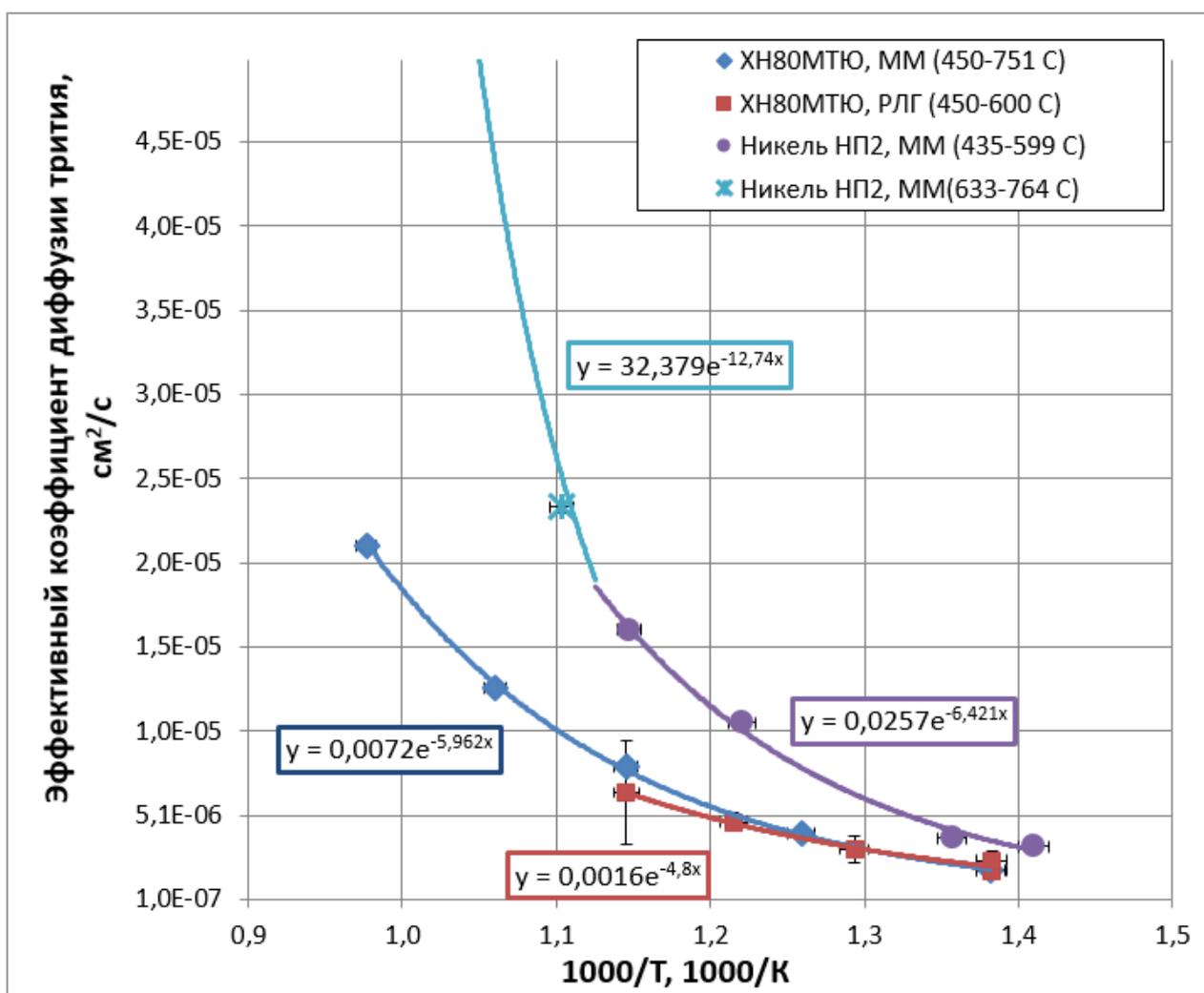


Рисунок 4.16 – Сравнительный график температурной зависимости эффективных коэффициентов диффузии трития для исследуемых материалов

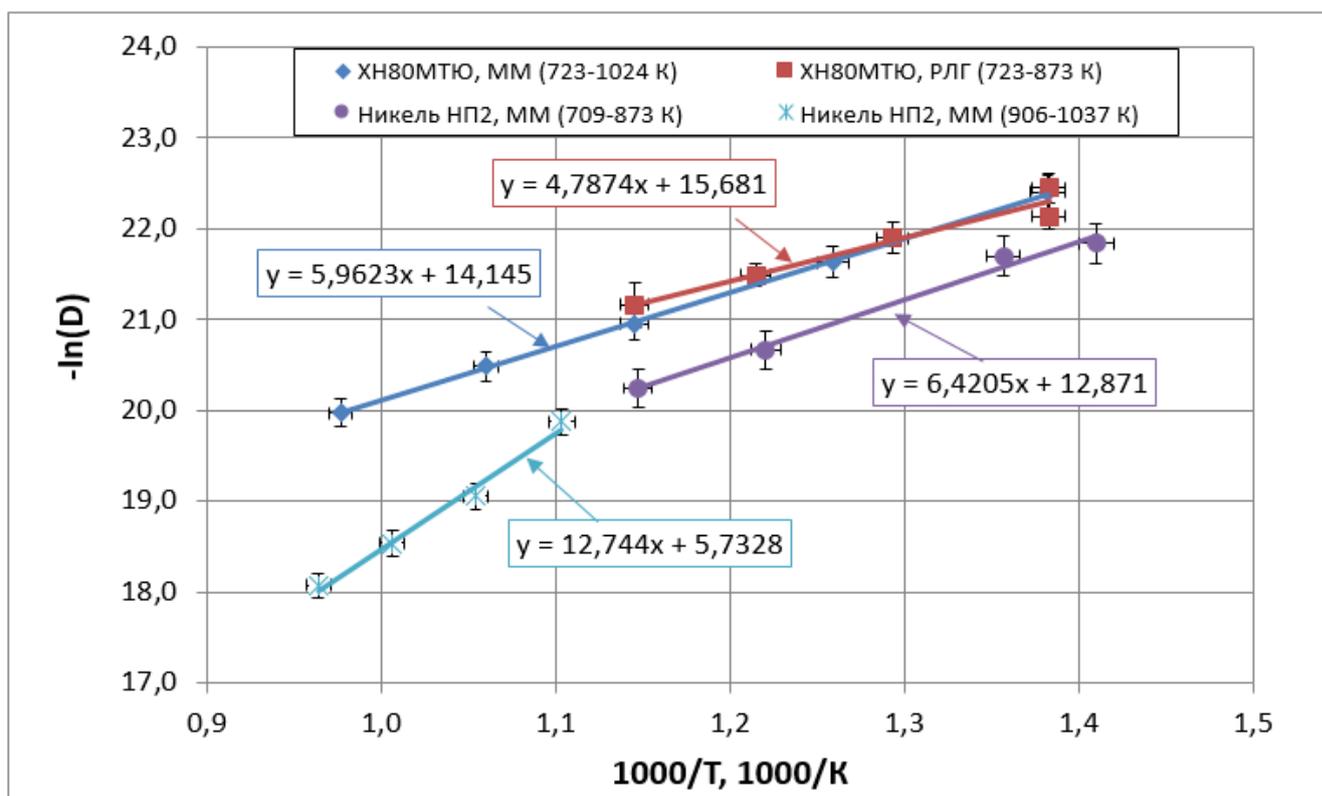


Рисунок 4.17 – Сравнительный график температурной зависимости логарифма эффективного коэффициента диффузии трития для исследуемых материалов

На рисунках 4.18 и 4.19 представлены температурные зависимости эффективного коэффициента проницаемости и эффективной растворимости трития для исследуемых материалов.

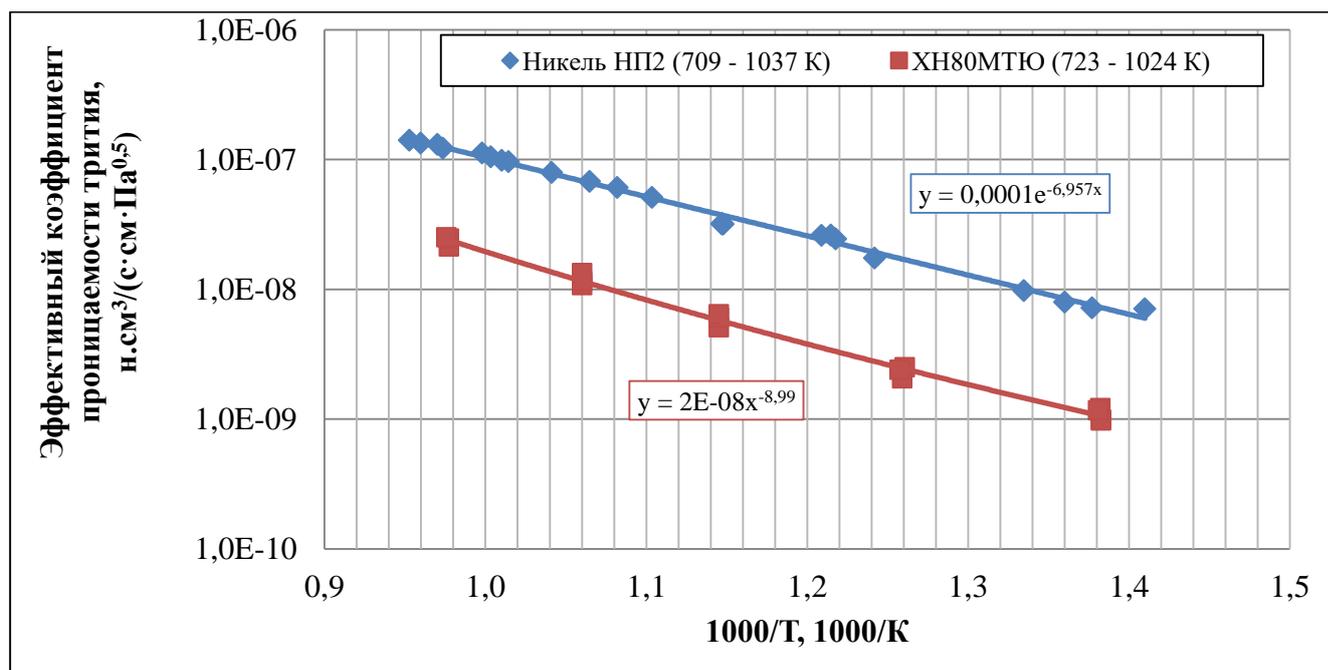


Рисунок 4.18 – Температурная зависимость эффективного коэффициента проницаемости трития для исследуемых материалов

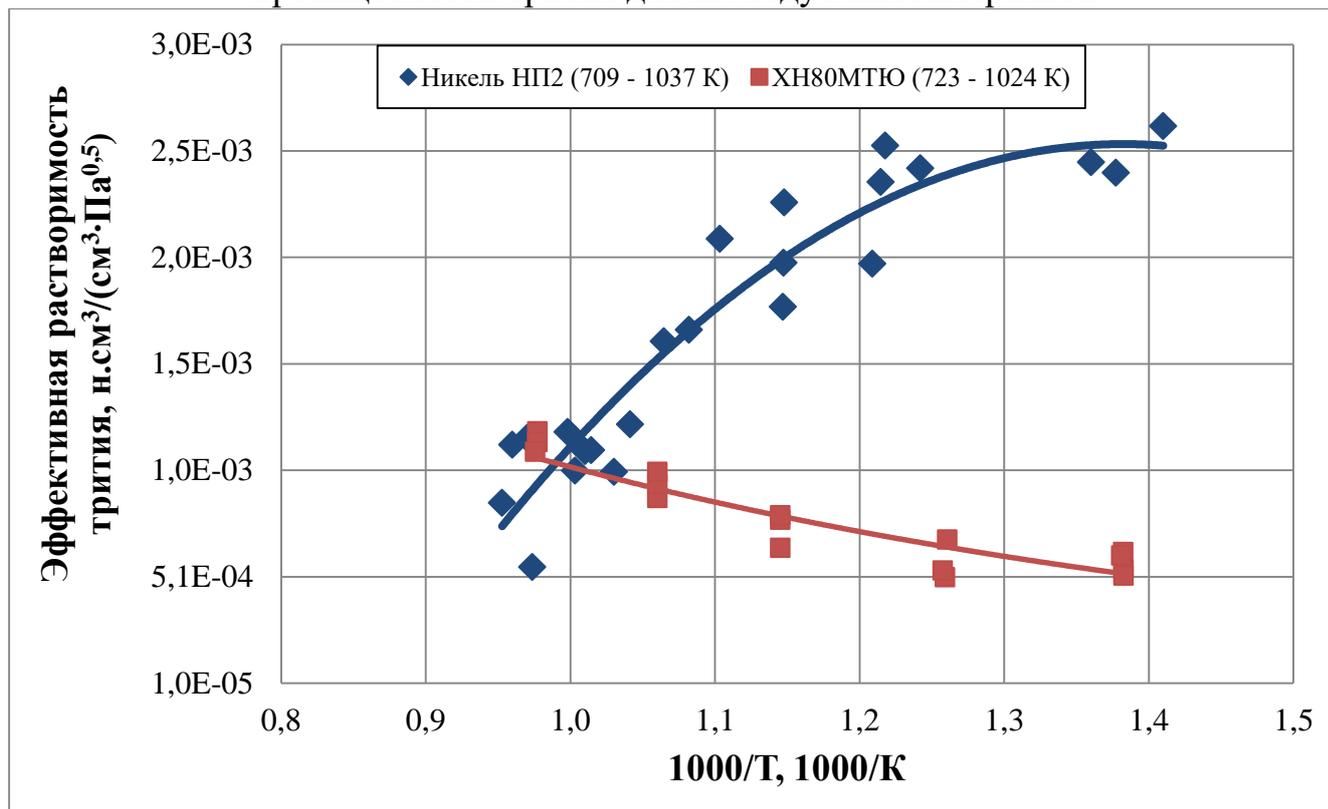


Рисунок 4.19 – Температурная зависимость эффективной растворимости трития для исследуемых материалов

Из представленных данных видно, что сплав ХН80МТЮ, хотя и основан на никеле, демонстрирует другие параметры проницаемости трития по сравнению с никелем марки НП2. Температурная зависимость для сплава в диапазоне 450 – 750 °С не имеет точек перегиба. Коэффициенты диффузии трития для сплава ХН80МТЮ имеют значения, сопоставимые с показателями нержавеющей стали [117, 118]. В отличие от никеля НП2, где коэффициенты диффузии и проницаемости трития резко возрастают с повышением температуры, для сплава ХН80МТЮ рост этих коэффициентов менее выражен. При этом растворимость трития у никеля уменьшается с увеличением температуры, в то время как у сплава ХН80МТЮ она возрастает, что связано с заметным увеличением скорости диффузии изотопов водорода в никеле по сравнению с менее выраженным ростом значений коэффициентов проницаемости для сплава.

#### 4.4. Разработка эмпирической модели для расчёта потока изотопов водорода, прошедшего через мембрану

На основе исследований диффузии изотопов водорода была создана и экспериментально подтверждена эмпирическая математическая модель. Эта модель позволяет аналитически выразить изменяющийся в процессе эксперимента поток водорода через металлическую мембрану, используя зависимость давления водорода в калиброванном объеме за мембраной от времени. Модель позволяет обрабатывать зашумленные и фрагментированные экспериментальные данные, представляя процесс диффузии водорода как в интегральной, так и в дифференциальной формах.

Модель, описывающая изменение давления водорода на выходе из мембраны во времени, обладает следующими характеристиками:

- на всем диапазоне времени от 0 до плюс бесконечности функция не принимает отрицательных значений и монотонно возрастает;
- на начальном участке (рисунок 1.13) давление водорода очень близко к нулю в течение времени, необходимого для прохождения водорода через мембрану;
- на втором участке (рисунок 1.13) зависимость плавно переходит из горизонтального участка в прямую наклонную линию;
- третий участок (рисунок 1.13) зависимости носит линейный характер вида

$$P_H(t) = (A \cdot t - B), \quad (4.4)$$

где  $P_H$  – давление водорода за мембраной в текущий момент времени, Па;

$t$  – продолжительность мембранного диффузионного эксперимента, с;

$A, B$  – постоянные коэффициенты, связанные выражением.

При выборе математической модели была выбрана функция зависимости (4.4), коэффициенты которой можно легко получить, обрабатывая третий участок экспериментальной зависимости (рисунок 1.13) методом наименьших квадратов. Тем не менее, эта функция адекватно аппроксимирует только третий участок

зависимости. На первом участке она принимает отрицательные значения, что не имеет физического смысла и является недопустимым.

Чтобы избежать отрицательных значений функции при  $t < B/A$  и обеспечить плавное приближение значений к нулю при уменьшении  $t$ , исходную линейную зависимость (4.4) делили на дополнительную вспомогательную функцию, обладающую следующими свойствами:

- при  $t < B/A$  вспомогательная функция принимает отрицательные значения, причём при  $t$ , стремящемся к  $+0$ , величина вспомогательной функции устремляется к минус бесконечности;

- при  $t = B/A$  вспомогательная функция принимает нулевое значение, также как и линейная зависимость (4.4);

- при  $t > B/A$  вспомогательная функция принимает положительные значения и стремится к единице при величине  $t$ , стремящейся к бесконечности;

- вспомогательная функция содержит коэффициент  $N$ , который позволяет регулировать плавность перехода между различными линейными участками зависимости.

В качестве вспомогательной функции оказалась удобной для использования гиперболическая функция вида

$$y = 1 - (B/(A \cdot t))^N, \quad (4.5)$$

Она удовлетворяет всем описанным условиям.

При делении исходной линейной зависимости (4.4) на такую вспомогательную функцию получалось семейство функций с различной степенью плавности перехода между линейными участками. При этом степень перехода определялась одним параметром "N", который легко настраивался в программе Excel для минимизации суммы квадратов отклонений между модельными и экспериментальными данными.

Таким образом, финальная модельная функция (4.6), описывающая процесс диффузии водорода через мембрану, имеет следующий вид

$$P_H(t) = \frac{A \cdot t - B}{1 - (B/(A \cdot t))^N}, \quad (4.6)$$

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

$t$  – продолжительность диффузионного эксперимента,

$A, B$  – коэффициенты линейной регрессии,

$N$  – параметр, характеризующий резкость перехода диффузии водорода в стационарный режим.

Эта модельная функция имеет разрыв в точке  $t=B/A$ , где возникает неопределенность вида  $0/0$ , но это не мешает ее использования для моделирования. Кроме того, в модели не следует использовать точку  $t=0$ , вместо этого можно задать  $t$  в этой точке очень маленькое, но ненулевое значение.

После дифференцирования функции (4.6) по  $t$  и умножения на коэффициент, преобразующий давление водорода в его количество  $Q_H$ , функция преобразуется в зависимость потока водорода через мембрану  $\Phi_H(t)$ . Это моделирование позволяет минимизировать влияние шума и флуктуаций экспериментальных данных давления водорода за мембраной, обеспечивая корректное отображение зависимости потока водорода от времени в соответствии с уравнением (4.7).

$$\Phi_H(t) = Q_H \cdot \frac{A \cdot \left[ 1 - \left( \frac{B}{A \cdot t} \right)^N \right] - (A \cdot t - B) \cdot \left( \frac{B}{A} \right)^N \cdot \frac{N}{t^{N+1}}}{\left[ 1 - \left( \frac{B}{A \cdot t} \right)^N \right]^2}, \quad (4.7)$$

Моделирование позволяет устранить даже наиболее значительные помехи, вызванные колебаниями экспериментально измеренных значений давления водорода за мембраной, и построить корректную зависимость потока водорода от времени (см. рисунки 4.20 и 4.21).

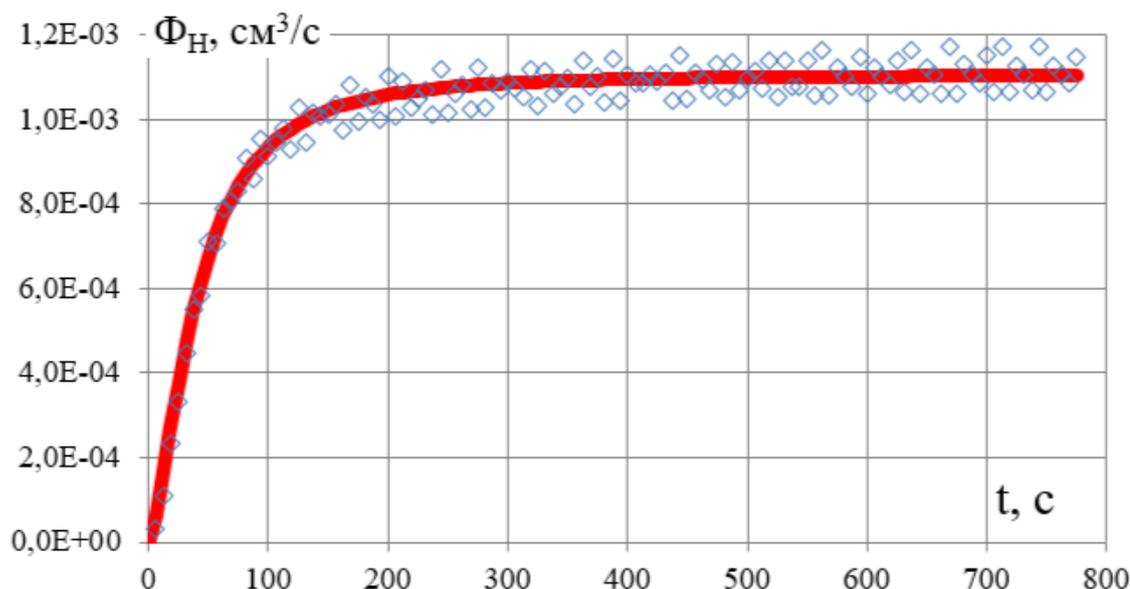


Рисунок 4.20 – Величины потока водорода через цилиндрическую мембрану из никеля НП2, полученные прямым численным дифференцированием (маркеры) и дифференцированием модельной функции (сплошная линия)

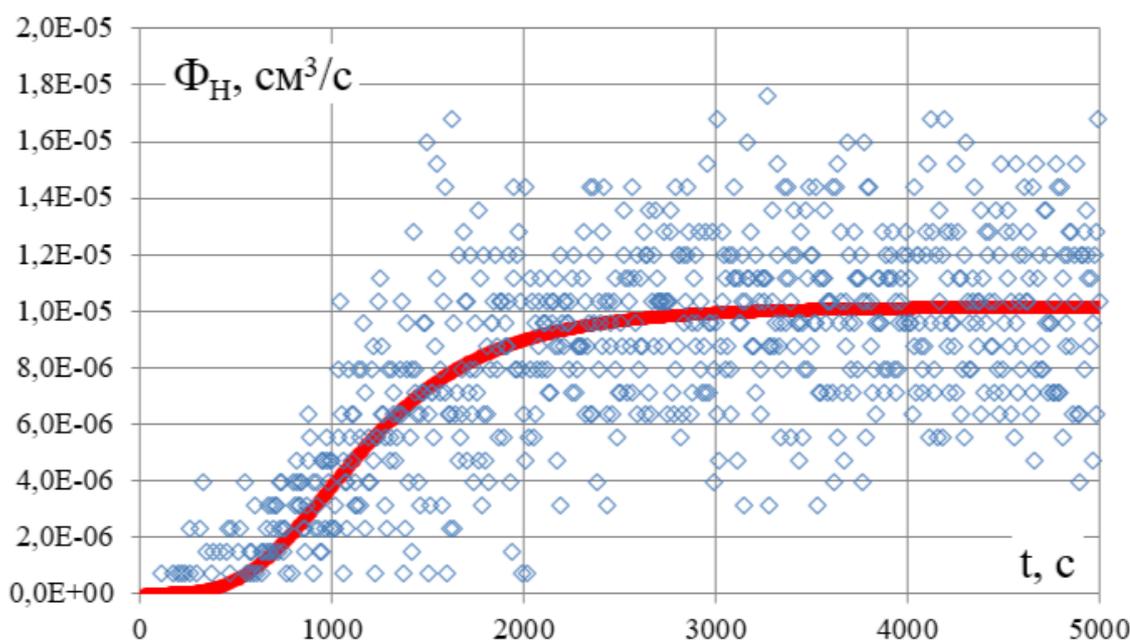


Рисунок 4.21 – Величины потока водорода через плоскую мембрану из сплава ХН80МТЮ, полученные прямым численным дифференцированием (маркеры) и дифференцированием модельной функции (сплошная линия)

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

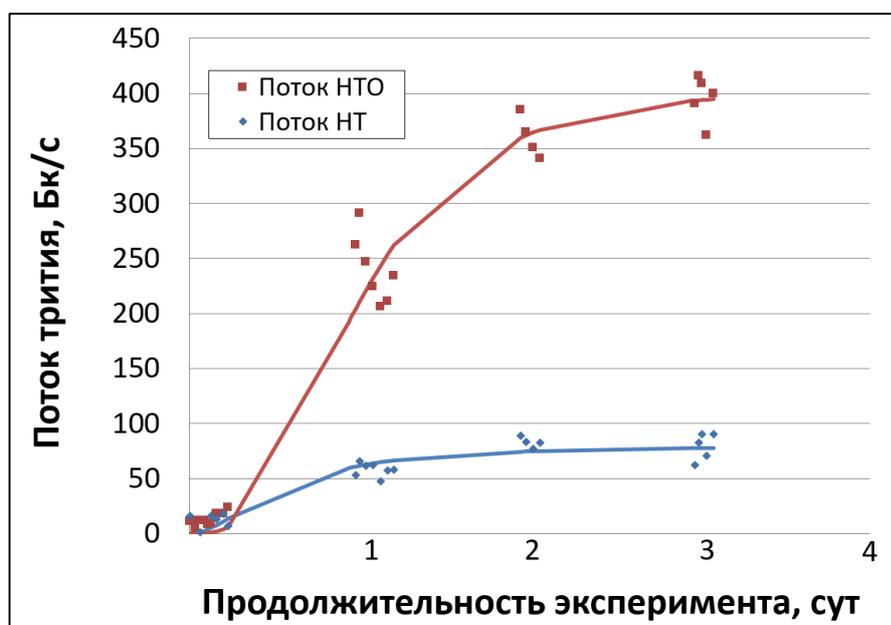
Разработанная эмпирическая модель для аппроксимации зависимости от времени давления водорода, диффундировавшего в приёмный накопительный контур, от времени была так же успешно использована в эксперименте по

диффузии трития через расплав свинцового теплоносителя реакторной установки БРЕСТ-ОД-300. Схема этого эксперимента представлена на рисунке 2.12.

Ключевым отличием данного метода от традиционного мембранного эксперимента было то, что вместо измерения общего количества диффундировавшего трития, определялась текущая величина его потока через мембрану из жидкого металла. В классическом мембранном эксперименте функция потока водорода  $\Phi_T$  от времени (см. рисунок 1.13) линейно связана с первой производной по времени зависимости общего количества накопленного трития в приемном контуре. При попытке определить зависимость потока трития  $\Phi_T$  через расплав свинца от времени возникли трудности. Непосредственное использование экспериментальных данных для расчета, включая численное интегрирование функции потока по времени, оказалось крайне сложным и иногда невозможным из-за длительности эксперимента (несколько суток) и неравномерности измерений. Дополнительную сложность представляло то, что активность трития на выходе из мембранного аппарата измерялась только в дневное время, что ещё больше усложняло процесс численного интегрирования полученной зависимости. 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 эмпирическая модель, представленная в подразделе 4.4 настоящей работы, с той лишь разницей, что в качестве исходной функции для аппроксимации экспериментальных данных использовали уравнение (4.7) (зависимость потока трития от времени), по которой восстанавливали интегральную зависимость (4.6), необходимую для вычисления времени запаздывания  $t_3$ .

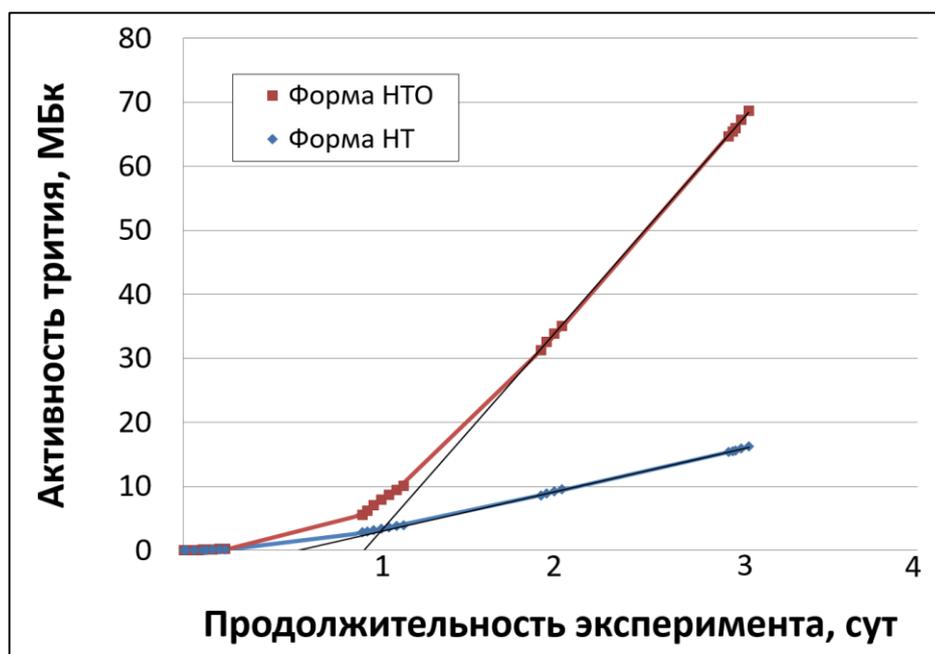
Во время эксперимента по диффузии трития через расплав свинца в течение рабочего времени проводили отбор проб трития в формах НТ и НТО из газа-носителя

с выходной стороны мембраны (рисунок 4.22). Таким образом величину потока трития для каждой из двух его форм достоверно и непосредственно определяли в любой момент времени эксперимента. Однако для определения величины времени запаздывания  $t_3$  требовалось построение интегральной зависимости  $Q_T=f(t)$ , из которой  $t_3$  находили по пересечению наклонного линейного участка с горизонтальной осью графика X. Дискретный и неравномерный по времени отбор проб в проточном эксперименте приводил к разрывам в построении требуемой интегральной зависимости  $Q_T=f(t)$ , к ошибкам и неоднозначности определения коэффициентов диффузии из-за меняющегося потока трития. Все эти проблемы удалось преодолеть с помощью эмпирической модели, изложенной в подразделе 4.4. Используя экспериментальные данные (рисунок 4.22), по алгоритму, изложенному в разделе 4.4, находили коэффициенты A, B, N уравнения потока трития (формула (4.7)) и таким образом строили график для определения времени запаздывания  $t_3$  (рисунок 4.23). Таким образом использование расчётных моделей (формулы (1.23)-(1.24)) позволило однозначно определить эффективные коэффициенты диффузии для расплава свинцового теплоносителя реакторной установки БРЕСТ-ОД-300 (результаты эксперимента защищены в режиме «коммерческая тайна»).



Линии – модельные зависимости

Рисунок 4.22 – Зависимость потока трития, прошедшего через мембрану в формах НТ и НТО, от времени проведения процесса



Линии – модельные зависимости

Рисунок 4.23 – Построенные с помощью эмпирической модели зависимости суммарной активности различных форм трития, прошедшего через мембрану из жидкого свинца, от времени проведения процесса

#### 4.6. Выводы по главе 4

1 Мембранным методом были определены диффузионные характеристики трития в образцах конструкционных материалов из сплава ХН80МТЮ. Отработку и верификацию методики проводили с помощью никеля марки НП2.

2 На основе экспериментальных данных определены эффективные коэффициенты диффузии и проницаемости, а также эффективная растворимость трития в никеле НП2 (436-764 °С) и сплаве ХН80МТЮ (450-750 °С). Сплав ХН80МТЮ имеет значительно более низкие диффузионные характеристики трития ( $D_{эф} = (7,17 \pm 0,16) \cdot 10^{-7} \cdot e^{-(49,6 \pm 1,1) \cdot 10^3 / R \cdot T} \cdot [M^2 / C]$ ) в отличие от чистого никеля марки НП2, а также не имеет перегибов в температурных зависимостях. Несмотря на то, что сплав ХН80МТЮ в основном состоит из никеля, коэффициенты диффузии трития для него имеют значения, которыми обладают нержавеющие стали. Никель марки НП2 после температуры 600-630 °С характеризуется более резким увеличением эффективных коэффициентов диффузии трития. Данный рост может быть обусловлен образованием фаз или изменениями структуры материала с ростом температуры.

Резкие перепады могут привести к ускоренному наводораживанию материала, увеличению его хрупкости и способствовать разрушению при больших нагрузках.

3 Полученные результаты мембранных экспериментов с учётом ошибки согласуются со значениями эффективных коэффициентов диффузии трития, полученными методом радиолюминографии. При этом исследования мембранным методом проводили на протии с пересчётом на тритий, а радиолюминографические исследования проводили с применением трития.

4 Разработана и теоретически обоснована эмпирическая модель для аппроксимации данных о процессе проникновения водорода через металлические мембраны. Эта модель обеспечивает математическую обработку результатов диффузионных экспериментов и позволяет рассчитывать коэффициенты диффузии водорода, даже когда данные о давлении сильно зашумлены. Используя данную модель, проведена математическая обработка и вычислены диффузионные характеристики водорода для мембран из никеля НП2 и сплава ХН80МТЮ.

5 Разработанная математическая модель была апробирована при проведении исследований диффузии трития в расплаве свинцового теплоносителя реакторной установки БРЕСТ-ОД-300, в экспериментах, для которых численное интегрирование функции потока от времени крайне затруднено, а в некоторых случаях невозможно в связи с длительностью эксперимента.

## ГЛАВА 5 Исследование мембранным методом диффузии трития в расплаве FLiBe

### 5.1. Диффузия водорода через никель

Проницаемость водорода через Ni мембрану ( $\delta=60$  мкм) была исследована в температурном диапазоне от 400 до 700 °С. Примеры экспериментальных кинетических кривых изменения концентрации водорода на выходе из мембраны представлены на рисунке 5.1.

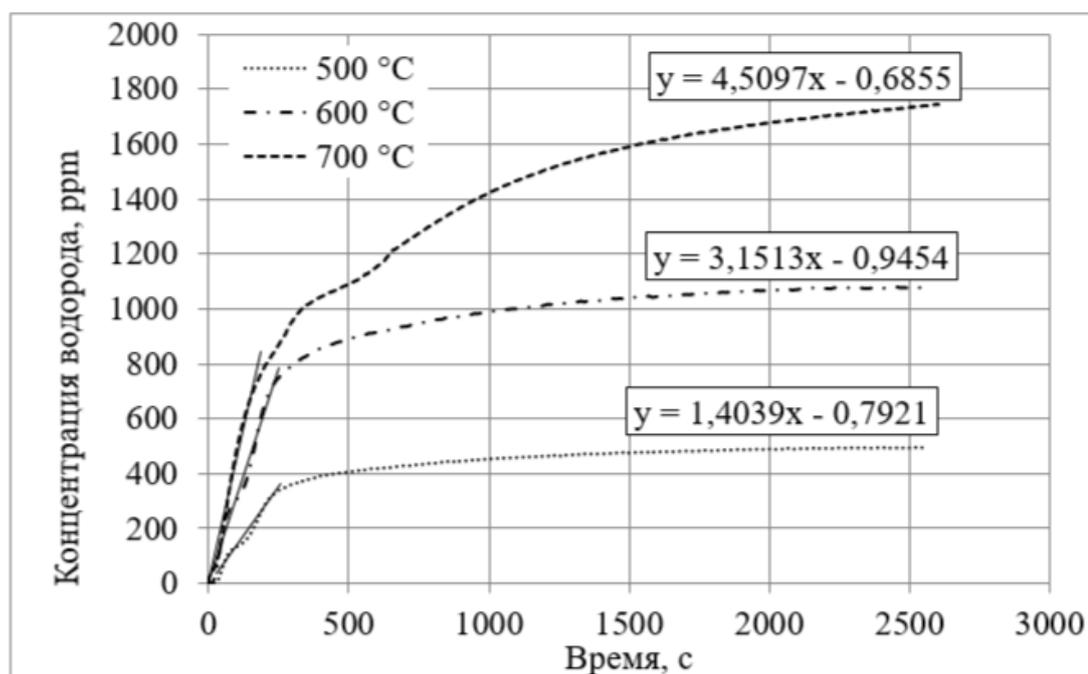


Рисунок 5.1 – Экспериментальные данные измерения скорости диффузии водорода через Ni мембрану

В таблице 5.1 представлены расчётные данные по зависимости проницаемости Ni в зависимости от температуры. По стационарному значению концентрации водорода на выходе из мембраны рассчитывали поток водорода и проницаемость мембраны.

Сравнение экспериментальных и литературных данных [122] по величине коэффициента проницаемости водорода через чистый никель представлено на рисунке 5.2.

Таблица 5.1 – Температурная зависимость проницаемости Ni мембраны

$1000/T$ , $1000/K$	$C_{H_2}$ , ppm	$J_{H_2}$ , $cm^3/(cm^2 \cdot ч)$	$\ln J_{H_2}$	$P_{Ni}$ $cm^3 \cdot mm / (cm^2 \cdot ч \cdot atm^{0.5})$	$\ln P_{Ni}$
1,486	248	0,334	-1,098	0,101	-2,294
1,294	492	0,662	-0,413	0,200	-1,609
1,145	1080	1,453	0,374	0,439	-0,823
1,083	2624	3,530	1,261	1,067	0,065
1,028	3012	4,053	1,399	1,225	0,203

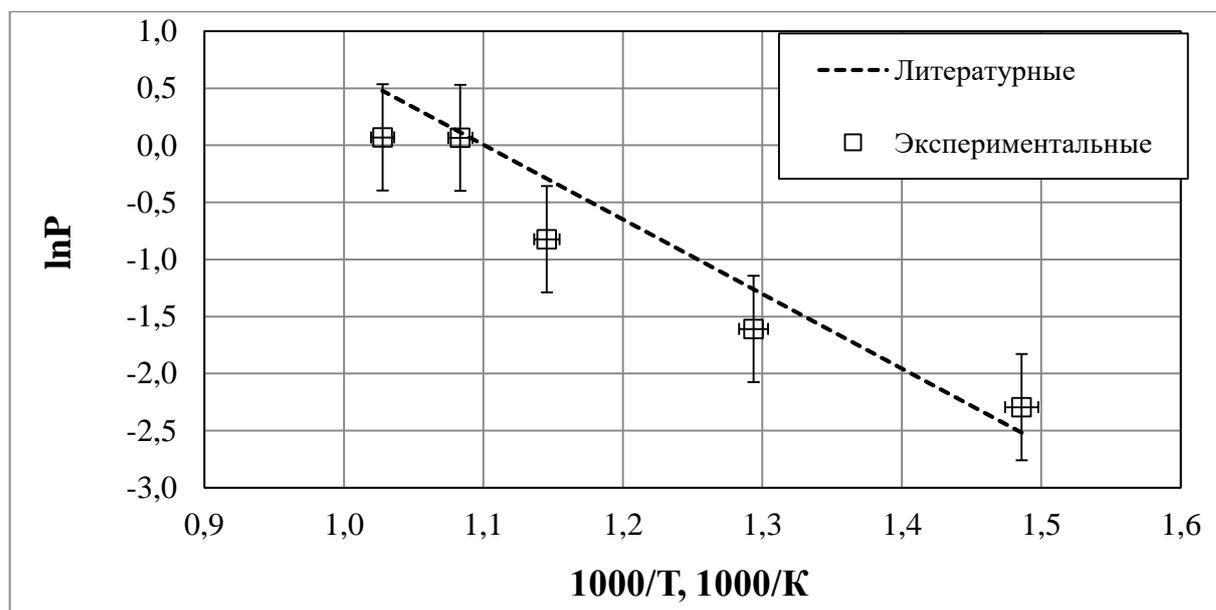


Рисунок 5.2 – Температурная зависимость коэффициента проницаемости водорода через чистый никель

Из представленных на рисунке 5.2 данных видно, что полученные экспериментальные значения коэффициента проницаемости водорода через никелевую мембрану в пределах погрешности совпадают с литературными данными. Выражение для расчёта коэффициента проницаемости имеет следующий вид

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (5.1)$$

где  $P_0$  – значение предэкспоненциального множителя

$$P_0 = 541 \frac{cm^3 \cdot mm}{cm^2 \cdot ч \cdot \sqrt{atm}}, \quad (5.2)$$

$E_A$  – величина наблюдаемой энергии активации проницаемости

$$E_A = 49,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (5.3)$$

Коэффициент диффузии водорода через никелевую мембрану рассчитывали по времени запаздывания (см. таблицу 5.2).

Таблица 5.2 – Расчёт коэффициента диффузии по времени запаздывания

T, K	$t_{\text{зап}}, \text{с}$	$D \cdot 10^{-9}, \text{м}^2/\text{с}$	$\ln D$
973	0,15	3,95	-19,35
873	0,90	0,67	-21,12
773	1,56	0,38	-21,68

Температурная зависимость коэффициента диффузии имеет следующий вид

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (5.4)$$

где  $D_0$  – значение предэкспоненциального множителя

$$D_0 = 6 \cdot 10^{-7} \frac{\text{м}^2}{\text{с}} \quad (5.5)$$

$E_A$  – величина наблюдаемой энергии активации проницаемости

$$E_A = 40,75 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (5.6)$$

Результаты сравнения полученного коэффициента диффузии с литературными [123] данными представлены на рисунке 5.3.

Как показано на рисунке 5.3, экспериментально полученные значения коэффициента диффузии несколько ниже, чем литературные данные. Это расхождение можно объяснить недостаточной точностью измерения времени запаздывания и возможными различиями в химическом составе образцов никелевых мембран.

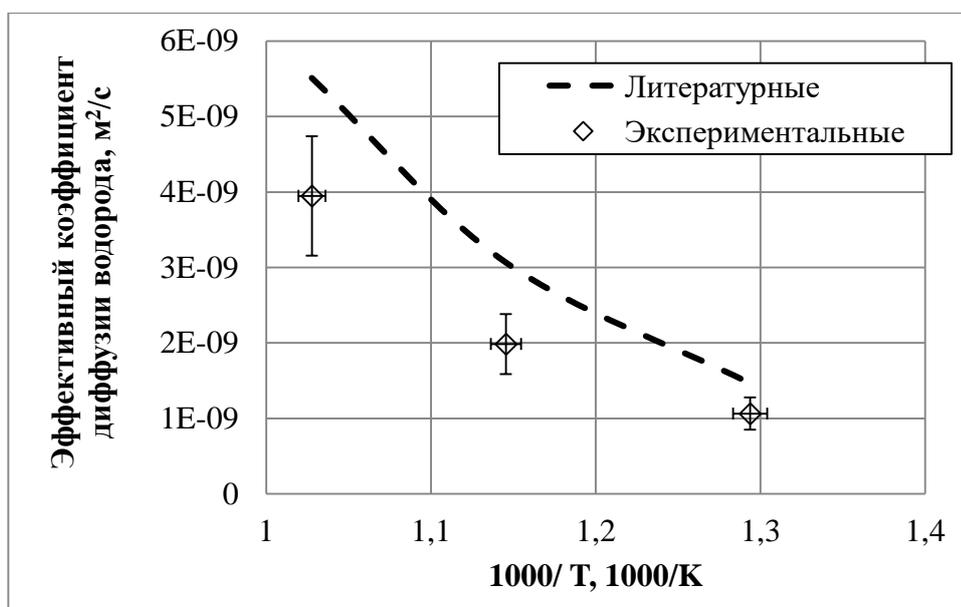


Рисунок 5.3 - Температурная зависимость коэффициента диффузии водорода через никелевую мембрану

## 5.2. Диффузия водорода через FLiBe

Для исследования диффузионных характеристик расплава солей были взяты навески FLiBe состава 1 (73 % мол. LiF и 27 % мол. BeF<sub>2</sub>) и состава 2 (67% мол. LiF и 33 мол. BeF<sub>2</sub>). Толщина расплава соли зависит от плотности расплава, а, следовательно, от температуры проведения процесса (см. таблицу 5.3). Плотность расплава FLiBe рассчитывали по следующей формуле [90]

$$\rho = 2415,6 - 0,49072 T \quad (5.7)$$

Таблица 5.3 – Зависимость толщины расплава FLiBe от температуры (диаметр мембраны 25 мм)

T, К	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$l_{\text{расплав1}}$ , см	$l_{\text{расплав2}}$ , см
773	2036,2	0,050	0,051
873	1987,1	0,051	0,052
973	1938,1	0,053	0,053

Внешний вид кинетических кривых проницаемости водорода через двухслойную FLiBe/никель мембрану при температуре 700 °С представлен на рисунке 5.4. В экспериментах по исследованию проницаемости FLiBe поток

поверочной газовой смеси (ПГС) подавали только со стороны FLiBe. На рисунке 5.5 представлен график потока водорода через двухслойную мембрану FLiBe/Ni.

Растворимость водорода в FLiBe увеличивается с повышением температуры и описывается уравнением следующего вида [85]

$$S_{Flibe,H_2} = 7,9 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{35000}{RT}\right) \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{Па}^{0,5}}\right] \quad (5.8)$$

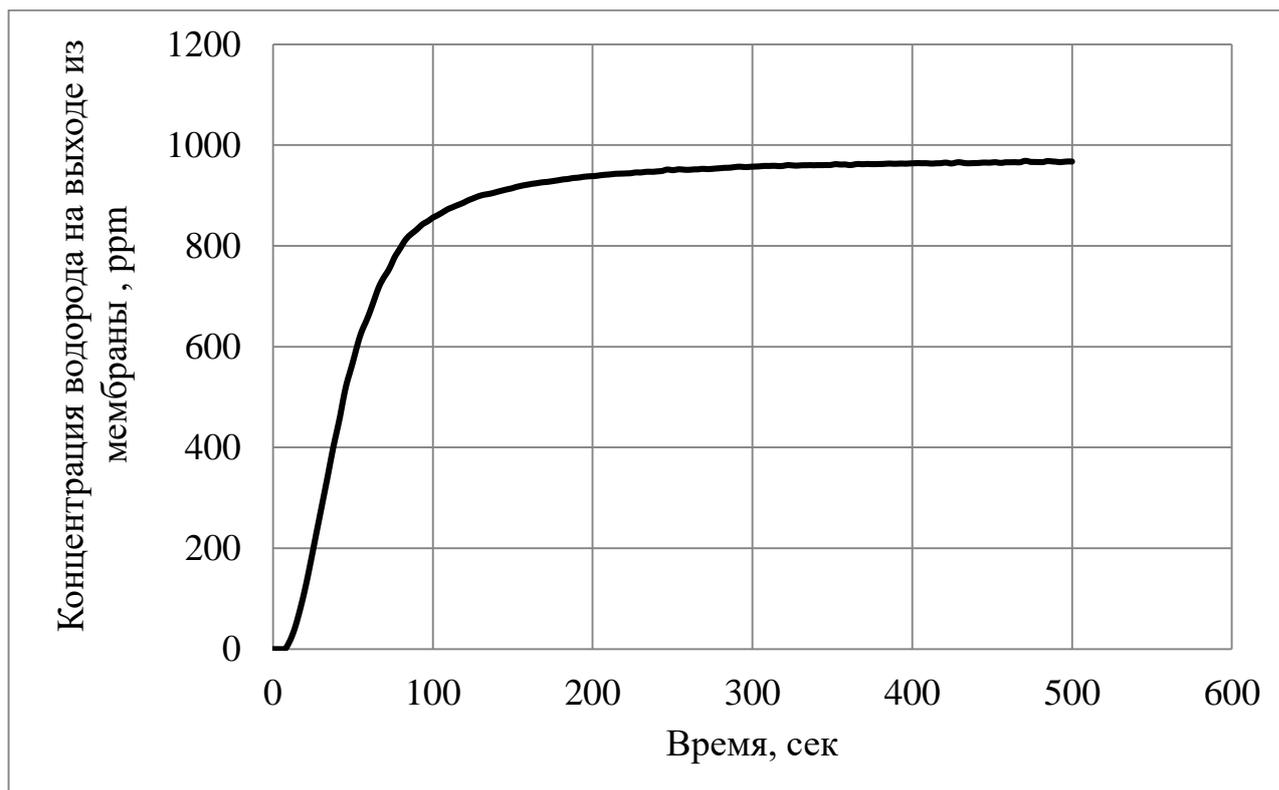


Рисунок 5.4 - Внешний вид кинетических кривых проницаемости водорода через двухслойную FLiBe/никель (поток ПГС со стороны FLiBe)

Температурная зависимость коэффициента диффузии представлена на рисунке 5.6. Величина наблюдаемой энергии активации составила  $24,0 \pm 4,0$  кДж/моль для FLiBe состава 1 и  $38,0 \pm 6,0$  кДж/моль для FLiBe состава 2. Уравнение температурной зависимости коэффициента диффузии имеет следующий вид

$$D_{Flibe-1,H_2} = (1,97 \pm 0,33) \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{24,0 \pm 4,0 \cdot 10^3}{RT}\right) \left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}}\right] \quad (5.9)$$

$$D_{Flibe-2,H_2} = (6,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{38,0 \pm 6,0 \cdot 10^3}{RT}\right) \left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}}\right] \quad (5.10)$$

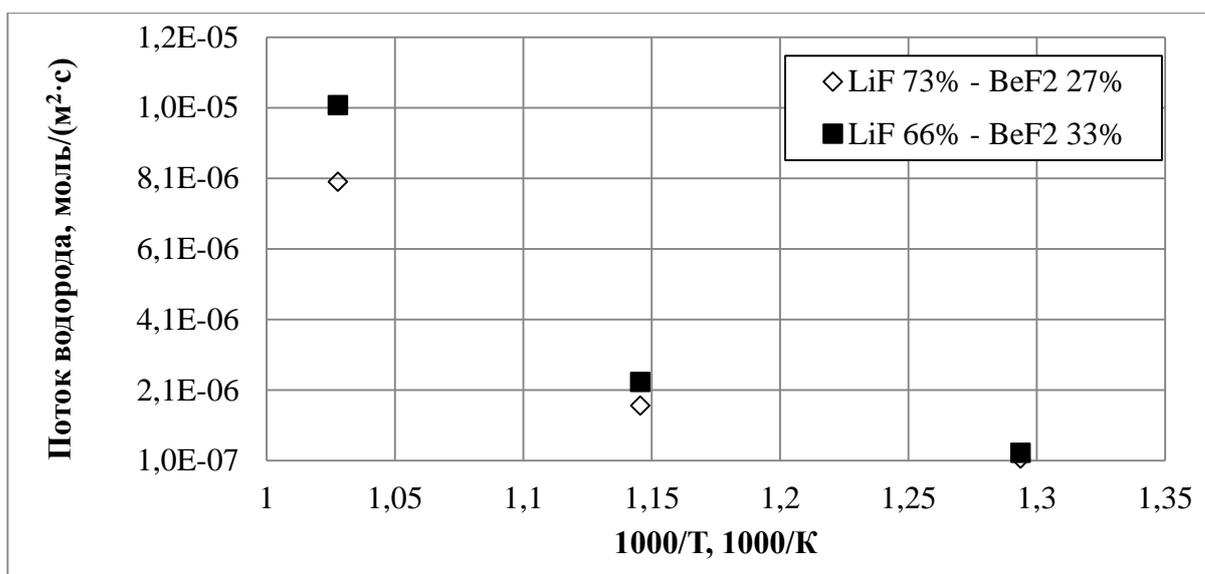


Рисунок 5.5 – Поток водорода через двухслойную мембрану FLiBe/Ni (направление диффузии со стороны FLiBe)

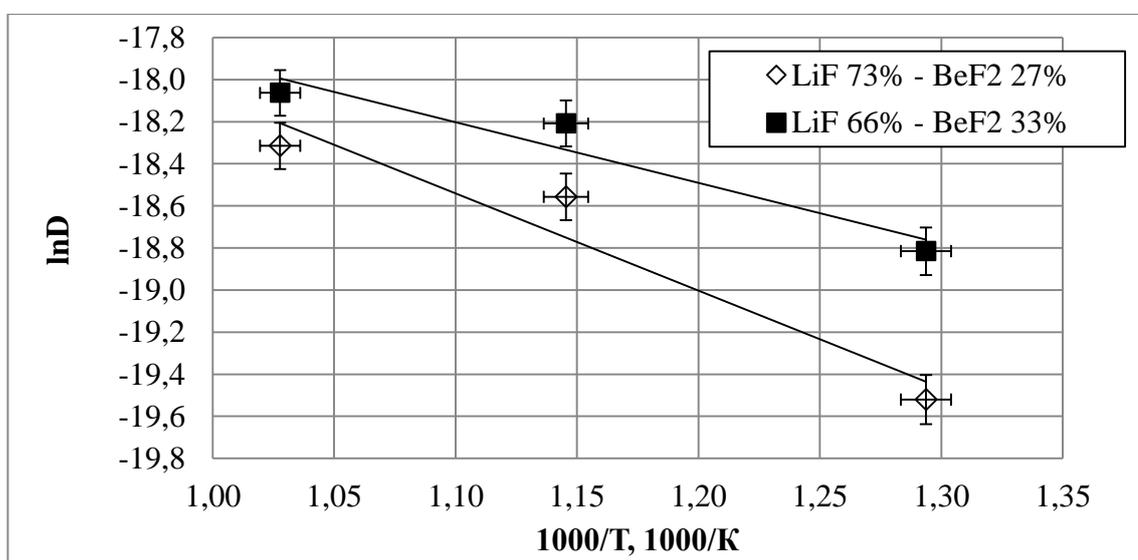


Рисунок 5.6 – Температурная зависимость коэффициента диффузии водорода  $D$  ( $m^2/s$ ) через двухслойную мембрану FLiBe/Ni (направление диффузии со стороны FLiBe)

Литературные данные по величине коэффициента диффузии водорода в расплаве FLiBe сильно разнятся и в температурном диапазоне от 500 до 700°C могут изменяться от  $10^{-6}$  до  $10^{-10}$   $m^2/s$  [84]. Величина наблюдаемой энергии активации лежит в диапазоне от 20 до 50 кДж/моль. Основная причина расхождений заключается в различном химическом составе расплава, наличии примесей и продуктов деления.

Расчёт температурных зависимостей диффузионных характеристик трития осуществляли с применением коэффициента, учитывающего изотопный эффект,

который определяли по формуле (2.5). Легитимность применения данного коэффициента для пересчета результатов исследования диффузии изотопов водорода мембранными методами подтверждается литературными данными [124] и результатами исследования образцов из никеля НП2 и ХН80МТЮ в данной работе (см. разделы 1-4). Таким образом, было установлено, что температурные зависимости эффективной растворимости ( $S$ , моль/(м<sup>3</sup>·Па<sup>0,5</sup>)) и эффективного коэффициента диффузии ( $D$ , м<sup>2</sup>/с) трития в расплаве FLiBe (500-700 °С) имеют следующий вид

$$S_{Flibe,T_2} = (4,5_6 \pm 0,7_6) \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{(35,0 \pm 5,8) \cdot 10^3}{RT}\right) \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{Па}^{0,5}}\right] \quad (5.11)$$

$$D_{Flibe-1,T_2} = (1,1_4 \pm 0,1_9) \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{(24,0 \pm 4,0) \cdot 10^3}{RT}\right) \left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}}\right] \quad (5.12)$$

$$D_{Flibe-2,T_2} = (3,9_0 \pm 0,6_0) \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{(38,0 \pm 6,0) \cdot 10^3}{RT}\right) \left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}}\right] \quad (5.13)$$

С помощью температурных зависимостей (5.11)-(5.13) можно прогнозировать поведение трития при диффузии через расплавы несущей соли и соли теплоносителя реактора ИЖСР.

### 5.3. Выводы по главе 5

1 Для изучения диффузии изотопов водорода в расплавах солей фторидов лития и бериллия FLiBe была разработана и создана проточная установка «ЖСР-2020». В рамках предварительных испытаний была использована мембрана из никеля марки НП2. На основе разработанной методики были определены диффузионные характеристики водорода в расплавах FLiBe двух составов и выполнен пересчет этих характеристик для трития.

2 Исследование поведения водорода в расплавах FLiBe показало, что с увеличением температуры растворимость и проницаемость водорода через расплав соли возрастают.

3 Значения коэффициентов диффузии трития в расплаве FLiBe увеличивается с повышением температуры и описывается уравнениями следующего вида:

состав 1 (73 % мол. LiF и 27 % мол. BeF<sub>2</sub>):

$$D_{Flibe-1, T_2} = (1,14 \pm 0,19) \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{(24,0 \pm 4,0) \cdot 10^3}{RT}\right) [\text{M}^2/\text{c}];$$

состав 2 (67% мол. LiF и 33 мол. BeF<sub>2</sub>):

$$D_{Flibe-2, T_2} = (3,90 \pm 0,60) \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{(38,0 \pm 6,0) \cdot 10^3}{RT}\right) [\text{M}^2/\text{c}].$$

4 Изучение литературных данных по диффузионным характеристикам расплавов FLiNaK и FLiBe, а также сравнение с экспериментальными данными, полученными в настоящей работе, показало, что величина растворимости, проницаемости и значение коэффициента диффузии водорода сильно зависят от чистоты используемых солей.

## Заключение

1. Разработана методика определения эффективных коэффициентов диффузии трития с анализом его распределения по глубине образцов металлов и сплавов методом радиолуминографии. 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 радиолуминографии. Методом радиолуминографии 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 радиолуминографии. 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 радиолуминографии.

3. Разработана эмпирическая модель для расчёта зависимости потока изотопов водорода, прошедших через мембрану, от времени, позволяющая выражать 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. BeF<sub>2</sub> (состав 1) и 67 % мол. LiF и 33 % мол. BeF<sub>2</sub> (состав 2) при температурах от 773 до 973 К. Установлено, что растворимость и проницаемость трития в расплавах солей с повышением температуры увеличиваются.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Kessler, G. Radioactive releases from nuclear power plants and fuel cycle facilities during normal operation / G. Kessler, G. Kessler // Sustainable and safe nuclear fission energy: technology and safety of fast and thermal nuclear reactors. 2012. P. 283-311.
2. Audi, G. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties / G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot [et al.] // Nuclear Physics A. — 2003. — V. 729. — P. 3-128.
3. СП 2.6.1.758-99. Санитарные правила и нормативы. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009) : [утв. Гл. гос. сан. врачом Рос. Федерации 02.07.1999 г.]. — Офиц. изд. — М. : Минздрав России, 1999. — 115 с.
4. UNSCEAR, U. N. Sources and effects of ionizing radiation / U. N. UNSCEAR // United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. — 2000, P. 134.
5. UNSCEAR, U. N. Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation / U. N. UNSCEAR // Report to the General Assembly, With Scientific Annexes A and B. — 2015, P. 122.
6. Eyrolle, F. An updated review on tritium in the environment / F. Eyrolle, L. Ducros, S. Le Dizes [et al.] // Journal of Environmental Radioactivity. — 2018. — V. 181. — P. 128-137.
7. Наумов, В. А., Тритий в проблеме радиозэкологической безопасности Кольского региона / В. А. Наумов, С. Г. Климин // Вестник Мурманского государственного технического университета. — 1998. — Т. 1. — № 3. — С. 145-150.
8. Silverio, L. B. An analysis of development and research on spent nuclear fuel reprocessing / L. B. Silverio, W. de Queiroz Lamas // Energy Policy. — 2011. — V. 39. — № 1. — P. 281-289.
9. Chandler, S. J. A. Comparison of reprocessing methods for light water reactor fuel : dis. / Sharon Jess Chandler. — G. — 2006. — P. 76.
10. Uchikawa, S. Conceptual design of innovative water reactor for flexible fuel cycle (FLWR) and its recycle characteristics / S Uchikawa, T Okubo, T Kugo [et al.] // Journal of nuclear science and technology. — 2007. — V. 44. — № 3. — P. 277-284.

11. Драгунов, Ю. Г. Технические решения и этапы разработки реакторной установки БРЕСТ-ОД-300 / Ю. Г. Драгунов, В. В. Лемехов, В. С. Смирнов [и др.] //Атомная энергия. — 2012. — Т. 113. — № 1. — С. 58-64.

12. Бозин, С. Н. Исследования конструкционных материалов для реактора со свинцовым теплоносителем / С. Н. Бозин, Б. С. Родченков, А. Д. Каштанов [и др.] //Атомная энергия. — 2012. — Т. 113. — № 5. — С. 257-263.

13. Крестников, Н. С. Разработка и внедрение коррозионностойкой стали нового поколения для реализации инновационных проектов крупномасштабной энергетики / Н. С. Крестников, А. Б. Коростелев, О. В. Новичкова // Проблемы машиностроения и автоматизации, — 2016, — № 2, — С. 112-115.

14. Коростелев, А. Б. Разработка новых конструкционных материалов для инновационных проектов реакторных установок / А. Б. Коростелев, С. В. Европин, А. Г. Державин [и др.] //Атомная энергия. — 2020. — Т. 129. — № 4. — С. 233-237.

15. Adamov, E. O. Brest lead-cooled fast reactor: from concept to technological implementation / E. O. Adamov, A. V. Kaplienko, V. V. Orlov [et al.] //Atomic Energy. — 2021. — V. 129. — P. 179-187.

16. Suizheng, Q. Research on inherent safety and relative key issues of a molten salt reactor / Q. Suizheng, Z. Dalin, S. Guanghui [et al.] //Atomic Energy Science and Technology. — 2009. — V. 43. — № Suppl. 1. — P. 64-75.

17. Mays, G. T. Molten-Salt Reactor Program Semiannual Progress Report / G. T. Mays //ORNL. — 1975. — V. 5047. — P. 8-11.

18. Briggs, R. B. Method for calculating the steady-state distribution of tritium in a molten-salt breeder reactor plant / R. B. Briggs, C. W. Nestor // Oak Ridge National Lab., 1975. — № ORNL-TM--4804. — P. 82.

19. Anderl, R. A. Deuterium/tritium behavior in Flibe and Flibe-facing materials / R. A. Anderl, S. Fukada, G. R. Smolik [et al.] //Journal of nuclear materials. — 2004. — V. 329. — P. 1327-1331.

20. Лизин, А. А. Исследования топливных солей и конструкционных материалов жидкосолевого реактора-сжигателя младших актинидов / А. А. Лизин

// Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР» (отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2019 г.). — 2020. — С. 122-124.

21. Игнатъев, В. В. Экспериментальное исследование теллуровой коррозии никельмолибденовых сплавов в расплаве солей фторидов лития, бериллия и урана / В. В. Игнатъев, А. И. Суренков, И. П. Гнидой [и др.] // Атомная энергия. — 2016. — Т. 120. — № 6. — С. 326-330.

22. Галактионова, Н. А. Водород в металлах / Надежда Андреевна Галактионова. — М.: Metallurgy, — 1967. — 300 с.

23. Basser, P. J. Inferring microstructural features and the physiological state of tissues from diffusion-weighted images / P. J. Basser // NMR in Biomedicine. — 1995. — V. 8. — № 7. — P. 333-344.

24. Onsager, L. Initial recombination of ions / L. Onsager // Physical Review. — 1938. — V. 54. — № 8. — P. 554.

25. Vineyard, G. H. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes / G. H. Vineyard // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1957. — V. 3. — № 1-2. — P. 121-127.

26. Heitjans, P. Diffusion in condensed matter: methods, materials, models / P. Heitjans, J. Kärger // Springer Science & Business Media. — 2006. — P. 965.

27. Seeger, A. Vacancies and Interstitials in Metals / A. Seeger // Proceedings. — North-Holland, — 1970. — P. 215-254.

28. Frank, W. Diffusion in crystalline solids / W. Frank, U. Gösele, H. Mehrer [et al.] // Edite par GE Murch et AS Nowick, Academic Press, Orlando. — 1984. — P. 63.

29. Bracht, H. Properties of intrinsic point defects in silicon determined by zinc diffusion experiments under nonequilibrium conditions / H. Bracht, N. A. Stolwijk, H. Mehrer // Physical Review B. — 1995. — V. 52. — № 23. — P. 16542.

30. Barnes, R. S. Diffusion of copper along the grain boundaries of nickel / R. S. Barnes // Nature. — 1950. — V. 166. — № 4233. — P. 1032-1033.

31. Le Claire, A. D. LII. Grain boundary diffusion in metals / A. D. Le Claire // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. — 1951. — V. 42. — № 328. — P. 468-474.

32. Fisher, J. C. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion / J. C. Fisher // *Journal of Applied Physics*. — 1951. — V. 22. — № 1. — P. 74-77.
33. Harrison, L. G. Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides / L. G. Harrison // *Transactions of the Faraday Society*. — 1961. — V. 57. — P. 1191-1199.
34. Hart, E. W. On the role of dislocations in bulk diffusion / E. W. Hart // *Acta metallurgica*. — 1957. — V. 5. — № 10. — P. 597.
35. Kirkaldy, J. S. Diffusion in the condensed state / J. S. Kirkaldy, D. J. Young // *The Institute of Metals*. — 1987. — P. 527.
36. Tyrrell, H. J. V. Diffusion in liquids: a theoretical and experimental study / H. J. V. Tyrrell, K. R. Harris. — Butterworth-Heinemann, — 2013. — P. 447.
37. Allen, M. P. Computer simulation of liquids / M. P. Allen, D. J. Tildesley // Clarendon, Oxford. — 1987. — P. 187.
38. Nachtrieb, N. H. Transport properties in pure liquid metals / N. H. Nachtrieb // *Liquid Metals and Solidification*. — 1958. — P. 49.
39. Mehrer, H. Diffusion in solid metals and alloys / H. Mehrer // *Crystal and Solid State Physics*. — 1990. — V. 26. — P. 600-625.
40. Hempelmann, R. Quasielastic Neutron Scattering and Solid State Diffusion / R. Hempelmann // Oxford Science Publications. — 2000. — P. 320.
41. Springer, T. Hydrogen in metals I / T. Springer // *Topics in Applied Physics*. — 1978. — V. 28. — P. 75-100.
42. Luke, G. M. Muon diffusion and spin dynamics in copper / G. M. Luke, J. H. Brewer, S. R. Kreitzman [et al.] // *Physical Review B*. — 1991. — V. 43. — № 4. — P. 3284.
43. Вагнер, Х. Водород в металлах / Х. Вагнер; под ред. Г. Алефельд, И. Фелькль. — М.: Мир. — 1981. — Т. 1. — 478 с.
44. Гапонцев, А. В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах / А. В. Гапонцев, В. В. Кондратьев // *Успехи физических наук*. — 2003, — Т. 173, — № 10, — С. 1107-1129.

45. Calder, R. D. Grain boundary diffusion of tritium in 304- and 316-stainless steels / R. D. Calder, T. S. Elleman, K. Verghese // Nuclear Materials. — 1973, — V. 46, — P. 46-52.

46. Perevezentsev, A. Contamination of stainless steel type 316 by tritium / A. Perevezentsev, K. Watanabe, M. Matsuyama [et al.] // Fusion Science and Technology. — 2002. — V. 41. — P. 746-750.

47. Зайт, В. Диффузия в металлах / В. Зайт. — Пер. с нем. — М.: Иностранная литература, 1958. — 382 с.

48. Hirabayashi, T. Sorption of gaseous tritium on the surface of type 316 stainless steel / T. Hirabayashi, M. Saeki // Nuclear Materials. — 1984, — V. 120, — P. 309-315.

49. Maienschein, J. L. Increase of tritium permeation through resistant metals at 323 K by lattice defects / J. L. Maienschein, F. E. McMurphy, V. L. Duval // Fusion Technology. — 1988. — V. 14. — P. 701-706.

50. Dickson, R. S. Tritium interaction with steel and construction materials in fusion devices / R. S. Dickson // A literature review. — Report CFFTP G-9039 : AECL-10208, — 1990.

51. Surette, R. A. Regrowth, retention and evolution from stainless steel / R. A. Surette, R. G. C. McElroy // Fusion Technology. — 1988. — V. 14. — P. 1141-1146.

52. Ono, F. Regrowth of tritium release from tritium contaminated materials / F. Ono, M. Yamawaki, S. Tanaka // Fusion Technology. — 1995. — V. 28, — P. 1250-1255.

53. Бекман, И. Н. Автоматизированная установка для изучения процессов водопроницаемости / И. Н. Бекман, О. Г. Романенко, И. Л. Тажиева [и др.] // Вакуумная техника и технология. — 1994. — Т. 5. — № 1. — С. 37-45.

54. Гельд, П. В. Водород в металлах и сплавах / П. В. Гельд, Р. А. Рябов. — М. : Metallurgy, 1974. — 272 с.

55. Reiter, F. A compilation of tritium-material interaction parameters in fusion reactor materials / F. Reiter, K. Forcey, G. Gervasini // Joint Research Centre Report EUR 15217 EN Commission of the European Communities. — 1993. — P. 1-33.

56. Chene, J. Tritium release and trapping in austenitic stainless steels: role of microstructure and desorption anneal / J. Chene, P. Trabuc, O. Gastaldi // *Fusion science and technology*. — 2008. — V. 54. — P. 510-514.

57. Masaki, N. M. Study on sorption of tritium on various material surface and its application to decontamination of tritium-sorbing materials / N. M. Masaki, T. Hirabayashi, M. Saeki // *Fusion Technology*. — 1989, — V. 15, — P. 1337-1342.

58. Hirabayashi, T. Effect of surface treatment on the sorption of tritium on type-316 stainless steel / T. Hirabayashi, M. Saeki, E. Tachikawa // *Nuclear Materials*. — 1985, — V. 127. — P. 187-192.

59. Cao, X. A study on sorption of tritium on some metals / X. Cao, B. Yang, H. Tan [et al.] // *Fusion Science and Technology*. — 2002, — V. 41. — P. 892-896.

60. Nishikawa, M. Tritium trapping capacity on metal surface / M. Nishikawa, N. Nakashio, T. Shiraishi // *Nuclear Materials*. — 2000. — V. 277. — P. 99-105.

61. Dickson, R. S. Sorption of tritium and tritiated water on construction materials / R. S. Dickson, J. Miller // *Fusion Technology*. — 1992. — V. 21. — P. 850-855.

62. Perujo, A. Low pressure tritium interaction with Inconel 625 and AISI 316 L stainless steel surfaces: an evaluation of the recombination and adsorption constants / A. Perujo, K. Douglas, E. Serra // *Fusion Engineering and Design*. — 1995, — V. 31. — P. 101-108.

63. Hirabayashi, T. A thermal desorption study of the surface interaction between tritium and type 316 stainless steel / T. Hirabayashi, M. Saeki, E. Tachikawa // *Nuclear Materials*. — 1984. — V. 126. — P. 38-43.

64. Toriki, Y. Chronic release of tritium from SS316 at ambient temperature: correlation between depth profile and tritium liberation / Y. Toriki, R-D, Penzhorn, M. Matsuyama [et al.] // *7th International Conference on Tritium Science and Technology, Baden-Baden, Germany*. — September 2004.

65. Finn, P. A. The Importance of Metal Oxides on the Reaction Between Oxygen and Tritium on Stainless Steel / P. A. Finn, E. H. Van Deventer // *Fusion Technology*. — 1989. — V. 15. — P. 1343-1348.

66. Nakashio, N. Rate of isotope exchange reaction between tritiated water in a gas phase and water on the surface of piping materials / N. Nakashio, J. Yamaguchi, R. Kobayashi [et al.] // *Fusion Technology*. — 2001. — V.39. — P. 189-197.

67. Shmayda, C.R. Monitoring Tritium Activity on Surfaces: Recent Developments / C. R. Shmayda, W. T. Shmayda, N. P. Kherani // *Fusion Science and Technology*. — 2002. — V. 41. — P. 500-504.

68. Matsuyama, M. Tritium assay in materials by the bremsstrahlung counting method / M. Matsuyama, K. Watanabe, K. Hasegawa // *Fusion Engineering and Design*. — 1998. — V. 39-40. — P. 929-936.

69. Hirabayashi, T. Chemical decontamination of the tritium-sorbing surface of Type 316 stainless steel / T. Hirabayashi, M. Saeki, E. Tachikawa // *Nuclear Materials*. — 1985. — V. 136. — P. 179-185.

70. Matsuyama, M. Tritium assay in materials by the bremsstrahlung counting method / M. Matsuyama, K. Watanabe, K. Hasegawa // *Fusion Engineering and Design*. — 1998. — V. 39-40. — P. 929-936.

71. Андреев, Б. М. Изотопы: свойства, получение, применение / Б. М. Андреев; под ред. В. Ю. Баранова. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 728 с.

72. Горн Л. С. Избирательные радиометры : монография / Л. С. Горн, Б. И. Хазанов. — М. : Атомиздат, 1975. — 376 с.

73. Майников, Е. В. Изучение распределения трития в металлах и сплавах методом электрохимического травления / Е. В. Майников, М. И. Беляков, В. В. Гущин [и др.] // В сб.: 4-я молодежная научно-практическая конференция «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы». — Озерск. — 18-20 апреля 2007. — С. 37.

74. Коробков, В. И. Метод макроавтордиографии : учебное пособия / Виктор Иванович Коробков. — М. : Высшая школа, 1967. — 184 с.

75. Эванс, Э. Тритий и его соединения / Э. Эванс. — М. : Атомиздат, 1970. — 74 с.

76. Черковец, В. Е. Исследование насыщения тритием термоядерных материалов / В. Е. Черковец, Э. А. Азизов, А. И. Маркин [и др.] // В сб.: IX

Всероссийская Научная Конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». — Звенигород. — 4-8 октября 2004. — С. 154-158.

77. Amemiya, Y. Design and performance of an imaging plate system for X-ray diffraction study / Y. Amemiya, T. Matsushita, A. Nakagawa [et al.] // Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. — 1988. — V. 266. — № 1-3. — С. 645-653.

78. Mori, N. Development of the Imaging Plate for the Transmission Electron Microscope and Its Characteristics / N. Mori, T. Oikawa, Y. Harada [et al.] // Electron Microscopy. — 1990. — V. 39. — P. 433-438.

79. Nishikawa, O. Field Emission and Field Ion Microscopies with Imaging Plates / O. Nishikawa, M. Kinoto, K. Fukui [et al.] // Surface Science. — 1995. — V. 323. — P. 288-294.

80. Saitoh, H. Quantitative visualization of tritium distribution in vanadium by tritium radioluminography / H. Saitoh, T. Hishi, T. Misawa [et al.] // Nuclear Materials. — 1998. — V. 258-263. — P. 1404-1408.

81. Takahashi, K. Progress in science and technology on photostimulable BaFX:Eu<sup>2+</sup> (X=Cl, Br, I) and imaging plates / K. Takahashi // Luminescence. — 2002. — V. 100. — P. 307-315.

82. ОСТ 95 10447-91 Материалы ядерных реакторов конструкционные. Метод исследовательских реакторных испытаний на водородопроницаемость. — М., 1992. — 25 с.

83. Ash, R. Time lag in diffusion / R. Ash, J. A. Barrie // Journal of applied polymer science. — 1986. — T. 31. — № 5. — С. 1209-1218.

84. Anderl, R. A. Deuterium/tritium behavior in Flibe and Flibe-facing materials / R. A. Anderl, S. Fukada, G. R. Smolik [et al.] // Journal of nuclear materials. — 2004. — V. 329. — P. 1327-1331.

85. Calderoni, P. Measurement of tritium permeation in flibe (2LiF–BeF<sub>2</sub>) / P. Calderoni, P. Sharpe, M. Hara [et al.] // Fusion Engineering and Design. — 2008. — V. 83. — № 7-9. — P. 1331-1334.

86. Fukada, S. Hydrogen permeability through a mixed molten salt of LiF, NaF and KF (Flinak) as a heat-transfer fluid / S. Fukada, A. Morisaki // J. Nucl. Mater. — 2006. — V. 358, — № 2-3. — P. 235-242.

87. Zeng, Y. Behavior characteristics of hydrogen and its isotope in molten salt of LiF-NaF-KF (FLiNaK) / Y. Zeng, W. Liu, W. Liu [et al.] // Nuclear Engineering and Technology. — 2019. — V. 51. — № 2. — P. 490-494.

88. Lam, S. T. The impact of hydrogen valence on its bonding and transport in molten fluoride salts / S. T. Lam, Q. J. Li, J. Mailoa [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. — 2021. — V. 9. — № 3. — P. 1784-1794.

89. 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.

90. Sohal, M. S. Engineering database of liquid salt thermophysical and thermochemical properties / M. S. Sohal, M. A. Ebner, P. Sabharwall [et al.] // Idaho National Lab.(INL), Idaho Falls, ID (United States). — 2010. — № INL/EXT-10-18297. — P. 70.

91. Nishiumi, R. Hydrogen permeation through fluoride molten salt mixed with Ti powder / R. Nishiumi, S. Fukada, J. Yamashita [et al.] // Fusion Science and Technology. — 2017. — V. 72. — № 4. — P. 747-752.

92. Malinauskas, A. P. The solubilities of hydrogen, deuterium, and helium in molten  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$  / A. P. Malinauskas, D. M. Richardson // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. — 1974. — V. 13. — № 3. — P. 242-245.

93. Nishiumi, R. Hydrogen permeation through Flinabe fluoride molten salts for blanket candidates / R. Nishiumi, S. Fukada, A. Nakamura [et al.] // Fusion Engineering and Design. — 2016. — V. 109. — P. 1663-1668.

94. Nakamura, A. Hydrogen isotopes permeation in a fluoride molten salt for nuclear fusion blanket / A. Nakamura, S. Fukada, R. Nishiumi // J. Plasma Fusion Res. — 2015. — V. 11. — P. 25.

95. Oishi, J. Tritium recovery from molten LiF-BeF<sub>2</sub> salt / J. Oishi, H. Moriyama, S. Maeda // Fusion Engineering and Design. — 1989. — V. 8. — P. 317-321.

96. Briggs, R. B. Calculation of the Tritium Distribution in the MSRE / R. B. Briggs // Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, TN (United States). — 1970. — № CF-70-7-13. — 24 p.

97. Carotti, F. Electrochemical studies of hydrogen in FLiBe salt / F. Carotti, H. Wu, L. Liu // ECS Transactions. — 2018. — V. 85. — № 2. — P. 37.

98. Кочетов, М. В. Исследование водородопроницаемости жидких солей типа FLiNaK и 77LiF-6ThF<sub>4</sub>-17BeF<sub>2</sub> / М. В. Кочетов, Р. Р. Фазылов // IHISM-2015. — 2015. — № 1. — P. 78-88.

99. Moriyama, H. The effect of fusion neutron irradiation on tritium recovery from lithium salts / H. Moriyama, J. Oishi, K. Kawamura // Journal of Nuclear Materials. — 1989. — V. 161. — № 2. — P. 197-203.

100. Zong, G. One-step synthesis of high-purity Li<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> molten salt / G. Zong, Z. H. Cui, X. G. Sun // Journal of Fluorine Chemistry. — 2016. — V. 181. — P. 30-35.

101. Seifried, J. E. A general approach for determination of acceptable FLiBe impurity concentrations in Fluoride-Salt Cooled High Temperature Reactors (FHRs) / J. E. Seifried, R. O. Scarlat, P. F. Peterson // Nuclear Engineering and Design. — 2019. — V. 343. — C. 85-95.

102. Smolik, G. Mobilization measurements from Flibe under argon and air flow / G. Smolik, R. Pawelko, Y. Morimoto // Journal of nuclear materials. — 2004. — V. 329. — P. 1322-1326.

103. Ривкис, Л. А. Измерение распределения трития методом радиолюминографии / Л. А. Ривкис, И. Г. Прыкина, В. М. Филин [и др.] // Атомная энергия. — 2008. — Т. 104. — № 3. — С. 164-169.

104. ГОСТ Р 58144-2018. Вода дистиллированная. Технические условия = Distilled water. Specifications. Национальный стандарт Российской Федерации: введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 мая 2018 г. N 280-ст: введён впервые: дата введения 2021-07-01 / разработан Закрытым акционерным обществом "Центр

исследования и контроля воды". [Электронный ресурс]: Доступ из электронного фонда правовых и нормативно-технических документов АО «Кодекс».

105. ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия. Переиздание с изм. 1;2;3;4. Национальный стандарт Российской Федерации. Дата введения 1978-01-01 / разработан Министерством лесной промышленности СССР. — М. : Стандартиформ, 2008. — 7 с.

106. ОИ 001.861-2018. Отраслевая инструкция. Определение активности трития методом радиолюминографии / разработана Высок. науч.-исслед. инст. неорг. мат. им. А.А. Бочвара. — М. — 2018. — С. 22.

107. Иванов, А. А. Структура и механические свойства стали ЭП-823, 20Х12МН и опытных вариантов 12%-ных хромистых сталей после облучения в реакторе БН-350 / А. А. Иванов, С. В. Шулепин, А. М. Дворяшин [и др.] // 9-ая Российская конференция по реакторному материаловедению. г. Димитровград, ОАО «ГНЦ НИИАР», — 14-18 сентября 2009.

108. Stoychev, D. Chemical composition and corrosion resistance of passive chromate films formed on stainless steels 316 L and 1.4301 / D. Stoychev, P. Stefanov, D. Nicolova // Materials chemistry and physics. — 2002. — V. 73. — № 2-3. — P. 252-258.

109. ГОСТ 492-2006. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки. — Введ. 2008-01-01. — М.: Изд-во Стандартиформ, 2011. — 15 с.

110. Игнатъев, В. В. Создание экспериментальных установок и базы данных для выбора и усовершенствования жидкосолевых топливных композиций и теплоносителей в ядерных реакторах : дис. док. техн. наук : 05.14.03 / Виктор Владимирович Игнатъев. — Рос. науч. центр" Курчатов. ин-т". — 2007. — 308.

111. ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. — Введ. 2013-01-01. — М.: Стандартиформ, 2019, — 25 с.

112. МИ 1317-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров. — М., 2004, — 50 с.

113. ОСТ 95 10353-2008 Отраслевая система обеспечения единства измерений. Алгоритмы оценки метрологических характеристик при аттестации методик выполнения измерений. — М., 2008, — 116 с.

114. ОИ 001.880-2019. Отраслевая инструкция. Методика селективного и экспрессного отбора проб трития из воздуха лабораторных помещений прибором на основе фазового изотопного обмена воды МТ-1С / разработана Высок. науч.-исслед. инст. неорг. мат. им. А.А. Бочвара. — М. — 2019. — С. 32.

115. МВИ № 230/350-2013. Методика измерений. Тритий. Сцинтилляционный метод определения активности в жидкой фазе на установке «Tri-Carb» / разработана Высок. науч.-исслед. инст. неорг. мат. им. А.А. Бочвара. — М. — 2013. — С. 14.

116. Nishikawa, M. Tritium trapping capacity on metal surface / M. Nishikawa, N. Nakashio, T. Shiraishi [et al.] // Journal of nuclear materials. — 2000. — V. 277. — № 1. — P. 99-105.

117. Grant, D. M. Hydrogen in 316 steel - diffusion, permeation and surface reaction / D. M. Grant, D. L. Cummings, D. A. Blackburn // Journal of Nuclear Materials. — 1988. — V. 152. — № 2-3. — P. 139-145.

118. Grant, D. M. Hydrogen in 304 steel: diffusion, permeation and surface reaction / D. M. Grant, D. L. Cummings, D. A. Blackburn // Journal of Nuclear Materials. — 1987. — V. 149. — № 2. — P. 180-191.

119. Бабичев, А. П. Физические величины : справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский [и др.]; под. ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.; Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.

120. Лесина, И. Г. Радиолуминография-высокоинформативный метод исследования тритийсодержащих материалов / И. Г. Лесина, А. А. Семенов,

А. С. Аникин // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. — 2019. — № 4. — С. 81-90.

121. Mindyuk, A. K. The diffusion mobility of hydrogen in iron and steel allowing for phase transformations / A. K. Mindyuk, E. I. Svist // Soviet materials science: a transl. of Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov/Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. — 1975. — V. 9. — № 1. — P. 34-38.

122. Masui, K. Hydrogen permeation through iron, nickel, and heat resisting alloys at elevated temperatures / K. Masui, H. Yoshida, R. Watanabe // Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. — 1979. — V. 19. — № 9. — P. 547-552.

123. Hagi H. Diffusion coefficient of hydrogen in Ni-Cu and Ni-Co alloys / H. Hagi // Nippon Kinzoku Gakkaishi (1952). — 1983. — V. 47. — № 12. — P. 1029-1035.

124. Mills, R. G. A fusion power plant MATT-1050 / R. G. Mills // Princeton University Plasma Physics Laboratory Report. — 1974. — 75 p.

