УДК 544.022.341, 544.022.382

ТРАНСПОРТ ВОДОРОДА И ЕГО НАКОПЛЕНИЕ В ВАКАНСИЯХ В ПРОЦЕССЕ ПОВРЕЖДАЮЩЕГО НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ В ОЦК-МЕТАЛЛАХ Fe и W*С.С. Ананьев, Д.Н. Демидов, С.В. Суслин**НИИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

Разработана модель, позволяющая рассчитывать транспортные характеристики водорода и его накопление в вакансиях в ОЦК-металлах Fe и W при непрерывном повреждении нейтронным облучением. Модель позволяет учитывать такие эффекты, как влияние концентрации водорода на рекомбинацию вакансий в области низких температур, за счёт образования комплексов $n\text{Hv}$, образование и распад комплексов $n\text{Hv}$ за счёт термической диссоциации, влияние различных комплексов $n\text{Hv}$ на коэффициент диффузии водорода в материале. Получены температурные зависимости концентрации комплексов $n\text{Hv}$, содержащих до четырёх атомов водорода в Fe и W. Показано, что концентрация комплексов, содержащих более четырёх атомов водорода, является пренебрежимо малой. Рассчитаны отношения коэффициентов диффузии без учёта взаимодействия водорода с ловушками (комплексами $n\text{Hv}$) в Fe и W и с учётом взаимодействия с ловушками в широком температурном диапазоне (250—1200 K для Fe и 500—1800 K для W). Показано, что в вольфраме в области температур 600—800 K происходит существенное замедление диффузии водорода за счёт взаимодействия с ловушками, возникающими в результате непрерывного нейтронного облучения, в то время как в железе этот эффект значительно слабее. Показано, что в рассматриваемых температурных диапазонах концентрация удерживаемого водорода в Fe в среднем на 2—3 порядка больше, чем в W, что объясняется значительно меньшей растворимостью водорода в вольфраме в указанных температурных диапазонах.

Ключевые слова: водород, накопление водорода, вольфрам, железо, численное моделирование, диффузия, проницаемость, нейтронное повреждение, собственные точечные дефекты, термоядерный реактор.

HYDROGEN TRANSPORT AND INVENTORIES IN VACANCIES IN THE DAMAGING NEUTRON IRRADIATION PROCESS IN BCC METALS Fe AND W*S.S. Ananyev, D.N. Demidov, S.V. Suslin**NRC «Kurchatov Institute», Moscow, Russia*

In the present work, a model has been developed that allows one to determine hydrogen transport characteristics and hydrogen accumulation in vacancies in bcc Fe and W undergo neutron radiation damage. The model considers the effect of hydrogen concentration on the recombination of vacancies at low temperatures, due to the formation of $n\text{Hv}$ complexes, the formation and decomposition of $n\text{Hv}$ complexes due to thermal dissociation, and the effect of various $n\text{Hv}$ complexes on the hydrogen diffusivity in Fe and W. The temperature dependences of the $n\text{Hv}$ complexes concentrations containing up to 4 hydrogen atoms in Fe and W have been obtained. It has been shown that the concentration of complexes with an amount of hydrogen exceeding the indicated values is negligible. The ratios of hydrogen diffusivities calculated with and without interaction with traps ($n\text{Hv}$ complexes) have been calculated in a wide temperature range. The effect of significant slowdown in hydrogen diffusivity in W due to interaction with traps has been detected. In iron this effect is much weaker. It has been shown that in iron this effect is noticeably less, than in tungsten. It has been shown that in the considered temperature ranges (250—1200 K for Fe and 500—1800 K for W), the concentration of retained hydrogen in Fe is on average 2—3 orders of magnitude higher than in W. This effect is explained by the significantly lower solubility of hydrogen in tungsten in the said temperature ranges.

Key words: hydrogen, hydrogen inventory, tungsten, iron, numerical simulation, diffusion, permeability, neutron damage, self-point defects, fusion reactor.

DOI: 10.21517/0202-3822-2020-43-2-13-24

ВВЕДЕНИЕ

Для перспективных энергетических установок (термоядерных реакторов), а также физических установок, использующих изотопы водорода для получения коммерческой электроэнергии или для демонстрации и отработки технологий термоядерного синтеза, существенным вопросом является обращение с изотопами водорода. Топливные изотопы в виде газа или плазмы взаимодействуют с конструкционными и функциональными материалами установки, приводя к их внедрению и захвату или выделению из материалов, распылению материалов с образованием пыли и плёнок, содержащих водород, а также утечкам в теплоноситель и т.д. Требования радиационной безопасности накладывают жёсткие ограничения на количество радиоактивного изотопа водорода — трития в элементах установок (в том числе вакуумной камере) и его утечки по различным каналам (например, для установки ИТЭР количество трития, которое допустимо в любом виде в вакуумной камере, равно 700 г при нормативе 100 г для каждой из технологических систем [1] и общем количестве до 4 кг [2]). При этом накопление изотопов водорода

будет значительно меняться со временем эксплуатации установки за счёт воздействия потоков термо-ядерных нейтронов на конструкционные и функциональные материалы с изменением их свойств.

Накопление водорода в материалах внутрикамерных элементов, в том числе обращённых к плазме, будет приводить к некоторому сокращению количества термоядерного топлива в топливном цикле установки. В аварийных ситуациях и при воздействии потоков плазмы на материалы, обращённые к плазме, при резком нагреве водород, содержащийся в различном виде в материалах, может выделиться в значительном количестве, приведя к потере устойчивости плазмы. Аварийное нарушение вакуума в установке может привести к попаданию летучих соединений трития в окружающую среду, поэтому контроль количества трития на площадке установки и безопасность обращения с ним являются приоритетными вопросами проектирования и эксплуатации термоядерной установки.

Захват изотопов водорода в конструкционные материалы является наиболее сложным вопросом, поскольку водород легко проникает в кристаллическую решётку любых материалов. Как уже было отмечено, под воздействием нейтронного облучения в кристаллических решётках конструкционных материалов образуются собственные точечные дефекты (СТД) и вакансионные поры, которые могут захватывать и накапливать водород (в том числе тритий). Также облучение обращённых к плазме и конструкционных материалов термоядерными нейтронами и нейтронами высокой энергии приводит к образованию в них радиогенного гелия и водорода [3], что приводит к ухудшению механических свойств материалов.

В качестве перспективных обращённых к плазме материалов гибридных систем синтеза деления и термоядерных реакторов (ТЯР) в настоящее время рассматриваются вольфрам [4, 5], бериллий [6, 7], а также углерод и коррозионно-стойкая сталь в сочетании с бронзовой подложкой [3, 4, 7, 9] в качестве конструкционных материалов. Актуальной задачей является исследование кинетических свойств изотопов водорода и механизмов его накопления в приведённых металлах и сплавах.

На коэффициент диффузии изотопов водорода в металле оказывает существенное влияние его взаимодействие с разнообразными по своей физической природе ловушками, в которых он может накапливаться или задерживаться на время, определяемое энергией связи водорода с данной ловушкой [10]. В качестве ловушек могут выступать как одиночные вакансии и их комплексы, так и образующиеся вакансионные поры. Водород способен взаимодействовать с упругими полями дислокаций, границ зёрен и границ раздела фаз, образуя атмосферы Коттрелла и задерживаясь в областях атмосфер в процессе диффузии. Также важно отметить, что границы зёрен и ядра дислокаций могут изменять коэффициент диффузии водорода и, возможно, служить каналами ускоренной диффузии [11—13]. Наличие в материале радиогенного гелия может оказывать влияние на кинетику изотопов водорода и его накопление в материале за счёт конкурентного замещения ловушек, в которые мог бы попасть водород [14]. Также конкурирование за замещение ловушек может происходить и между различными изотопами водорода [15]. Отметим, что повреждающее нейтронное облучение может менять микроструктуру материала за счёт образования дислокационных петель, которые могут также служить ловушками для изотопов водорода.

Данные о нейтронном повреждении позволяют оценивать плотность ловушек, захватывающих водород. Для этого необходимо учитывать влияние наличия дефектов на диффузионные параметры. В ряде работ приводятся результаты численного моделирования (молекулярно-динамическое моделирование), описывающие параметры взаимодействия вакансий с атомами водорода. Например, в работе [16] приводится расчёт энергии взаимодействия водорода с вакансией и вычисляются транспортные параметры комплексов вакансии—водород. А в работе [17] приведён расчёт диффузионных параметров для водорода в железе для ряда концентраций вакансий. В работе [18] приводится подход к решению обратной задачи вычисления параметров ловушек, удерживающих водород в процессе ТДС.

В настоящей работе для ОЦК-металлов α -Fe и W, являющихся основами перспективных конструкционных материалов для термоядерных установок (ферритно-мартенситная сталь для материала вакуумной камеры и вольфрам как один из материалов для первой стенки), разработана модель, описывающая влияние радиационной повреждаемости металлов, а именно образования радиационных вакансий на кинетические характеристики водорода (протия) — коэффициент диффузии, поток через стенку вакуумной камеры и его накопление в материале.

В статье описана модель, при этом последовательно рассмотрены заполненность вакансий и их концентрация, приведены полученные при моделировании данные. Обсуждаются результаты, в заключении сформулированы выводы.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Заполненность вакансий. Для первичной оценки влияния облучения на транспорт изотопов водорода в материале можно предположить, что существенное влияние на их захват и диффузию оказывают образующиеся радиационные вакансии, поскольку именно данные типы дефектов имеют наибольшие энергии связи с любыми изотопами водорода.

Рассмотрим систему, в которой имеются фиксированная концентрация вакансий C_v (изначально пустых) и некоторое количество свободного (не связанного вакансиями) водорода C_H^0 . C_H^0 фиксировано, так как определяется равновесием свободного водорода с внешней атмосферой H_2 . В процессе взаимодействия водорода с вакансиями текущая концентрация водорода в вакансиях может изменяться в ходе следующих двух типов процессов:

— за счёт попадания водорода в вакансию или в комплексы, уже содержащие несколько атомов водорода;

— за счёт выхода водорода из комплексов или из вакансий.

Выход водорода из комплекса происходит со скоростью

$$\left(\frac{dC_{nHv}}{dt} \right)_{out} = k_{nH}^{out} C_{nHv}. \quad (1)$$

Попадание свободного водорода в комплекс

$$\left(\frac{dC_{nHv}}{dt} \right)_{in} = -k_{nH}^{in} C_H^0 C_{n-1Hv}, \quad (2)$$

где n — количество атомов водорода в вакансии; C_{nHv} — концентрация комплексов вакансий, содержащих n атомов водорода; C_H^0 — концентрация свободного водорода. При этом константу реакции выхода водорода из комплекса k_{nH}^{out} и константу реакции попадания водорода в комплекс k_{nH}^{in} можно определить как

$$k_{nH}^{out} = \vartheta \exp\left(-\frac{E_d^n}{k_B T}\right); \quad k_{nH}^{in} = \vartheta \exp\left(-\frac{E_H^m}{k_B T}\right), \quad (3)$$

где E_H^m — энергия миграции свободного водорода, вычисленная с помощью аррениусовской аппроксимации соотношения, определяющего коэффициент диффузии водорода в железе [19]; E_d^n — энергия диссоциации комплекса вакансия—водород, уже содержащей $n - 1$ атомов водорода (равна сумме энергии диссоциации комплекса и энергии миграции водорода в матрице); T — температура; k_B — постоянная Больцмана в электрон-вольтах; ϑ — частота атомных колебаний.

Комплекс, содержащий n атомов водорода (nHv), может возникнуть из-за потери атома водорода $(n + 1)Hv$ -комплексом или из-за захвата атома водорода $(n - 1)Hv$ -комплексом. Уменьшение количества nHv -комплексов происходит либо в результате захвата, либо в результате потери им атома водорода. Соответственно концентрация комплексов с n атомами водорода (C_{nHv}) меняется со временем так

$$\frac{dC_{nHv}}{dt} = \vartheta \left(C_{n+1Hv} \exp\left(-\frac{E_d^{n+1}}{k_B T}\right) - C_{nHv} \exp\left(-\frac{E_d^n}{k_B T}\right) + C_H^0 \exp\left(-\frac{E_H^m}{k_B T}\right) (C_{n-1Hv} - C_{nHv}) \right). \quad (4)$$

Отметим, что для «пустых» вакансий (C_{0Hv}) отсутствуют слагаемое, определяющее выход из них водорода (процесс a), и слагаемое, отвечающее за изменение их концентрации в ходе процесса присоединения водорода (процесс b).

Для стационарного случая уравнения (4) примут вид

$$C_{n+1Hv} \exp\left(-\frac{E_d^{n+1}}{k_B T}\right) - C_{nHv} \exp\left(-\frac{E_d^n}{k_B T}\right) + C_H^0 \exp\left(-\frac{E_H^m}{k_B T}\right) (C_{n-1Hv} - C_{nHv}) = 0. \quad (5)$$

Если записать уравнения (5) в систему и добавить соотношение для сохранения полной концентрации вакансий C_v , можно получить систему линейных уравнений, определяющих и стационарную концентрацию комплексов C_{nHv} , и концентрацию водорода, удерживаемого во всех типах комплексов:

$$C_v = C_{0Hv} + \sum_{n=1}^N C_{nHv}; \quad C_H^r = \sum_{n=1}^N n C_{nHv}. \quad (6)$$

Здесь и далее N определяет максимальное количество атомов водорода в вакансии. Для расчётов этот параметр можно определять как наибольшее число, при котором концентрация комплексов, содержащих столько атомов водорода, сравнима с общей концентрацией вакансий (как пустых, так и содержащих в себе водород). Иначе параметр N может быть определён исходя из энергии выхода водорода из комплекса вакансии—водород. Тогда N — максимальное количество атомов водорода в ловушке, при котором энергия выхода одного атома значительно превышает энергию миграции свободного водорода. В этом случае количество комплексов, содержащих $N + 1$ атомов водорода, окажется пренебрежимо мало.

Концентрация вакансий. Чтобы корректно определить концентрацию вакансий C_v в соотношении (6) и концентрацию собственных межузельных атомов C_i в металле под действием повреждающего нейтронного облучения, необходимо также учитывать влияние водорода на концентрацию вакансий за счёт образования комплексов C_{nHv} .

Будем предполагать, что C_v изначально не фиксирована, тогда в соответствии с [6, 12, 13] можно записать систему уравнений химической кинетики, описывающей изменение концентрации вакансий и собственных межузельных атомов (СМА):

$$\begin{cases} \frac{\partial C_v}{\partial t} = K_0 - K_{vs} C_s \sum_{n=1}^N C_{nHv} - K_{iv} C_v C_i - K_{3v} C_v C_H + K_{4v} C_v \sum_{n=1}^N C_{nHv}; \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} = K_0 - K_{iv} C_v C_i - K_{3i} C_i C_H - K_{5i} C_i \sum_{n=1}^N C_{nHv}. \end{cases} \quad (7)$$

Здесь K_0 — количество пар Френкеля, приходящихся на один атом (фпна), создаваемых облучением, за секунду, фпна/с; K_{iv} — константа рекомбинации межузельных атомов и вакансий; $K_{3v, i}$, $K_{4v, i}$ — константы скорости образования и распада соответствующих комплексов; K_5 характеризует рекомбинацию дефекта на комплексах nHv ; под концентрацией стоков C_s будет подразумеваться плотность винтовых дислокаций в материале. K_{vs} и K_{iv} — константы скорости выхода nHv -комплексов и nHi -комплексов соответственно на дислокационные стоки (будем предполагать, что они одинаковы для любого числа n).

В качестве упрощения будем пренебрегать концентрацией nHi -комплексов, поскольку энергия связи атома водорода с ними предполагается значительно меньшей, чем внутри nHv -комплексов.

Константы скоростей реакций, входящих в систему (7), можно записать в виде

$$\begin{aligned} K_{iv} &= \frac{4\pi r_{iv}}{\Omega} (D_i + D_v) = W(D_i + D_v); \\ K_{3v, 3i} &= \frac{4\pi r_{vH, iH}}{\Omega} D_{v, i} = W D_{v, i}; \\ K_{4v, 4i} &= \frac{D_{v, i}}{a^2} \exp\left(-\frac{E_{vH, iH}^b}{k_B T}\right); \\ K_{5i} &= \frac{4\pi r_{iH}}{\Omega} D_i = W D_i, \end{aligned} \quad (8)$$

где $D_{v, i}$ — коэффициент диффузии вакансий и димежузлий соответственно; r_{vi} — радиус рекомбинации вакансий и межузельных атомов; $r_{vH, iH}$ — радиусы рекомбинации C_{nHv} комплексов с собственными межузельными атомами; a — параметр решётки материала (здесь и далее); Ω — объём, приходящийся на атом.

Как показано в работах [13—15], существует ситуация, при которой уравнения (7) для кинетики отжига дефектов в металле с примесями сводятся к уравнениям для чистого металла с эффективным значением константы скорости рекомбинации K_{iv}^{Φ} . Это возможно в случае, когда время жизни комплекса невелико и распад комплекса может произойти раньше, чем произойдёт рекомбинация комплексов nHv

$$\frac{K_{5i}}{K_{4v}} = 1. \quad (9)$$

Учитывая соотношение (9) в системе (7), можно прийти к системе уравнений значительно более простого вида

$$\begin{cases} \frac{\partial C_v}{\partial t} = K_0 - K_{iv}^{\Phi} C_v C_i - K_{vs} C_v C_s; \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} = K_0 - K_{iv}^{\Phi} C_v C_i - K_{is} C_i C_s. \end{cases} \quad (10)$$

Если пренебречь концентрацией комплексов nHi , K_{iv}^{Φ} будет иметь вид [14—15]

$$K_{iv}^{\Phi} = W \left(D_i + z C_H \left(D_i \sum_{n=1}^N \exp \left(\frac{E_b^n}{k_B T} \right) + D_v \right) \right), \quad (11)$$

где z — координационное число (в случае α -Fe и W, $z = 8$).

Тогда можно получить решения для C_v и C_i в стационарном приближении в виде [20], при этом C_v уже является величиной, не зависящей от времени, как и требуется в соотношении (6):

$$C_v = \frac{F(\eta) K_0}{K_{vs} C_s}; \quad C_i = \frac{F(\eta) K_0}{K_{is} C_s}. \quad (12)$$

При этом

$$F(\eta) = \frac{2}{\eta} [\sqrt{1 + \eta} - 1], \quad (13)$$

где

$$\eta = \frac{4 K_0 K_{iv}^{\Phi}}{K_{vs} K_{is} C_s^2}. \quad (14)$$

Здесь $K_{vs} = \xi^+ D_v$, $K_{is} = \xi^- D_v$, где ξ^+ , ξ^- — эффективность дислокационных стоков для СМА и вакансий соответственно, значения которых получены в работе [21] на основе расчётов кинетическим методом Монте-Карло с учётом взаимодействия между упругими полями дислокаций и точечных дефектов (упругих диполей) в рамках анизотропной теории упругости. ξ^+ , ξ^- слабо зависят от температуры и в ОЦК-металлах Fe и V близки по значению. В настоящей работе положено $\xi^+ = \xi^- = 2,2$.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Эффективный коэффициент диффузии водорода в металле в поле ловушек (в качестве ловушек в настоящей работе будем иметь в виду как незаполненные вакансии, так и вакансии с несколькими атомами водорода внутри) можно записать в виде выражения [10]

$$D_{\Phi}^H = D^H \left(1 + \frac{1}{\mu} \sum_{n=1}^N C_{nHv} \exp \left(\frac{E_d^n}{k_B T} \right) \right)^{-1}. \quad (15)$$

Здесь D^H — коэффициент диффузии водорода в металле без учёта взаимодействия с ловушками; $\mu = 9a^2/D_v^0$; a — параметр решётки; D_v^0 — предэкспоненциальный множитель для коэффициента диффузии водорода в металле.

В соотношении (15) учитываются комплексы, содержащие до четырёх атомов водорода в железе и вольфраме ($N = 4$), поскольку, как было показано для железа и вольфрама, концентрации комплексов вакансий с большим количеством водорода пренебрежимо малы (рис. 1).

Рис. 1. Температурные зависимости концентрации комплексов C_{nHv} в Fe (а), в W (б): nH означает количество атомов водорода в комплексе вакансия—водород

Для определения D^H , E_d^n , μ можно воспользоваться литературными данными, уже рассчитанными для Fe и W. Диффузия водорода в железе имеет неаррениусовский характер, и, как показано в работе [19], её можно определить из соотношения

$$D_{Fe}^H(T) = (2,431 \cdot 10^{-5} + 1,498 \cdot 10^{-7}T + 7,890 \cdot 10^{-11} \cdot T^2) 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}, \quad (16)$$

D^H для вольфрама можно определить из соотношения [22]

$$D_W^H(T) = 4,585 \cdot 10^{-7} \exp(-0,24/k_B T) \text{ м}^2/\text{с}. \quad (17)$$

В таблице приведены энергии диссоциации E_d^n комплексов C_{nHv} . Указанные энергии диссоциации определены с помощью приведённых в работах [19, 23] (для железа и вольфрама соответственно) энергий связи различных комплексов атомов водорода с вакансиями.

Энергия (эВ) диссоциации комплексов nHv в Fe и W (по данным работ [19, 23])

Металл	1	2	3	4	5	6	7
Fe	0,539	0,531	0,461	0,368	0,390	0,367	0,150
W	2,040	1,110	0,890	0,770	0,620	0,580	—

В данной работе мы не рассматривали проникновение изотопов водорода в металл из плазмы. По этой причине мы ограничились диапазоном давлений, релевантным для внутрикамерных элементов, например, стенок вакуумной камеры. В этом диапазоне концентрацию свободного водорода C_H^0 в Fe и W можно рассчитать исходя из закона Сивертса, определяющего концентрацию растворённого водорода в металле в зависимости от температуры и его парциального давления P^H . В случае железа $C_H^0 = 7,1 \exp(-0,27/k_B T) \sqrt{P^H}$, в случае вольфрама $C_H^0 = 28,1 \exp(-1,03/k_B T) \sqrt{P^H}$ [24].

Далее, решив систему уравнений (5) с учётом C_v и C_i , рассчитанных с помощью системы (7), можно получить решения для концентраций комплексов C_{nHv} в Fe и W. Для проведения численных оценок K_0 принято равным $2,5 \cdot 10^{-8}$ фпна/с на основании результатов [25] о скорости радиационной повреждаемости материалов первой стенки и данных [26] о каскадной эффективности в ОЦК-металлах $C_s = 1,0 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ [27, 28].

На рис. 1 представлены полученные температурные зависимости концентраций комплексов в температурном диапазоне 250—1200 К для Fe и 500—1800 К для W. Расчёт проводился для парциального давления $P^H = 40$ Па.

Зная концентрацию комплексов C_{nHv} , можно, исходя из формулы (15), рассчитать эффективный коэффициент диффузии водорода $D_{эф}^H$ с учётом взаимодействия водорода с ловушками. На рис. 2 представлены температурные зависимости отношений $D^H/D_{эф}^H$ в Fe и W. Отметим, что изменение парциального давления P^H в диапазоне 0,4—80 Па не приводило к значимой разнице для соотношений, представленных на рис. 2, поэтому там приведены температурные зависимости $D^H/D_{эф}^H$, рассчитанные для $P^H = 40$ Па. Можно отметить существенное различие во влиянии ловушек на коэффициент диффузии водорода в Fe и W.

Рис. 2. Температурные зависимости отношений $D^H/D_{эф}^H$ для Fe (a) и для W (б)

Просуммировав количество водорода, содержащегося в комплексах C_{nHv} , можно рассчитать концентрацию водорода, которая содержится в комплексах при различных температурах и парциальных давлениях P^H . На рис. 3 представлены температурные зависимости концентрации удерживаемого водорода в комплексах $C_r^H = \sum_{n=1}^N n C_{nHv}$ (см. соотношение (6)).

Рис. 3. Температурные зависимости концентрации удерживаемого водорода в комплексах C_r^H (—, —, —) и в виде раствора (- - - , - - - , - - -) для Fe (a) и W (б), P^H равно: —, - - - — 80; —, - - - — 40; —, - - - 4 Па

Для получения характерных величин проникающих потоков через конструкционные элементы ТЯР мы провели расчёт для металла без примесей в условиях, сходных с условиями стенки вакуумной камеры установки ДЕМО-ТИН [26]. В работе [29] указаны предполагаемые толщина, температура стенки

вакуумной камеры и давление в области откачки вакуумной камеры. Для расчёта потока водорода через металл (рис. 4) в качестве граничного условия для уравнения диффузии с переменным коэффициентом диффузии выбрана сивертсовская концентрация, с одной стороны, моделируемого слоя и нулевая концентрация, с другой. Такой подход обусловлен тем, что задача состоит, в первую очередь, в вычислении потока атомов водорода с внутренней стороны стенки к наружной. При этом поведение водорода, изначально находящегося за пределами вакуумной камеры, не представляет интереса само по себе, хотя и может повлиять на искомый поток.

Рис. 4. Температурная зависимость потока водорода через железо (а), вольфрам (б) для условий, характерных для стенки вакуумной камеры установки ДЕМО-ТИН. Давление с внешней стороны нулевое, с внутренней 0,4 Па (■), 4 Па (■), 40 Па (■): —, —, — с учётом взаимодействия водорода с вакансиями; ---, ---, --- без учёта вакансий. Толщина стенки 1 см

Коэффициент диффузии, в некоторой мере, зависит от концентрации водорода, так как она влияет на равновесную концентрацию вакансий и на их заполненность, а значит и на эффективный коэффициент диффузии.

Рис. 5. Газовая проницаемость для водорода в железе: — вычисленная в данной работе без учёта влияния вакансий на эффективный коэффициент диффузии; — вычисленная в данной работе с учётом влияния вакансий на эффективный коэффициент диффузии; линии 1—10 — экспериментально измеренные газовые проницаемости для различных видов сталей [30]: 1, 2 и 3 — газовая проницаемость стали OPTIFER-IVb для протия, дейтерия и трития соответственно, 4 — сталь Batman (дейтерий), 5 — сталь F82H (дейтерий), 6 — сталь MANET (протий), 7 — сталь MANET (протий), 8 — сталь SS 316L (протий), 9 — сталь SS 316L (протий), 10 — альфа-фаза железа (протий)

Поэтому задача диффузии решалась в две итерации. Сначала из закона Фика с коэффициентом диффузии, указанным в литературе [24], были вычислены приближенный профиль концентрации водорода и соответственно координатная зависимость эффективного коэффициента диффузии. Далее численно решалось уравнение диффузии с вычисленным переменным коэффициентом диффузии. Для контроля была проведена ещё одна итерация, однако изменение результата оказалось незначительным. Ввиду стационарности задачи поток $J_H = -D_{\text{эф}}^H \partial C_H^0 / \partial x$ не зависит от координаты и может быть вычислен в любой точке. Для сравнения на рис. 4 приведён поток водорода через те же материалы, рассчитанный для неповреждённого материала с использованием литературных данных для коэффициента диффузии и растворимости [24]: $J_H = -D^H S \sqrt{P/L}$.

Сравнение результатов моделирования с литературными данными удобно проводить в терминах удельной газовой проницаемости (поток через образец, нормированный на единицу площади, при давлении с одной стороны 1 Па, с другой 0). На рис. 5 показаны зависимости удельной газовой

проницаемости железа противом в сравнении с литературными данными [30] для различных видов стали. В области температур, для которых приводятся экспериментальные графики, предлагаемая модель практически полностью совпадает с экспериментальными данными для альфа-фазы железа. Аналогичное сравнение приведено на рис. 6 для вольфрама. Рассчитанные зависимости незначительно отличаются от экспериментальных данных, приведённых в [31]. Тем не менее проведённые сравнения не позволяют сделать заключение о верности модели в температурной области, где эффект замедления диффузии водорода за счёт взаимодействия с вакансиями играет значительную роль. На рис. 7 результаты моделирования коэффициента диффузии дейтерия в вольфраме для различных условий, включая области низких

Рис. 6. Газовая проницаемость для водорода в вольфраме: — вычисленная в данной работе без учёта влияния вакансий на эффективный коэффициент диффузии; — вычисленная в данной работе с учётом влияния вакансий на эффективный коэффициент диффузии; — измеренная в работе [31]

Рис. 7. Эффективный коэффициент диффузии водорода в вольфраме в сравнении с литературными данными о диффузии изотопов водорода в вольфраме, полученными в экспериментах по обезгаживанию насыщенного водородом образца (экспериментальные данные 1 и аппроксимационная формула (2) [32]), газовой проницаемости (экспериментальные данные 3 и аппроксимационная формула (4) [33] и экспериментальные данные для отожжённого W — 5 и неотожжённого W различных марок — 6, 7 [34, 35]): — эффективный коэффициент диффузии водорода в неповреждённом вольфраме, вычисленный в данной работе; — эффективный коэффициент диффузии дейтерия в вольфраме, вычисленный в данной работе с учётом нейтронно индуцированных вакансий при концентрациях дейтерия в металле 10⁻⁶ и 1% ат. соответственно

температур, в которых важен эффект взаимодействия с вакансиями, сравниваются с данными, полученными в экспериментах по газовой проницаемости [32, 35]. Поведение температурной зависимости с учётом нейтронного повреждения оказывается близким к измерениям для различных образцов вольфрама, что, вообще говоря, случайно. Тем не менее монокристаллический вольфрам, повреждённый нейтронами так же, как образцы поликристаллического вольфрама, содержит значительное количество ловушек, замедляющих диффузию, что приводит к значительному уменьшению коэффициента диффузии в области низких температур.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Показанные на рис. 1—3 кинетические свойства водорода и параметры, описывающие его удержание в ловушках, образующихся под действием повреждающего нейтронного облучения, показывают, что между Fe и W имеются существенные различия как в отношении диффузии водорода, так и в отношении его накопления. В железе, несмотря на то что энергия взаимодействия водорода с комплексами $n\text{Hv}$ значительно ниже, чем в W, концентрация самих комплексов $n\text{Hv}$ в среднем выше, чем в W, особенно комплексов, содержащих более двух атомов водорода. Данный факт объясняется тем, что концентрация вакансий, изначально возникающих при нейтронном облучении, в области температур, где концентрация C_v лимитируется рекомбинацией вакансий и СМА, в W составляет 1·10⁻⁸—1·10⁻¹⁰% ат., в то время как в железе C_v составляет величину порядка 1·10⁻⁶—1·10⁻⁸% ат. Поэтому можно сделать вывод,

что на удержание водорода существенно более заметное влияние оказывает именно изначальная концентрация вакансий в системе, нежели энергия диссоциации комплекса nHv .

Данный вывод подтверждается и концентрационными зависимостями удерживаемого в ловушках водорода C_r^H , поскольку на рис. 3 можно видеть, что практически во всём температурном диапазоне C_r^H в железе превышает C_r^H в вольфраме.

Концентрация заключённого в вакансии водорода определяется несколькими параметрами: концентрацией свободного водорода, концентрацией вакансий и средней долей времени, проводимого водородом в вакансии. При низких температурах концентрация свободного водорода невелика, однако время существования комплексов вакансия—водород велико по сравнению с миграционными параметрами. К тому же концентрация вакансий при низкой температуре также оказывается повышенной, так как при низких температурах скорость генерации радиационных дефектов не уменьшается, в то время как скорость их рекомбинации и выхода на стоки оказывается мала. По этим причинам при низкой температуре концентрация водорода в вакансиях оказывается больше, чем концентрация свободного водорода. Однако при температуре выше 400 К для железа и 600 К для вольфрама роль водорода, удерживаемого в вакансиях, оказывается незначительной.

Тем не менее высокая энергия связи водорода с комплексами nHv в W оказывает значительное влияние на транспортные характеристики водорода в температурном диапазоне до 1000 К. На рис. 2 можно видеть, что наличие ловушек в области низких температур в W снижает эффективный коэффициент диффузии водорода в вольфраме на величину до четырёх порядков, в то время как в Fe коэффициенты диффузии в поле ловушек и без учёта ловушек отличаются не более чем в 2 раза. Этот эффект может оказывать существенное влияние на поток водорода через вольфрам при низких температурах и несколько меньшее влияние на поток через железо (см. рис. 4). Отметим, что этот эффект теряет значимость при высоких концентрациях водорода, так как в этом случае незаполненные вакансии практически отсутствуют и концентрация ловушек с высокой энергией связи оказывается пренебрежимо мала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана модель, позволяющая рассчитывать транспортные характеристики водорода и его накопление в вакансиях в ОЦК-металлах Fe и W в процессе повреждающего нейтронного облучения. Указанная модель позволяет учитывать такие эффекты, как влияние концентрации водорода на рекомбинацию вакансий в области низких температур за счёт образования комплексов nHv , образование и распад комплексов nHv за счёт термической диссоциации, влияние различных комплексов nHv на коэффициент диффузии водорода в материале.

В работе получены температурные зависимости концентрации комплексов nHv , содержащих до четырёх атомов водорода в Fe и W. Показано, что концентрация комплексов с количеством водорода, превышающим указанные значения, является пренебрежимо малой.

Рассчитаны отношения коэффициентов диффузии без учёта взаимодействия водорода с ловушками (комплексами nHv) к коэффициентам диффузии с учётом взаимодействия с ловушками в Fe и W в широком температурном диапазоне. Показано, что в вольфраме в области температур 600—800 К происходит существенное замедление диффузии водорода за счёт взаимодействия с ловушками, в то время как в железе настолько значительный эффект не наблюдается (наблюдается при температуре <300 К).

Показано, что в рассматриваемых температурных диапазонах (250—1200 К для Fe и 500—1800 К для W) концентрация удерживаемого водорода в Fe в среднем на 2—3 порядка больше, чем в W, что объясняется значительно меньшей растворимостью водорода в вольфраме в указанных температурных диапазонах.

Проведено сравнение удельной газовой проницаемости против с экспериментальными данными для альфа-фазы железа, а также для вольфрама. Рассчитанный нами эффективный коэффициент диффузии водорода сравнивается с литературными данными, полученными в экспериментах по газовой проницаемости. Наблюдается хорошее соответствие расчётных и экспериментальных зависимостей, в том числе значительное уменьшение коэффициента диффузии за счёт влияния дефектов в области низких температур.

Отметим, что полученные зависимости имеют место для малых концентраций водорода, при которых вакансии не насыщены водородом, т.е. количество свободных вакансий много больше количества

комплексов вакансия—водород. При повышении концентрации водорода уменьшается количество не занятых мест в вакансиях и влияние вакансий на транспорт водорода становится менее значительным. Тем не менее построенная модель при этом остаётся справедливой, таким образом, её можно применять для материалов с градиентом концентрации водорода. Также следует обратить внимание, что на текущем этапе работы мы ограничились рассмотрением взаимодействия протия с одним видом дефектов — моновакансиями, содержащими несколько атомов водорода.

Работа частично поддержана Российским научным фондом, соглашение № 18-72-10162.

REFERENCES

1. **Technical** Basis for the ITER-FEAT Outline Design- ITER EDA Documentation Series, № 19. — Vienna: International Atomic Energy Agency, 2000.
2. **ITER** 2009 Baseline. Plant Description (PD).
3. **Khripunov V.** First wall material damage induced by fusion-fission neutron environment. — *Fusion Eng. Des.*, 2016, vol. 109—111, pp. 7—12.
4. **Heuer S. et al.** Atmospheric plasma spraying of functionally graded steel/tungsten layers for the first wall of future fusion reactors. — *Surf. Coatings Technol.*, 2019, vol. 366, pp. 170—178.
5. **Hoashi E. et al.** Study on melting and solidification behaviors of tungsten loaded by high heat flux for divertor in tokamak fusion reactor. — *Fusion Eng. Des.*, 2018, vol. 136, pp. 350—356.
6. **Vladimirov P. et al.** Current status of beryllium materials for fusion blanket applications. — *Fusion Sci. Technol.*, 2014, vol. 66, № 1, pp. 28—37.
7. **Poitevin Y. et al.** Tritium breeder blankets design and technologies in Europe: development status of ITER test blanket modules, test & qualification strategy and roadmap towards DEMO. — *Fusion Eng. Des.*, 2010, vol. 85, № 10—12, pp. 2340—2347.
8. **Dias M. et al.** WC—Cu thermal barriers for fusion applications. — *Surf. Coatings Technol.*, 2018, vol. 355, № 2017, pp. 222—226.
9. **Dias M. et al.** New WC—Cu composites for the divertor in fusion reactors. — *J. Nucl. Mater.*, 2019, vol. 521, pp. 31—37.
10. **Pisarev A.A., Tsvetkov I.V., Maenkov E.D., Yarko S.S.** The permeability of hydrogen through metals. Tutorial. — M.: MEPhI, 2008. 144 p. (in Russian)
11. **Fisher J.C.** Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion. — *J. of Applied Physics*, 1951, vol. 22, № 1, pp. 74—77.
12. **Whipple R.T.** Concentration contours in grain boundary diffusion. — *Philosophical Magazine*, 1954, vol. 45, № 371, pp. 1225—1236.
13. **Merer Kh.** Diffusion in solids. Transl. from Engl. Ed. by Yakimov E.B. and Aristov V.V. — Dolgoprudnyi: Pub. house «Intellect», 2011. 536 p. (in Russian).
14. **Liu P.P. et al.** Effect of helium and hydrogen synergy on vacancy migration energy in Fe—10Cr model alloy. — *J. Alloys and Compounds*, 2019, pp. 446—452.
15. **Matveev D. et al.** Modeling of H/D isotope-exchange in crystalline beryllium. — *Nucl. Mater. Energy*, 2019, vol. 20, 100682.
16. **Sivak A.B., Sivak P.A.** Energetic and crystallographic characteristics of hydrogen atoms in BCC iron. — *VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion)*, 2013, vol. 36, issue 3, pp. 74—85 (in Russian).
17. **Lua Tao, Niub Guo-Jian, Xub Yuping, Wangb Jing, Ana Zhongqing, Liub Haodong, Zhou Haishan, Dingb Fang, Luo Guang-Nan, Li Xiao-Chun.** Molecular dynamics study of the diffusion properties of H in Fe with point defects. — *Fusion Eng. Des.*; doi: 10.1016/j.fusengdes.2016.06.044.
18. **Zaika Yu.V.** Determination of hydrogen thermal desorption parameters. — In coll.: *Proceedings of the Karelian scientific center of RAS*, 2014, № 4, pp. 48—61 (in Russian).
19. **Sivak A., Sivak P.** Energetic, crystallographic and diffusion characteristics of hydrogen isotopes in iron. — *J. Nucl. Mater.*, 2015, vol. 461, pp. 308—313.
20. **Was G.S.** *Fundamentals of Radiation Materials Science.* — Springer, Verlag Berlin, Heidelberg, 2007. 815 p.
21. **Sivak A.B. et al.** Dislocation sinks efficiency for self-point defects in iron and vanadium crystals. — *Inorganic Materials: Applied Research*, 2015, vol. 6, № 2, pp. 105—113; doi: 10.1134/S2075113315020161.

22. **Zhang X., Xu K.** Hydrogen diffusion behavior in tungsten under anisotropic strain. — *J. Nucl. Mater.*, 2018, vol. 511, pp. 574—581; doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.05.061.
23. **Fu Baoqin, Qiu Mingjie.** The trapping and dissociation process of hydrogen in tungsten vacancy: a molecular dynamics study. — *J. Nucl. Mater.*, 2018, vol. 508, pp. 278—285; doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.05.065.
24. **Ogorodnikova O.V.** Surface effects on plasma-driven tritium permeation through metals. — *J. of Nuclear Materials*, 2001, vol. 290—293, pp. 459—463.
25. **Khripunov V.** First wall material damage induced by fusion–fission neutron environment. — *Fusion Eng. Des.*, 2016, vol. 109—111, pp. 7—12; doi:10.1016/j.fusengdes.2016.03.066.
26. **Shpanskiy Yu.S. and the DEMO-FNS Project Team.** Progress in the design of the DEMO-FNS hybrid facility. — *Nucl. Fusion*, 2019, vol. 59, 076014; doi: 10.1088/1741-4326/ab14a8.
27. **Zinkle S.J., Snead L.L.** Designing radiation resistance in materials for fusion energy. — *Ann. Rev. Mat. Res.*, 2014, vol. 44, pp. 241—267.
28. **Vershinina T., Leont'eva-Smirnova M.** Dislocation density evolution in the process of high-temperature treatment and creep of EK-181 steel. — *Mater. Charact.*, 2017, vol. 125, pp. 23—28; doi: 10.1016/j.matchar.2017.01.018.
29. **Azizov E.A. et al.** Tokamak DEMO-FNS: concepts of magnet system and vacuum chamber. — *VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion)*, 2015, vol. 38, issue 2 (in Russian).
30. **Esteban G.A., Perujo A., Douglas K., Sedano L.A.** Tritium diffusive transport parameters and trapping effects in the activating martensitic steel OPTIFER-IVb. — *J. of Nuclear Materials*, 2000, vol. 281, pp. 34—41.
31. **Frauenfelder R.** Permeation of hydrogen through tungsten and molybdenum. — *J. of Chemical Physics*, 1968, vol. 48, № 9.
32. **Frauenfelder R.** Solution and diffusion of hydrogen in tungsten. — *J. of Vac. Science & Technology*, 1968, vol. 6, № 3, pp. 388—392.
33. **Zakharov A.P., Sharapov V.M., Evko E.I., Khim Fiz.** — *Mekh. Mater.*, 1973, vol. 9 (2), p. 29.
34. **Gasparyan Yu.M., Golubev A.V., Mayer M., Pisarev A.A., Roth J.** Ion-driven deuterium permeation through tungsten at high temperatures. — *J. of Nuclear Materials*, 2009, vol. 390—391, pp. 606—609; doi: 10.1016/j.jnucmat.2009.01.172.
35. **Golubeva A.V.** Interaction of deuterium ions with tungsten materials for thermonuclear facilities. Dissertation for scientific degree of the cand. of phys.-math. sciences, MPhI, 2006 (in Russian).

AUTHORS

Ananyev S.S. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Ananyev_SS@nrcki.ru

Demidov D.N. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia;
Demidov_DN@nrcki.ru

Suslin S.V. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Suslin_SV@nrcki.ru

Received 21 December 2019

Revised 23 March 2020

Accepted 15 May 2020

Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2020, vol. 43, issue 2, pp. 13—24