Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
и
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи



Шишкова Татьяна Александровна

Изотопные эффекты при взаимодействии водорода с малоактивируемыми сталями

2.6.7 Технология неорганических веществ

1.4.4 Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научные руководители:

к.ф.-м.н., Голубева Анна Владимировна

д.х.н., проф., Розенкевич Михаил Борисович

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений 4
ВВЕДЕНИЕ 5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 9
1.1. Материалы ТЯР 11
1.1.1. Обращенные к плазме материалы 13
1.1.2. Конструкционные материалы термоядерных реакторов 15
1.2. Поведение изотопов водорода в материалах 19
1.2.1. Параметры взаимодействия изотопов водорода с материалами 19
1.2.2. Изотопный эффект при взаимодействии изотопов водорода с конструкционными материалами ТЯР 32
1.3. Накопление изотопов водорода в материалах ТЯР 38
1.4. Детритизация материалов 42
1.5. Изотопный обмен водорода как метод детритизации материалов ТЯР 44
Выводы по главе 1 53
ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ 54
2.1. Исследование накопления и удаления дейтерия из стали ЭК-181 54
2.1.1. Материалы 54
2.1.2. Методика насыщения стали дейтерием 56
2.1.3. Методика удаления дейтерия из стали 58
2.1.4. Анализ содержания дейтерия 58
2.1.5. Калибровка масс-спектрометра 61
2.2. Исследование параметров переноса изотопов водорода в стали МАС 63
2.2.1. Материалы 63
2.2.2. Методика исследования проницаемости и описание установки 66
ГЛАВА 3. НАКОПЛЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ В СТАЛИ ЭК-181 68
3.1. Влияние условий насыщения 68
3.2. Влияние условий хранения насыщенных образцов на выход дейтерия 72
3.3. Влияние толщины образца на выход дейтерия после насыщения из газа 73
3.4. Захват дейтерия в образцы из разного проката стали ЭК-181 74
3.5. Остаточное содержание дейтерия в стали ЭК-181 после ТДС-анализа 76
3.6. Выводы по главе 3 80
ГЛАВА 4. УДАЛЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ ИЗ СТАЛИ ЭК-181 81
4.1. Удаление дейтерия путем прогрева в вакууме 81

4.2. Удаление дейтерия путем облучения протиевой плазмой 85
4.3. Сравнение эффективностей удаления дейтерия путем облучения водородной плазмой и путем прогрева в вакууме 89
4.4. Удаление дейтерия из стали ЭК-181 путем прогрева в газообразном водороде 93
4.5. Обсуждение результатов 97
4.6. Выводы по главе 4 101
ГЛАВА 5. ПЕРЕНОС ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В МАЛОАКТИВИРУЕМОЙ АУСТЕНИТНОЙ ХРОМОМАРГАНЦЕВОЙ СТАЛИ 102
5.1. Проникновение дейтерия через МАС без Pd покрытия 102
5.2. Влияние состояния поверхности на транспорт дейтерия в стали МАС 103
5.3. Определение параметров переноса изотопов водорода в стали МАС 105
5.4. Сравнение параметров переноса изотопов водорода через сталь МАС с литературными данными для других сталей 111
5.5. Влияние оксида на поверхности на проникновение дейтерия через МАС 113
5.6. Выводы по главе 5 116
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 119
ПРИЛОЖЕНИЕ А 133

Список сокращений

ТЯР — термоядерный реактор

ИТЭР — международный экспериментальный термоядерный реактор

ДЕМО – демонстрационный термоядерный реактор

ТИН – термоядерный источник нейтронов

ОПМ – обращенные к плазме материалы

ТДС – термодесорбционная спектроскопия

МАС — малоактивируемая аустенитная хромомарганцевая сталь

МФМС – малоактивируемая ферритно-мартенситная сталь

МЯР – метод ядерных реакций

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время работы, направленные на практическую реализацию термоядерного синтеза, основаны на использовании реакции на смеси тяжелых изотопов водорода — дейтерия и трития. В процессе эксплуатации термоядерного или гибридного («синтез—деление») реактора изотопы водорода будут взаимодействовать со стенками вакуумной камеры, в которой будет протекать реакция синтеза. Количество трития, удерживаемое в конструкционных и обращенных к плазме материалах реактора, а также проникающие через них потоки трития являются одними из основных факторов, влияющих на безопасность и экономику термоядерного реактора. В связи с этим важными критериями при выборе материалов для вакуумной камеры термоядерной установки являются параметры переноса и накопления изотопов водорода.

В качестве конструкционного материала вакуумной камеры строящегося термоядерного реактора ИТЭР используется аустенитная нержавеющая сталь типа 316L [1]. Для проектируемых термоядерных реакторов ДЕМО предлагаются малоактивируемые ферритно-мартенситные стали [2]. Альтернативой высокоактивируемым аустенитным и малоактивируемым ферритно-мартенситным сталям могут стать безникелевые аустенитные стали. В России разработаны малоактивируемая ферритно-мартенситная сталь ЭК-181 и хромомарганцевая малоактивируемая аустенитная сталь Fe-11Cr-23Mn-W-V-Ti (далее — МАС). Отечественные стали ЭК-181 и МАС могут рассматриваться для применения в термоядерных установках. Параметры переноса изотопов водорода в малоактивируемых аустенитных хромомарганцевых сталях ранее не исследовались.

В рамках исследования накопления изотопов водорода в конструкционных и обращенных к плазме материалах термоядерного реактора (далее — ТЯР) одним из важных направлений является поиск эффективных методов извлечения трития. Чтобы в процессе эксплуатации термоядерной установки накопление трития в вакуумной камере не превышало установленного предела, необходима периодическая очистка материалов камеры от трития. Предельно допустимое количество трития, содержащееся в вакуумной камере в процессе эксплуатации термоядерной установки, будет ограничиваться нормами безопасности (~ 1 кг для проекта ИТЭР) [3]. Для детритизации вакуумной камеры, в том числе в проекте ИТЭР, рассматриваются методы, основанные на термодесорбции и изотопном замещении трития. Задача извлечения трития из материалов также актуальна в рамках замены элементов реактора или подготовки их к окончательной утилизации.

Из-за сложности работ с тритием экспериментальные работы по определению параметров переноса изотопов водорода в материалах и эффективности методов детритизации материалов

чаще проводятся с протием и дейтерием. Полученные результаты используют для оценки характеристик взаимодействия трития с материалами.

Степень разработанности темы исследования. Параметры взаимодействия изотопов водорода со сталью ЭК-181 изучались ранее [4]. При этом число работ, посвященных удалению трития или дейтерия из конструкционных материалов, ограничено, а эффективность удаления изотопов водорода из малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 ранее не исследовалась.

Параметры переноса изотопов водорода для малоактивируемых ферритно-мартенситных и аустенитных хромоникелевых сталей широко изучены и представлены в литературе. Параметры взаимодействия изотопов водорода с аустенитными хромомарганцевыми сталями, в том числе Fe-11Cr-23Mn-W-V-Ti, ранее не изучались.

Цель работы: получение комплекса физико-химических данных о взаимодействии изотопов водорода с отечественными малоактивируемыми сталями ЭК-181 и МАС, необходимых для оценки возможности использования этих сталей в качестве конструкционных материалов ТЯР.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи:**

1. Сравнить эффективность извлечения дейтерия из стали ЭК-181 путем изотопного обмена водорода и термодесорбции;
2. Определить параметры взаимодействия изотопов водорода (коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия и протия) с малоактивируемой аустенитной хромомарганцевой сталью (МАС).

Научная новизна:

1. Впервые исследовано изотопное замещение дейтерия протием в стали ЭК-181 при облучении плазмой и воздействии газа. Показано, что при температуре 473 К изотопное замещение протием – более эффективный метод удаления дейтерия из стали ЭК-181, чем прогрев в вакууме.
2. Впервые исследовано взаимодействие изотопов водорода с малоактивируемой аустенитной хромомарганцевой сталью. Определены значения коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости протия и дейтерия в МАС в диапазоне температур 468-653 К.
3. Впервые установлено, что проникающие через МАС потоки изотопов водорода существенно зависят от состояния поверхностей. Нанесение Pd-покрытий толщиной 0.1 мкм после ионной очистки поверхностей мембраны из МАС приводит к десятикратному увеличению проникающего потока дейтерия при температурах 583 К и 623 К.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные температурные зависимости коэффициентов диффузии и проницаемости протия и дейтерия через

малоактивируемую аустенитную хромомарганцевую сталь позволяют определить потоки изотопов водорода через этот материал в условиях термоядерных установок и оценить перспективность МАС в качестве конструкционного материала.

Показано, что изотопный обмен водорода путем плазменного облучения является эффективным методом удаления дейтерия из стали ЭК-181. Результаты исследований удаления дейтерия из стали ЭК-181 методами изотопного обмена и термодесорбции могут быть использованы для выбора метода детритизации этого материала в условиях термоядерных установок.

Методология и методы исследования. Ввиду сложности проведения экспериментальных работ с радиоактивным тритием, исследования проводили с протием и дейтерием. Для определения содержания изотопов водорода в материалах применялся метод термодесорбционной спектроскопии. Для определения коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости изотопов водорода применялся дифференциальный метод газовой проницаемости.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Влияние температуры прогрева в диапазоне 373-623 К на эффективность термодесорбции дейтерия из стали ЭК-181. Длительность прогрева при температуре 473 К в зависимости от толщины образца, необходимая для достижения эффективности процесса термодесорбции ≥ 98 %.
2. Влияние давления протия на эффективность изотопного замещения дейтерия в стали ЭК-181 при выдержке в газе H_2 при температуре 473 К.
3. Сравнение эффективностей процессов термодесорбции и изотопного обмена при плазменном облучении и при выдержке в газе как способов удаления дейтерия из стали ЭК-181.
4. Полученные коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости протия и дейтерия в стали МАС при температурах 468 – 653 К и давлениях на входной стороне мембраны из МАС $10^3 – 5 \cdot 10^4$ Па.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных выводов обеспечена использованием надёжных методик эксперимента (термодесорбционная спектроскопия, дифференциальный метод газовой проницаемости), соответствующих современному научному уровню, воспроизводимостью полученных результатов, сравнением полученных результатов с литературными данными.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в формировании экспериментального плана работ, выполнении экспериментальных исследований на установке термодесорбционного анализа и ГДП-стенде (НИЦ «Курчатовский институт»), обработке и интерпретации экспериментальных данных, сравнении полученных результатов с данными

литературных источников, подготовке к публикации материалов данной работы в научных изданиях и докладах на конференциях.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на 13 международных и всероссийских конференциях и научных школах по тематике диссертации:

- 28-я Международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов "Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (2022, Москва);
- 15-я, 16-я, 17-я, 18-я Международная школа молодых ученых и специалистов имени А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (2022, Новгородская область, Окуловка; 2023, Саров; 2024, Саров; 2025, Саров);
- XVII, XVIII Курчатовская молодежная научная школа (2023, Москва; 2025, Москва);
- IV Международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики» (2024, Москва);
- LII, LIII Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (2025, Звенигород; 2026, Звенигород);
- XXI Всероссийская конференция «Диагностика высокотемпературной плазмы» (2025, Сочи);
- 30-я международная конференция МАГАТЭ по термоядерной энергетике FEC-2025 (2025, Чэнду);
- XXIX Международная конференция «Взаимодействие плазмы с поверхностью» (2026, Москва).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 23 печатные работы, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК и индексируемых в международной базе данных Scopus, в материалах всероссийских и международных научных мероприятий – 20. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Все работы опубликованы в соавторстве.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений, списка литературы и приложения. Работа представлена на 137 страницах и содержит 9 таблиц, 68 рисунков. Список литературы включает 156 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Растущее потребление энергии и снижение доступности природных энергоносителей в последние десятилетия являются стимулом для освоения термоядерного синтеза. Среди реакций термоядерного синтеза интерес для практического использования могут представлять следующие реакции:

$$D + D \rightarrow {}^{3}He + n + 3{,}27\ МэВ, \quad (1)$$

$$D + D \rightarrow T + p + 4{,}0\ МэВ, \quad (2)$$

$$D + {}^{3}He \rightarrow {}^{4}He + p + 18{,}4\ МэВ, \quad (3)$$

$${}^{11}B + p \rightarrow 3\ {}^{4}He + 8{,}7\ МэВ, \quad (4)$$

$$D + T \rightarrow {}^{4}He + n + 17{,}6\ МэВ. \quad (5)$$

Для освоения была выбрана последняя реакция на смеси тяжелых изотопов водорода – дейтерия и трития. Данная реакция (5) по сравнению с другими характеризуется наибольшим сечением, то есть вероятностью протекания, при наименьшей температуре (~10^8 К). Поскольку дейтерий присутствует в природной воде (содержание порядка 150 ppm), его запасы в качестве топлива для термоядерной энергетики можно считать практически неограниченными. Естественное содержание второго компонента термоядерного топлива – трития – в природе крайне низкое, поэтому потребуется применение специальных методов для его производства.

На сегодняшний день D-T реакция была осуществлена в мире только на двух токамаках – JET (Великобритания) и TFTR (США). В настоящее время путем объединения усилий нескольких стран, в том числе России, во Франции (г. Кадараш) ведется строительство международного термоядерного экспериментального ректора ИТЭР, целью которого является демонстрация осуществимости термоядерной реакции с отношением термоядерной мощности к вложенной равным 10 [5]. На экспериментальной установке ИТЭР будут отработаны технологии, необходимые для создания термоядерных реакторов следующих поколений. Следующим за ИТЭР этапом развития термоядерной энергетики станет создание демонстрационного реактора (ДЕМО), который должен продемонстрировать выработку электрической энергии в объеме, превышающем потребление, и проложить путь к промышленным термоядерным электростанциям. Проекты установок ДЕМО в настоящее время разрабатывают в Европе (EU-DEMO), Японии (JA-DEMO), Китае (CFETR), Корее (K-DEMO) и США (FNSF).

Перспективным направлением в освоении термоядерного синтеза является создание термоядерного источника нейтронов (ТИН), ориентированного на производство делящихся изотопов урана ^{233}U и плутония ^{239}Pu. Образующиеся в термоядерной реакции нейтроны могут быть использованы в бланкете гибридного реактора синтез-деление для наработки нового топлива из сырьевых изотопов ^{238}U и ^{232}Th:

$$^{238}U + n \rightarrow {}^{239}U\ (23{,}5\ мин) \rightarrow {}^{239}Np\ (2{,}35\ сут) \rightarrow {}^{239}Pu, \quad (6)$$

$$^{232}Th + n \rightarrow {}^{233}Th\ (22{,}3\ мин) \rightarrow {}^{233}Pa\ (27\ сут) \rightarrow {}^{233}U \quad (7)$$

Конвертация сырьевых изотопов ^{238}U или ^{232}Th, запасы которых в сотни раз больше по сравнению с ^{235}U, позволит обеспечить ядерную энергетику топливом в больших масштабах [6], [7]. Также ТИН позволит решить задачу трансмутации долгоживущих радиоактивных отходов [6], [7].

В термоядерных и гибридных реакторах реакция синтеза будет протекать внутри вакуумной камеры в высокотемпературной плазме, изолированной от стенок камеры магнитным полем. Вакуумная камера представляет собой тороидальную двухстеночную конструкцию. На сегодняшний день выбор материалов для изготовления компонентов вакуумной камеры реактора остается дискуссионным вопросом. В условиях эксплуатации термоядерного реактора особенностью работы внутрикамерных компонентов являются большие нейтронные, тепловые и плазменные потоки, воздействие которых может приводить к изменению свойств материалов, а также к активации и деградации материалов.

Поскольку топливом для термоядерного реактора будут являться дейтерий и тритий, к числу важнейших вопросов при создании термоядерных установок относится снижение накопления трития в материалах вакуумной камеры. Накопление трития в реакторных материалах является источником потенциальной опасности для персонала и населения, а также механизмом выведения трития из полезного оборота в топливном цикле. Попадание трития в организм человека (через дыхательные пути, с водой и пищей или через кожу) представляет риск для здоровья человека. Воздействие трития внутри организма может стать причиной развитий генетических мутаций, увеличивает риск развития лейкемии и других видов онкологических заболеваний [8], [9]. Кроме того, из-за высокой стоимости (более $31000/г на 2012 г. [10]) и ограниченности ресурсов [11], [12] накопление трития в материалах также является нежелательным. По оценкам [12] общая потребность реактора ИТЭР в тритии в период его эксплуатации составит ~12,3 кг (1100 г/год начиная с 2036 года).

Для строящейся установки ИТЭР установлен административный предел на максимально допустимое количество трития в вакуумной камере – 1 кг, включая накопление в крионасосах (120 г) и погрешность определения количества трития (180 г) [3]. Частота очистки вакуумной камеры от трития будет определяться скоростью его накопления. В связи с этим особого внимания требуют исследования взаимодействия изотопов водорода с перспективными материалами термоядерных реакторов, а также разработка эффективных методов удаления трития из этих материалов в процессе эксплуатации установок.

1.1. Материалы ТЯР

Одним из ключевых элементов конструкции термоядерного реактора является вакуумная камера – герметичный объем, внутри которого протекает реакция термоядерного синтеза. Вакуумная камера представляет собой несущий стальной каркас, внутренняя стенка которого покрыта обращенными к плазме компонентами. К таким компонентам относятся панели первой стенки и кассеты дивертора (Рисунок 1). Для изоляции горячей плазмы от стенки камеры используется магнитное удержание. Несмотря на то, что горячая плазма будет удерживаться внутри магнитных поверхностей, обращенная к плазме поверхность камеры будет контактировать с «более холодными» частицами из пристеночной плазмы (SOL – scrape of layer). Будучи обращенными к плазме, панели первой стенки и диверторные кассеты защищают стенку камеры от облучения плазмой и от высоких тепловых и нейтронных нагрузок.

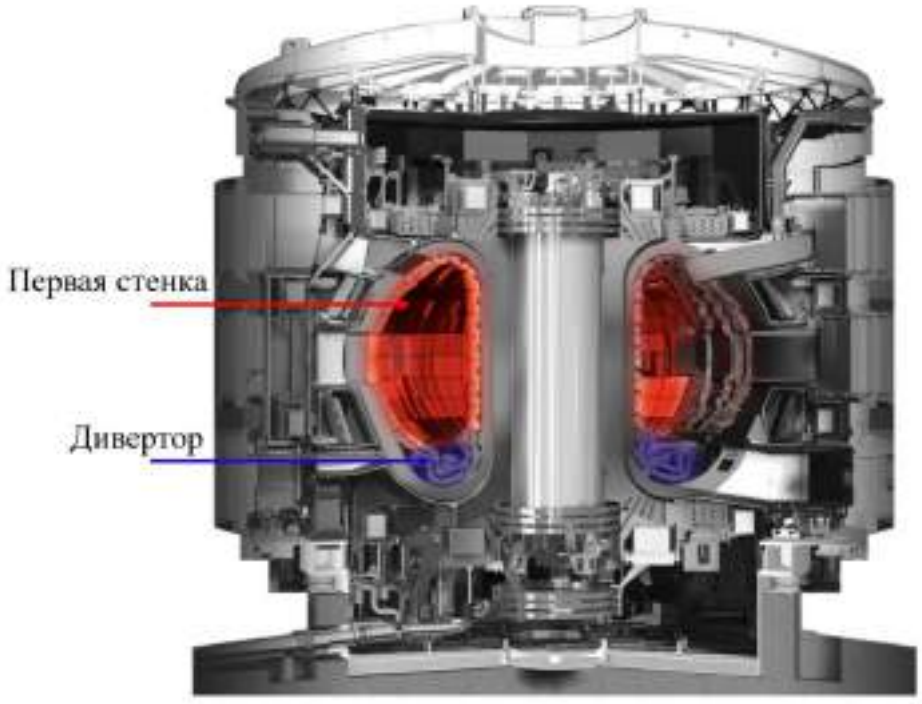


Рисунок 1 – Обращенные к плазме компоненты вакуумной камеры реактора ИТЭР [13]

В установке ИТЭР панель первой стенки (First Wall) крепится к защитному блоку (Shield Block), который крепится к стальной стенке камеры (Рисунок 2) [13], [14]. Панель первой стенки и защитный блок соединены с помощью специальной системы крепления и гидравлически по теплоносителю [15]. Панель первой стенки представляет собой закрепленную на несущей металлоконструкции структуру из стального основания, биметаллической крышки (бронзовый теплопроводящий слой и стальной слой) и защитной облицовки [15]. Для отвода тепла с первой стенки панели охлаждаются теплоносителем, циркулирующим в трактах охлаждения [14], [15]. В установке ИТЭР охлаждение будет осуществляться водой при давлении 4,0 МПа и температуре 70 ºС [13], [14].



Рисунок 2 – Внешний вид панели первой стенки и защитного блока для вакуумной камеры реактора ИТЭР [13]

Для обеспечения тритием будущих термоядерных реакторов в достаточном количестве необходимо нарабатывать тритий в самом реакторе [16]. Тритий будет нарабатываться в модулях тритийвоспроизводящего бланкета (бридера), расположенных на стенках вакуумной камеры. Перспективными концепциями бланкета являются конструкции на основе литиевой керамики и на основе жидкой свинцово-литиевой эвтектики. Для проекта DEMO-EU рассматриваются твердокерамический бланкет с гелиевым охлаждением HCPB (Helium-Cooled Pebble Bed) и водоохлаждаемый литий-свинцовый бланкет WCLL (Water-Cooled Lithium Lead) [17]. В бланкете типа HCPB будут использованы бериллий в качестве умножителя нейтронов и ортосиликат лития Li_4SiO_4 в качестве материала-размножителя трития, в качестве теплоносителя – гелий [17]. В тритийвоспроизводящем бланкете типа WCLL в качестве умножителя нейтронов, бридерного материала и носителя трития будет использоваться свинцово-литиевая эвтектика. В рамках реализации проекта ИТЭР будет осуществляться отработка важнейших технологий, необходимых для термоядерных реакторов, в том числе испытание тестовых модулей бланкета – прототипов для реактора ДЕМО.

Помимо панелей первой стенки к обращенным к плазме компонентам внутри вакуумной камеры относится дивертор. В реакторе ИТЭР дивертор расположен в нижней части вакуумной камеры [14]. Данный элемент конструкции токамака позволяет снизить загрязнение плазмы примесями, образующимися в результате эрозии материалов панели первой стенки. Заряженные частицы в пристеночной плазме (SOL) двигаются вдоль сепаратрисы (последней замкнутой магнитной поверхности) и нейтрализуются на диверторных пластинах [18]. Образующиеся атомы откачиваются вакуумной системой. На дивертор приходится максимальная стационарная тепловая нагрузка: в токамаке ИТЭР ожидаются тепловые нагрузки 10 МВт/м^2 в стационарной стадии DT-разряда, а также кратковременные нагрузки до 20 МВт/м^2 [19].

С учетом экстремальных условий эксплуатации желательно, чтобы материалы, из которых будут изготавливаться компоненты вакуумной камеры, удовлетворяли следующим критериям:

- высокая теплопроводность;
- устойчивость термомеханических и теплофизических свойств под длительным воздействием нейтронов;
- низкая активация материалов при облучении нейтронами термоядерного спектра;
- низкий захват трития.

1.1.1. Обращенные к плазме материалы

Обращенные к плазме элементы являются наиболее энергонапряженными элементами вакуумной камеры. Помимо обозначенных требований к термомеханическим и теплофизическим свойствам, в случае непосредственного контакта с плазмой к материалу предъявляются дополнительные требования, обусловленные тем, что поверхность будет подвергаться воздействию высоких потоков тепла (для ИТЭР ~1 МВт/м^2 на стенке [20]) и ионов из пристеночной плазмы. В связи с этим материалы облицовки внутренней поверхности должны отличаться высокой температурой плавления (свыше 1000 °C) и хорошей совместимостью с плазмой, то есть распыление панелей первой стенки в процессе облучения ионами не должно влиять на характеристики плазмы. Поступление примесей в плазму будет приводить к радиационному охлаждению плазмы [18], [21].

Степень загрязнения плазмы примесями можно охарактеризовать эффективным зарядом плазмы $Z_{эф}$ [22]:

$$Z_{эф} = \frac{\sum_i n_i Z_i^2}{\sum_i n_i Z_i}, \qquad (8)$$

где n_i – концентрация i-го иона, Z_i – заряд i-го иона.

С увеличением эффективного заряда плазмы ($Z_{эф}$) возрастают потери энергии за счет тормозного и рекомбинационного излучения [18]. Для снижения потерь энергии из плазмы необходимо предотвратить увеличение $Z_{эф}$, снизив поступление в плазму примесей с высоким зарядовым числом Z. Поскольку эрозия первой стенки может стать основным каналом поступления примесей в плазму, при выборе материалов для облицовки следует отдавать предпочтение материалам с низким Z. В то же время материалы с низким зарядовым числом характеризуются низкой стойкостью к распылению, что приводит к сокращению срока службы обращенного к плазме элемента и увеличению накопления трития в соосажденных слоях.

В настоящее время продолжается поиск материала, который одновременно отвечал бы всем критериям. На протяжении долгих лет из-за хорошей совместимости с плазмой в качестве

обращенных к плазме материалов (ОПМ) рассматривались материалы с низким атомным номером – материалы на основе углерода (графит и композиционные материалы) и бериллий. Графит применялся в качестве обращенного к плазме материала на японском токамаке JT-60U [23]. Помимо низкого зарядового числа преимуществами графита как материала, обращенного к плазме, являются высокие теплопроводность и температура сублимации. Однако на основании опыта работы с углеродными материалами было принято решение отказаться от их использования из-за активного распыления и высокого уровня накопления изотопов водорода в соосажденных слоях. При использовании углеродных материалов в качестве ОПМ поверхность стенки камеры может подвергаться не только физическому, но и химическому распылению, которое преобладает при более низких энергиях ионов. В ходе взаимодействия водорода с углеродом образуются летучие продукты реакции, в том числе CH_4.

До 2009 года установка JET являлась крупнейшим в мире токамаком, в котором внутренняя поверхность вакуумной камеры была облицована материалами на основе углерода [24]. В проекте ИТЭР предполагалось углеродное покрытие для самой энергонапряженой области дивертора [25]. Однако из-за высокого захвата трития в углеводородных пленках, в качестве обращенных к плазме материалов в ИТЭР стали рассматриваться бериллий и вольфрам. Углеродная облицовка в камере JET была заменена бериллиевыми тайлами и тайлами из сплава Inconel, покрытыми бериллием, а в диверторе установлены тайлы из углеродного композита, покрытые вольфрамом, и ряд полностью вольфрамовых тайлов [24]. Эта конфигурация повторяла облицовку вакуумной камеры, предусмотренную в проекте ИТЭР. На сегодняшний день JET являлся единственной установкой в мире, работавшей с бериллиевой облицовкой.

Бериллий характеризуется высокой теплопроводностью, высокой температурой плавления (1287°C), низким зарядовым числом (Z = 4). Недостатком бериллия является интенсивное распыление. Несмотря на низкий захват трития в объеме бериллия, формирование соосажденных Be-T слоев приводит к увеличению захвата трития в вакуумной камере. Кроме того, бериллиевая пыль очень токсична [26]. Количество образующейся пыли, токсичность бериллия, а также более низкая температура плавления по сравнению с вольфрамом стали основными причинами перехода на вольфрамовую облицовку камеры в проекте ИТЭР в 2023 году [13]. Существенной проблемой может стать расплавление бериллия при срыве плазмы. Кроме того токсичность бериллия может осложнять монтаж и обслуживание панелей первой стенки. Переход на вольфрам объясняется также тем, что ИТЭР является установкой для испытания технологий и материалов для будущих термоядерных реакторов, в то время как вольфрам рассматривается для использования в реакторах следующего поколения [27].

Вольфрам выбран материалом для компонентов термоядерных устройств, обращенных к плазме, в первую очередь из-за его высокой температуры плавления (3422 °C) и высокой

теплопроводности. Замена бериллия на вольфрам с более высокой температурой плавления (3422 ºС против 1287 ºС для бериллия) увеличивает срок эксплуатации обращенных к плазме модулей. Основным недостатком вольфрама является практически полное отсутствие пластичности при комнатной температуре, что создает трудности при его обработке [28]. Недостатками вольфрама являются высокая температура перехода из хрупкого в пластичное состояние (DBTT) (изначально 300-400 ºС [20], до 700 ºС под действием нейтронного облучения [29]), радиационное охрупчивание. Кроме того из-за высокого атомного номера (Z=74) большая площадь вольфрамового покрытия (в ИТЭР первая стенка ~ 600 м^2, вольфрамовый дивертор ~140 м^2 [30]) повышает риски, связанные с содержанием тяжелых примесей в плазме и, как следствие, радиационными потерями. В случае разгерметизации вакуумной камеры или поступления воды в камеру из системы охлаждения горячие вольфрамовые поверхности будут окисляться, приводя к разрушению защитной облицовки [29].

Преимуществом бериллия как материала первой стенки являлось то, что он является геттером для кислорода [31]. Замена бериллия на вольфрам потребует проведения боронизации – нанесения на стенки пленок бора. Опыт работы на установках с полностью вольфрамовым покрытием показал, что пленки бора эффективно поглощают кислород в камере [30]. В проекте ИТЭР на сегодняшний день предлагается осаждать тонкие пленки бора (десятки нанометров) на вольфрамовую облицовку в тлеющем разряде на диборане [30]. Однако в отличие от бериллия такое покрытие является недолговечным и потребует периодического восстановления. Частота проведения процедуры боронизации ограничивается периодами обслуживания камеры. В проекте ИТЭР предусматривается проведение боронизации камеры один раз в 2 недели [30].

1.1.2. Конструкционные материалы термоядерных реакторов

В проекте ИТЭР основным конструкционным материалом вакуумной камеры является нержавеющая сталь марки 316L(N) IG (IG – ITER Grade) с низким содержанием азота [32]. Сталь 316L(N) IG будет использоваться для изготовления конструкции вакуумной камеры, панелей первой стенки (First Wall) и защитных блоков (Shield Block), кассет дивертора [13], [33]. Данная сталь относится к классу аустенитных хромоникелевых сталей, которые широко используются для изготовления оболочек твэлов и различных конструкционных элементов ядерных реакторов [34]. Положительными свойствами аустенитных хромоникелевых сталей являются высокая коррозионная стойкость, жаропрочность, отсутствие вязко-хрупкого перехода при пониженных температурах по сравнению с ферритно-мартенситными сталями. В условиях ядерных реакторов аустенитные хромоникелевые стали устойчивы к радиационному и гелиевому охрупчиванию при повреждении до доз около 100 сна (смещений на атом) [34]. Достоинством аустенитных сталей с

точки зрения применения в термоядерных реакторах с магнитным удержанием плазмы является то, что это не магнитные материалы.

С учетом требований безопасности ИТЭР сталь 316L(N) IG отличается от других сталей типа AISI 316 низким содержанием высокоактивируемых кобальта (<0,05 мас.%) и ниобия (<0,01 мас.%) [35], [36]. Однако содержание высокоактивируемого никеля – основного стабилизатора аустенитной структуры – остается достаточно высоким (~12 %).

Аустенитная сталь 316L(N)-IG обладает высокой прочностью и является коммерчески доступной [36]. Данная сталь используется в ИТЭР для всех компонентов вакуумной камеры, охлаждаемых водой [32]. Оптимальное сочетание основных легирующих элементов, таких как углерод, азот, никель, хром, марганец и молибден, обеспечивает улучшенные механические свойства по сравнению с аналогичными аустенитными сталями (316L, 316LN и т.д.) [36].

Возможность применения аустенитных хромоникелевых сталей в термоядерных установках следующего поколения (после ИТЭР) ограничивается высокой активируемостью этих материалов, а также высокими значениями распухания и охрупчивания при облучении до дозы свыше 100 сна. Из-за существенного содержания высокоактивируемого никеля (около 10% в стали 316LN [37]) аустенитные стали характеризуются длительным спадом наведенной активности (более 1000 лет [38]), что накладывает ограничение на использование сталей этого класса в следующих проектах термоядерных установок.

Малоактивируемые ферритно-мартенситные стали (МФМС, в англоязычной литературе RAFM – Reduced Activation Ferritic/Martensitic Steels) в настоящее время предлагаются к использованию в качестве конструкционных материалов ТЯР, в частности, в проекте ДЕМО [39], [40]. Малоактивируемые ферритно-мартенситные стали были разработаны путем замены молибдена, ниобия и никеля в обычных ферритно-мартенситных сталях на низкоактивируемые элементы – вольфрам, ванадий и тантал. Замена высокоактивируемых элементов в составе стали обеспечивает более быстрый спад наведенной активности после прекращения облучения. Предполагается, что через ~100 лет после вывода установки из эксплуатации, остаточный уровень активности достигнет безопасного уровня для работы персонала [41].

В ряде работ стали этого класса рассматриваются в качестве обращенного к плазме материала в отдельных областях первой стенки, удаленных от плазмы (например, патрубки, смотрящие на плазму) [42], [43], [44]. Эти области будут подвержены в основном воздействию нейтральных частиц, возникающих в результате перезарядки, с низкой энергией (200 эВ и ниже) [43]. При распылении стальной стенки преимущественно будут удаляться атомы легких элементов (железа), что может привести к обогащению приповерхностного слоя вольфрамом, содержание которого в МФМС составляет порядка 1 % (таблица 1) [43].

Содержание хрома в МФМС (около 9 %) обеспечивает минимальный радиационно-индуцированный сдвиг температуры вязко-хрупкого перехода (DBTT) по сравнению со сталями с более низким или более высоким содержанием Cr [45]. Кроме того, ферритно-мартенситные стали с пониженной активацией характеризуются меньшим коэффициентом термического расширения, большей теплоемкостью, а также более высокой теплопроводностью в сравнении с аустенитными сталями, которые будут использованы в реакторе ИТЭР [39].

Малоактивируемые ферритно-мартенситные стали разрабатываются во многих странах: ЭК-181/Русфер (Россия), F82H (Япония), Eurofer97 (Европейский союз), CLAM (Китай). Составы указанных сталей приведены в таблице 1. Недостатком ферритно-мартенситных сталей с точки зрения применения в токамаках является то, что стали этого класса являются магнитными. В случае применения таких сталей в термоядерных установках с магнитными полями изменение магнитного поля может создавать напряжение в корпусе камеры.

Таблица 1 – Составы малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей (масс.%)

Элемент	ЭК-181 (Русфер) [46]	Eurofer97 [47]	F82H [48]	CLAM [49]
C	0,16	0,11	0,09	0,1
Cr	12	8,82	7,8	8,76
Ni	0,03		0,04	
Mo			<0,01	
V	0,4	0,2	0,16	0,22
Nb			<0,01	
Si	0,4	0,04	0,13	0,05
Mn	0,6	0,47	0,18	0,42
S			0,003	
B			<0,001	
N	0,07	0,022	0,006	0,04
P			0,004	
O		0,001		
Ta	0,15	0,13	0,02	0,16
Al		0,009	<0,01	
Cu			<0,007	
W	1,09	1,09	2	1,4
Ti	0,05	0,005	<0,02	
Fe	основа	основа	основа	основа

Альтернативой традиционным аустенитным и малоактивируемым ферритно-мартенситным сталям могут стать безникелевые аустенитные стали. В качестве стабилизаторов аустенита в таких сталях выступает марганец [50]. Также стабилизаторами аустенита являются углерод и азот, однако содержание последнего ограничивается высокой активируемостью данного элемента [50]. Хромомарганцевые аустенитные стали характеризуются быстрым спадом наведенной активности, а также малыми значениями магнитной восприимчивости, высокой пластичностью, повышенной прочностью в холоднодеформированном состоянии [51]. Указанные свойства позволяют рассматривать данные стали в качестве перспективных материалов ядерной и термоядерной энергетики.

Малоактивируемые хромомарганцевые стали начали разрабатывать в конце прошлого века [50]. Однако из-за фазовой нестабильности при высокотемпературном старении и под нейтронным облучением, а также из-за успехов в разработке малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей, разработка аустенитных хромомарганцевых сталей была прекращена.

Малоактивируемая хромомарганцевая сталь (МАС) Fe-11Cr-23Mn-W-V-Ti была недавно разработана как потенциальный конструкционный материал ядерных и термоядерных установок [52]. Данная сталь является немагнитной и малоактивируемой, что дает ей преимущества по сравнению с аустенитными хромоникелевыми и ферритно-мартенситными сталями. По термомеханическим свойствам МАС не уступает прочим конструкционным сталям [53]. Показана хорошая фазовая стабильность при длительном высокотемпературном старении, что вселяет оптимизм [54]. Состав стали продолжает оптимизироваться. Исследования взаимодействия изотопов водорода со сталями этого класса в литературе не представлены.

При выборе конструкционных материалов для термоядерных реакторов также могут быть рассмотрены сплавы на основе ванадия (в первую очередь легированные хромом и титаном) [55]. Сплавы ванадия характеризуются высокой жаропрочностью, малой плотностью ($\leq$ 6 г/см^3), коррозионной стойкостью (в том числе совместимы с жидким литием) [56]. Достоинствами сплавов ванадия с точки зрения применения в термоядерных установках являются низкая активируемость и радиационная стойкость. В работе [57] показано, что после завершения эксплуатации ванадиевых сплавов (в условиях реактора ДЕМО при флюенсе $2\cdot10^{23}$ н/см^2) наведенная радиоактивность достигнет биологически безопасного уровня через 20-30 лет. Несмотря на это несомненное преимущество по сравнению с малоактивируемыми ферритно-мартенситными сталями, вопрос применимости ванадиевых сплавов в реакторах D-T–синтеза остается открытым. Поскольку ванадий является гидридообразующим материалом, конструкционные элементы, выполненные из его сплавов, могут захватывать большое количество трития. Кроме того сплавы на основе ванадия подвержены радиационному и водородному охрупчиванию, а также характеризуются высокой водородопроницаемостью.

1.2. Поведение изотопов водорода в материалах

Вакуумная камера играет важную роль в обеспечении радиационной безопасности, выступая в качестве первого барьера для удержания радиоактивного трития. В процессе эксплуатации термоядерного реактора материалы, обращенные к плазме и конструкционные материалы будут взаимодействовать с топливными компонентами – дейтерием и тритием. Несмотря на то, что стенки камеры будут изолированы от плазмы магнитным полем, материалы облицовки будут подвержены облучению ионами пристеночной плазмы (D^+, T^+, He^+). При ионном облучении частицы преодолевают поверхностный барьер и термолизуются на некоторой глубине под поверхностью. Часть частиц, попадающих на поверхность материала, может отразиться от нее. Отношение числа отраженных от поверхности стенки частиц водорода к числу частиц, падающих на стенку, характеризуется коэффициентом отражения. Конструкционные материалы вакуумной камеры не будут напрямую подвергаться облучению ионами и нейтралами плазмы. Однако высокоэнергетичные частицы могут взаимодействовать с конструкционными сталями в местах портов и зазорах между панелями облицовками. Общая площадь этих участков для реактора ИТЭР может составлять не менее 8% от общей площади внутренней поверхности вакуумной камеры [58]. Стенки вакуумной камеры будут взаимодействовать с газообразной смесью дейтерия, трития и гелия.

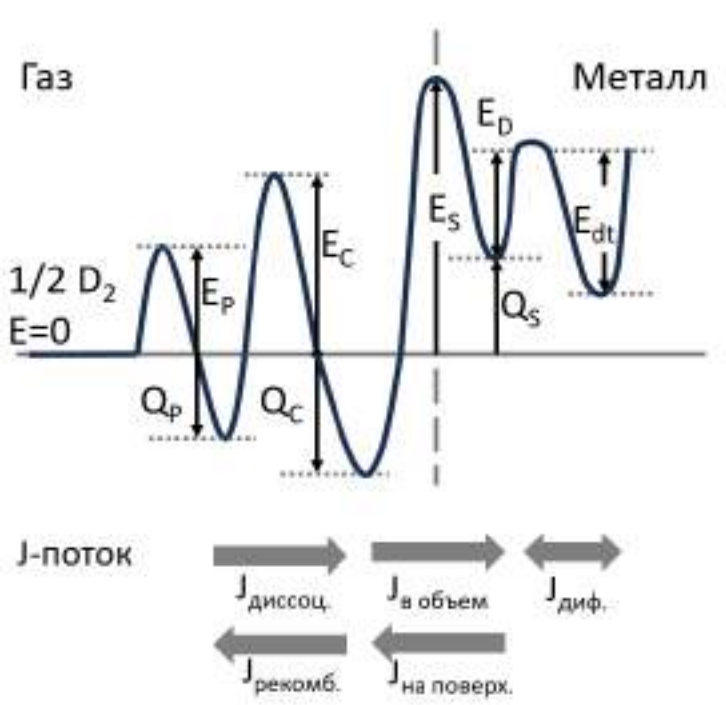
В связи с этим задача исследования переноса изотопов водорода через материалы термоядерного реактора (ТЯР) приобретает высокую актуальность. Из-за высокой стоимости, ограниченности ресурсов и радиоактивности трития его потоки за пределы установки, в том числе сквозь материалы, необходимо контролировать и, насколько возможно, снизить. Такие процессы, как накопление в дефектах, диффузия в материале стенки и проникновение в теплоноситель, могут представлять собой потенциальные каналы утечки и потери трития. Для оценки потерь трития за счет взаимодействия с материалами стенки необходимо определить количественные характеристики процессов переноса водорода в материалах.

1.2.1. Параметры взаимодействия изотопов водорода с материалами

Взаимодействие газа с металлом можно охарактеризовать несколькими основными процессами. На рисунке 3 представлено схематичное изображение зависимости потенциальной энергии атома водорода от расстояния до поверхности металла. Нулевому уровню потенциальной энергии соответствует уровень атома водорода в составе молекулы в газе вдали от поверхности металла. Поскольку энергия атома водорода в составе молекулы существенно ниже, чем энергия атома в газе, водород в газе находится в молекулярном виде [59]. Молекулы водорода переносятся в слой газа у поверхности металла. Молекулы могут достигнуть поверхности металла и адсорбироваться на ней (физическая адсорбция) или при приближении к

поверхности продиссоциировать на атомы, каждый из которых самостоятельно адсорбируется на поверхности (химическая иди диссоциативная адсорбция). Энергией активацией адсорбции называется высота энергетического барьера относительно уровня атома водорода в газе, теплотой адсорбции – разница между энергией атома в адсорбированном состоянии и в молекуле [59]. Физическая адсорбция характеризуется низкими значениями энергии активации и теплоты адсорбции (менее 0,1 эВ) [59]. Величина теплоты химической адсорбции для большинства металлов составляет от 0,5 до 1 эВ.

Чтобы молекула продиссоциировала на атомы, необходимо преодолеть энергетический барьер. Высота этого энергетического барьера (энергия диссоциации) вблизи поверхности металла существенно меньше, чем в газе. Для переходных металлов энергия активации химической адсорбции близка к нулю, однако к увеличению энергетического барьера может приводить наличие примесей на поверхности металлов [60].



Адсорбция на поверхности	
Физическая	E_P, Q_P (< 0,1 эВ)
Химическая	E_C (≈ 0 для переходных металлов), Q_C (0,5 – 1 эВ)
Переход с поверхности в объем	
Абсорбция	E_S, Q_S (> или < 0)
Процессы в объеме металла	
Диффузия	E_D
Захват в ловушки	E_b
Выход из ловушки	$E_{dt} = E_D + E_b$

Рисунок 3 – Схема энергетических уровней, описывающая взаимодействие водорода с металлом

Чтобы адсорбированные на поверхности атомы водорода проникли через поверхностный слой атомов металла, необходимо преодолеть потенциальный барьер равный энергии активации абсорбции (E_S). Разница энергии атома водорода в металле и в молекуле в газе называется теплотой растворения или абсорбции (Q_s). Теплота растворения может быть как больше, так и меньше нуля, что в свою очередь определяет характер температурной зависимости растворимости водорода. Растворимость водорода в металле экспоненциально зависит от температуры T и теплоты растворения Q_S:

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-Q_S}{RT}\right), \quad (9)$$

где S_0 – предэкспоненциальный множитель, Q_S – теплота растворения, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Материалы, для которых $Q_S>0$, называются эндотермическими, материалы, для которых $Q_S<0$, называются экзотермическими. Для эндотермических материалов с ростом температуры растворимость водорода возрастает, для экзотермических – снижается. Примерами экзотермических металлов являются палладий, ванадий, титан, тантал, цирконий, эндотермических – вольфрам, молибден, никель, железо.

При постоянных значениях температуры и давления газа над поверхностью равновесная концентрация атомов водорода в металле будет определяться законом Сивертса:

$$C = S \cdot p^{0.5}, \quad (10)$$

где S – растворимость водорода в металле, p – давление газа, C – концентрация водорода в материале.

Растворенный в металле водород находится в междоузлиях кристаллической решетки. Чтобы перейти из одного междоузлия в соседнее, атому водорода необходимо преодолеть энергетический барьер. Частота скачков атомов зависит от высоты энергетического барьера E_D и температуры T.

Коэффициент диффузии отражает количество вещества, проходящее в единицу времени через участок единичной площади (например, 1 м^2) при градиенте концентрации, равном единице (1 моль/л на единицу длины) [61]:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right), \quad (11)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, пропорциональный частоте колебаний атомов водорода и расстоянию между двумя равновесными положениями, E_D – энергия активации диффузии, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Коэффициент диффузии и растворимость определяют диффузионный перенос водорода через объем материала, который характеризуется проницаемостью P:

$$P = D \cdot S. \quad (12)$$

Растворенный в металле водород может диффундировать по его объему или удерживаться в материале. Диффундирующие в объеме материала атомы водорода могут быть захвачены дефектами. Дефекты структуры (вакансии и вакансионные комплексы, дислокации и дислокационные петли, границы зерен и фазовые выделения) являются ловушками для водорода [59], [62]. Дефекты могут сформироваться в материале как на этапе технологической подготовки,

так и в ходе эксплуатации, в том числе при воздействии ионов и нейтронов. Образцы материалов, используемые в исследованиях разных научных групп, могут характеризоваться различным количеством дефектом из-за разных методик подготовки образцов.

Чтобы атом водорода покинул ловушку, ему необходимо преодолеть энергетический барьер E_{dt}. Высота этого энергетического барьера E_{dt} определяется энергией энергия связи водорода с ловушкой и энергией активации диффузии:

$$E_{dt} = E_b + E_D, \tag{13}$$

где E_b – энергия связи водорода с ловушкой, E_D – энергия активации диффузии.

Атомы водорода, достигнувшие поверхности металла, могут рекомбинировать в молекулы и десорбироваться. Поток десорбции пропорционален квадрату концентрации атомов водорода на поверхности, которую в случае установления равновесия можно принять равной концентрации водорода под поверхностью:

$$J = K_r c^2, \tag{14}$$

где K_r – коэффициентом рекомбинации, c – концентрация атомов на поверхности.

Коэффициент пропорциональности в выражении (14) называется коэффициентом рекомбинации:

$$K_r = K_{r_0} \exp\left(\frac{2\left(Q_S - E_C\right)}{RT}\right), \tag{15}$$

где K_{r0} – предэкспоненциальный множитель, Q_S – теплота растворения, E_C – энергия активации химической адсорбции, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Чем выше коэффициент рекомбинации, тем быстрее водород десорбируется с поверхности материала. Присутствие примесей на поверхности может затруднять рекомбинацию атомов на поверхности.

Для определения коэффициентов диффузии и проницаемости часто используется метод газовой проницаемости (GDP – gas driven permeation), основанный на измерении проникающего потока газа через образец-мембрану [63]. Газообразный водород подают в первый объем, в котором затем поддерживается постоянное давление. Во втором объеме – приемнике – регистрируется поток изотопа водорода, проникающий сквозь мембрану. В дифференциальном методе, когда объем приемника непрерывно откачивается, за счет поступления проникающего потока давление в камере растет до некоторой величины, после чего остается неизменным, что свидетельствует об установлении стационарного значения проникающего потока.

На рисунке 4 схематически проиллюстрирована зависимость проникающего потока от времени после подачи газа над входной поверхностью мембраны. После достижения стационарного состояния поток диффузанта через мембрану J определяется градиентом концентрации у поверхностей:

$$J = D\frac{C_1 - C_2}{L} \tag{16}$$

где J – поток диффузанта через мембрану, ат. $с^{-1}$ $м^{-2}$; D – коэффициент диффузии, $м^2/с$; C_1 и C_2 – концентрации водорода у входной и выходной поверхностей мембраны ат./$м^3$, L – толщина мембраны, м.

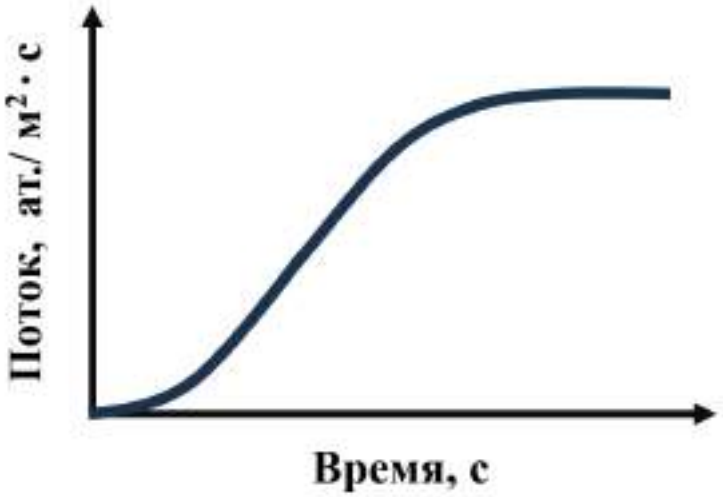


Рисунок 4 – Зависимость проникающего потока водорода от времени. Газ подается в нулевой момент времени

Значительное влияние на диффузию водорода оказывают микроструктура и состояние поверхности исследуемых образцов. Если диффузия сквозь мембрану происходит существенно медленнее, чем процессы сорбции-десорбции на поверхностях, то это диффузионно-ограниченный режим проникновения (diffusion-limited regime, DLR). Этот режим реализуется, если обе поверхности условно чистые, не содержат активных примесей. В обратном случае – когда процессы на поверхности идут очень медленно по сравнению с диффузией – проницаемость лимитирована процессами на поверхности (surface-limited regime, SLR).

В режиме DLR стационарное значение проникающего потока $J_{СТ}$ описывается формулой:

$$J_{СТ} = \frac{SD\sqrt{p_{вх}}}{L} = \frac{P\sqrt{p_{вх}}}{L}, \tag{17}$$

где $J_{СТ}$ – стационарное значение проникающего потока через мембрану, ат. Н $с^{-1}м^{-2}$; $p_{вход}$ – давление газа на входной стороне мембраны, Па.

Растворимость рассчитывается из формулы (12).

Коэффициент диффузии можно оценить по характерным точкам на зависимости проникающего потока от времени [61]:

$$D = \frac{H^2}{10{,}9\tau_{пер}} = \frac{H^2}{7{,}2\tau_{1/2}} = \frac{H^2}{6\tau_{зап}}, \quad (18)$$

где H – толщина мембраны (0,15 мм), $\tau_{пер}$, $\tau_{1/2}$, $\tau_{зап}$ - характерные точки на кривой прорыва.

Точка перегиба $\tau_{пер}$, время достижения половинного значения стационарного потока $\tau_{1/2}$, время запаздывания $\tau_{зап}$ соответствуют значениям проникающих потоков: $0{,}24 \cdot J_{ст}$, $0{,}5 \cdot J_{ст}$ и $0{,}63 \cdot J_{ст}$ соответственно.

Определить параметры переноса водорода в материале можно с помощью десорбционного метода [64]. Экспериментальная методика включает три основных этапа. Сначала образец насыщается водородом при постоянных температуре и давлении в камере известного объема до достижения стационарного (равновесного) давления. Затем достигнутое равновесие между твердой и газовой фазой нарушается путем быстрой откачки камеры с образцом. При этом регистрируют рост давления в камере, обусловленный десорбцией водорода из образца и характеризующий диффузионный поток.

Температурная зависимость определяемого из экспериментов коэффициента диффузии изотопов водорода, в том числе в железе, в ряде случаев не соответствует зависимости (11), и в координатах ($\ln D$; $1/T$) имеет излом [65]. Отклонение температурной зависимости коэффициента диффузии от уравнения Аррениуса наблюдается во многих работах, посвященных взаимодействию изотопов водорода с ферритно-мартенситными сталями [48], [64], [66], [67] (Рисунок 5).

Для ферритно-мартенситных сталей зависимость коэффициента диффузии изотопов водорода от температуры изменяется при температуре близкой к 250 °C. Это обусловлено тем, что в экспериментах определяется эффективный коэффициент диффузии D_{eff}, описывающий перенос с учётом захвата водорода в ловушки. Из-за захвата водорода в дефектах кристаллической решетки экспериментально определяемый коэффициент диффузии D_{eff} меньше коэффициента диффузии водорода по междоузлиям D:

$$D_{eff} = \frac{D}{1 + \frac{N_t}{N_L}\exp\left(E_b / RT\right)}, \quad (19)$$

где D – коэффициент диффузии, характеризующий перемещение атомов водорода в кристаллической решетке по междоузлиям, [м^2/с]; E_b – энергия связи водорода с дефектом, [Дж/моль]; N_{L}, N_{t} – плотность междоузлий и ловушек, соответственно [м$^{-3}$].

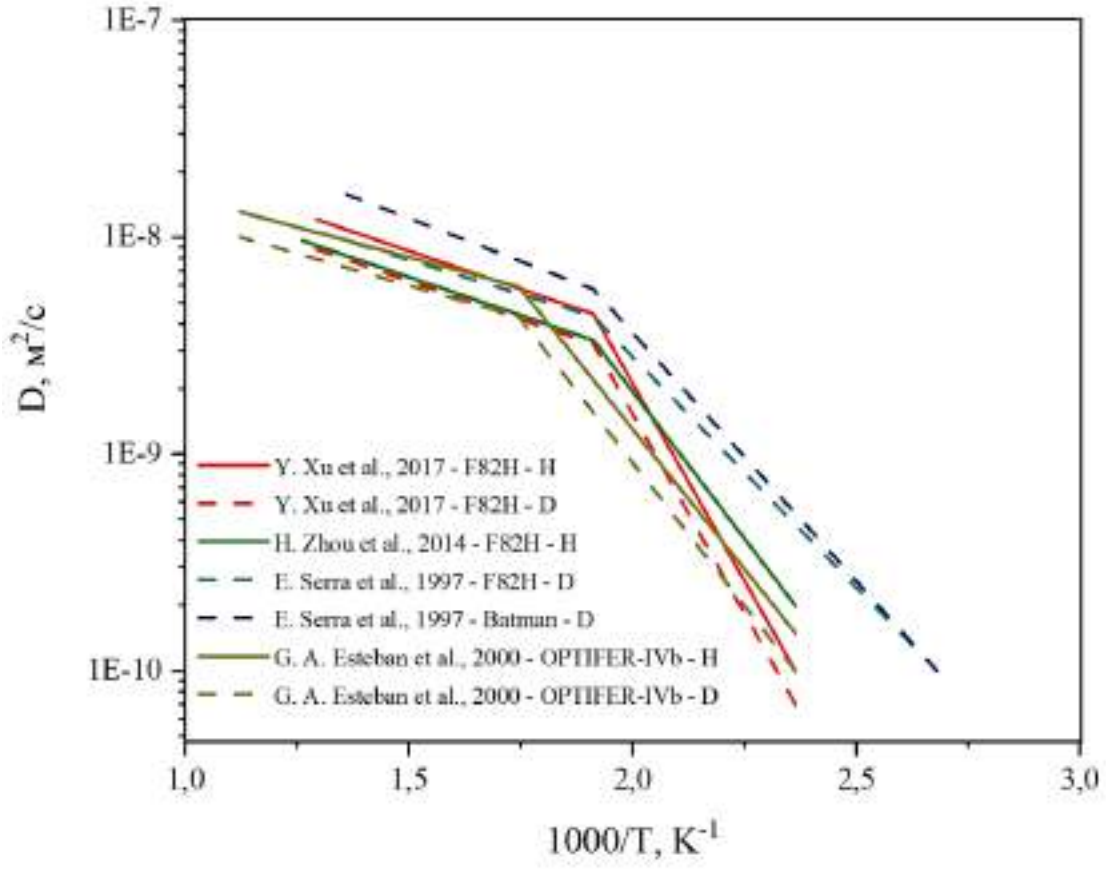


Рисунок 5 - Температурные зависимости эффективного коэффициента диффузии водорода (сплошные линии) и дейтерия (пунктирные линии) в ферритно-мартенситных сталях F82H, Batman, OPTIFER-IV [48], [64], [66], [67]

С ростом температуры влияние дефектов на захват водорода и, следовательно, на получаемый на основании экспериментов коэффициент диффузии D_{eff} снижается. При этом дефекты не влияют на определение коэффициента проницаемости, так как проницаемость определяется по установившемуся стационарному потоку, то есть после заполнения водородом всех ловушек. Поэтому зависимость логарифма коэффициента проницаемости от обратной температуры линейна. Поскольку растворимость рассчитывается из коэффициентов проницаемости и диффузии, на зависимости ln S=f(1/T) наблюдается излом, то есть изменение наклона прямой.

В таблице 2 собраны литературные данные по температурным зависимостям коэффициентов диффузии, проницаемости, растворимости водорода. Сравнение коэффициентов растворимости и диффузии в аустенитных и ферритно-мартенситных сталях из рассмотренных литературных источников показано на рисунках 6 и 7, соответственно. На рисунках рассматривается область высоких температур (~ 500–1000 К), где влияние захвата в дефектах минимально. Для аустенитных сталей захват в дефектах оказывает меньшее влияние на определение параметров переноса по сравнению с ферритно-мартенситным сталями. Это

обусловлено тем, что аустенитные стали с ГЦК-структурой, включающей Ni с концентрацией 10–20 % и выше, обладают значительно более высокой растворимостью, чем ОЦК-Fe [68]. Ферритно-мартенситные стали характеризуются меньшей растворимостью и более высокими коэффициентами диффузии водорода по сравнению с аустенитными сталями.

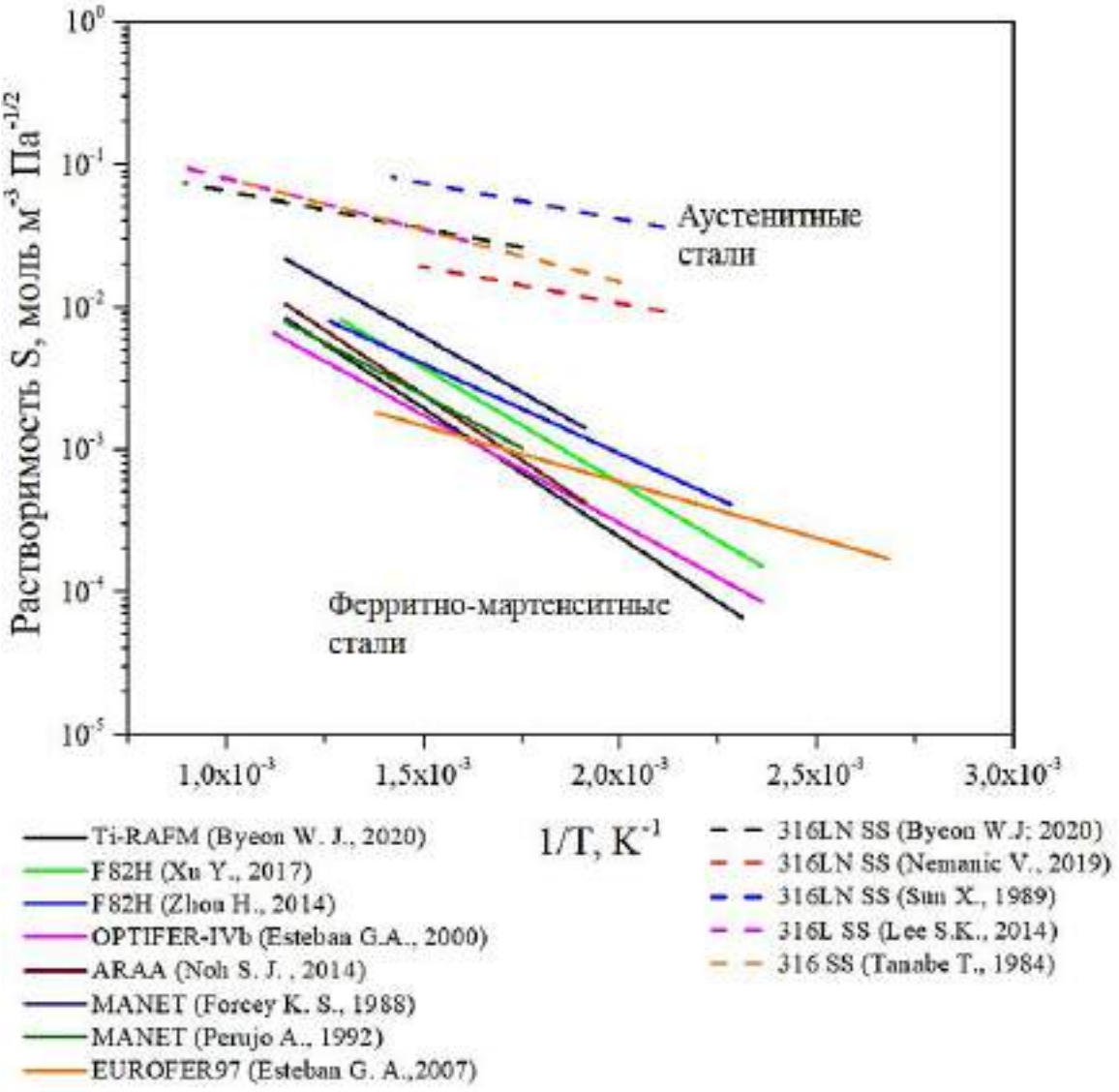


Рисунок 6 – Зависимость растворимости водорода в аустенитных и ферритно-мартенситных сталях от температуры

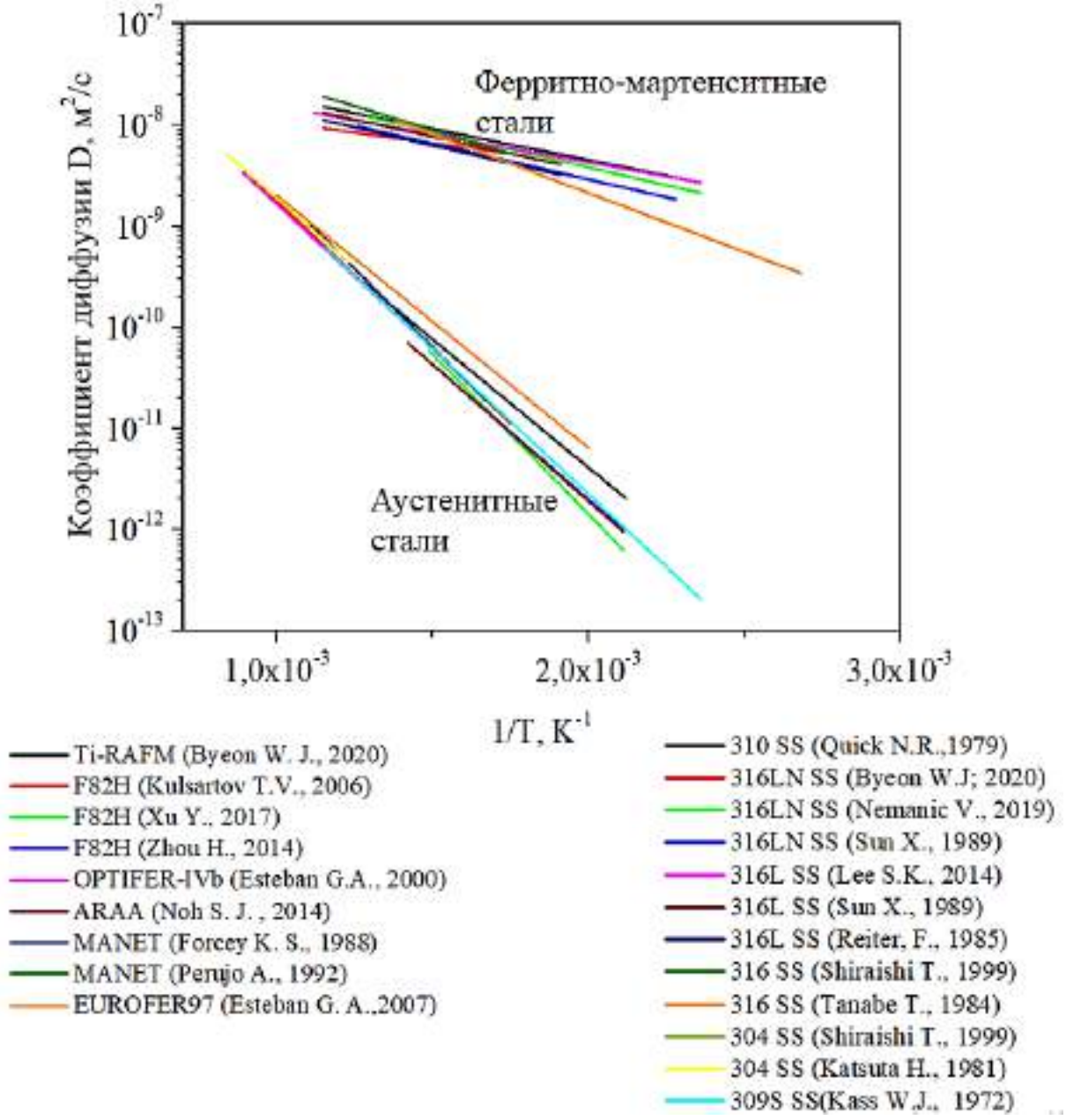


Рисунок 7 – Зависимость коэффициентов диффузии водорода в аустенитных и ферритно-мартенситных сталях от температуры

Таблица 2 – Коэффициенты диффузии, растворимости, проницаемости изотопов водорода для малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей и аустенитных нержавеющих сталей

Материал	Т, К	Изотоп	Коэффициент диффузии, D		Проницаемость, P		Растворимость, S		Захват		Источник литературы
			D_0, $м^2/с$	E_D, кДж/моль	P_0, моль $м^{-1}$ $с^{-1}Па^{-1/2}$	E_P, кДж/моль	S_0, моль $м^{-3}$ $Па^{-1/2}$	E_S, кДж/моль	N_t, $м^{-3}$	E_t, кДж/моль	
Ферритно-мартенситные стали со сниженной активацией											
Ti-RAFM	433-873	H	$7{,}67\cdot10^{-8}$	11,8	$7{,}42\cdot10^{-8}$	46,3	0,967	34,5	$12{,}1\cdot10^{23}$	54,7	Byeon W.J. et al. 2020 [69]
		D	$7{,}50\cdot10^{-8}$	12,9	$6{,}28\cdot10^{-8}$	48,0	0,837	35,1	$9{,}47\cdot10^{23}$	55,2	
F82H	573-873	H	$(2{,}8 \pm 0{,}2)\cdot10^{-8}$	8,0 ±0,8	$(10{,}5 \pm 1)\cdot10^{-8}$	41±4					Kulsartov T.V. 2006 [70]
		D	$(2{,}3 \pm 0{,}2)\cdot10^{-8}$	7,8 ±0,8	$(9{,}7 \pm 1)\cdot10^{-8}$	44±4					
	423 – 773; D при T>523К	H	$9{,}9\cdot10^{-8}$	13,5	$10{,}0\cdot10^{-8}$	44,4	1,0	30,9			Xu Y. 2017 [66]
		D	$7{,}2\cdot10^{-8}$	13,5	$6{,}8\cdot10^{-8}$	44,4	0,94	30,9			
	490-1000	D	$3{,}9\cdot10^{-8}$	8,0	$4{,}4\cdot10^{-8}$	41,6	1,20	33,8			Dolinsky Yu.N. 2002 [71]
		T	$3{,}3\cdot10^{-8}$	7,8	$3{,}4\cdot10^{-8}$	41,0	1,13	33,0			
	438 – 793; D при T>523К	H	$7{,}5\cdot10^{-8}$	13,5	$2{,}3\cdot10^{-8}$	37,6	0,31	24,1			Zhou H. 2014 [67]

Продолжение таблицы 2.

Материал	Температура, К	Изотоп	Коэффициент диффузии, D		Проницаемость, P		Растворимость, S		Захват		Источник литературы
			D_0, $м^2/с$	E_D, кДж/моль	P_0, моль м $^{-1}$ $с^{-1}Па^{-1/2}$	E_P, кДж/моль	S_0, моль $м^{-3}$ $Па^{-1/2}$	E_S, кДж/моль	N_t, $м^{-3}$	E_t, кДж/моль	
F82H	373-743	D	$10,7\cdot10^{-8}$ (при T>573K)	13,95 (T>573K)	$3,9\cdot10^{-8}$	40,71	0,377	26,88			Serra E.E. 1997 [48]
OPTIFER-Ivb	423 – 892	H	$(5,489\pm0,089)\cdot10^{-8}$	10,6±0,1	$(1,8\pm0,189)\cdot10^{-8}$	39,6±0,6	0,328±0,025	29±0,5	$(2,02\pm1,4)\cdot10^{23}$	52,2	Esteban G. A. 2000 [64]
		D	$(4,613\pm0,098)\cdot10^{-8}$	11,3±0,1	$(1,5\pm0,132)\cdot10^{-8}$	40,3±0,5	0,325±0,026	29±0,5	$(1,02\pm0,5)\cdot10^{23}$	55,2	
ARAA	523-873	H	$7,59\cdot10^{-8}$	12,7	$9,45\cdot10^{-8}$	47,4	1,25	34,7	$1\cdot10^{24}$	59,4	S.J. Noh 2014 [72]
		D	$7,33\cdot10^{-8}$	14,0	$9,61\cdot10^{-8}$	50,1	1,31	36,1	$1\cdot10^{24}$	59,0	
MANET (DIN 1.4914)	523-873	H	$7,17\cdot10^{-8}$	13,49	$2,92\cdot10^{-8}$	43,1	1,29	29,62			Forcey K. S. 1988 [73] (образцы из разных плавок)
	523-873	H	$8,82\cdot10^{-8}$	15,47	$3,78\cdot10^{-8}$	43,27	1,18	26,89			
	633-743	D	$10,1\cdot10^{-8}$	13,21	$4,2\cdot10^{-8}$	42,38	0,27	26,67			Serra E., Perujo A. 1997 [74]
	520-620	D	$6,6\cdot10^{-7}$	29	$6,1\cdot10^{-9}$	39					Dolinski Yu. 2000 [75]
		T	$5,0\cdot10^{-7}$	29	$7,7\cdot10^{-9}$	41					
	573–873	H	$2,28\cdot10^{-7}$	18,0	$9,02\cdot10^{-8}$	46,4	0,396	28,4			Perujo A. 1992 [76]
		D	$1,46\cdot10^{-7}$	16,8	$9,60\cdot10^{-8}$	48,8	0,658	32,0			

Продолжение таблицы 2.

Материал	Т, К	Изотоп	Коэффициент диффузии, D		Проницаемость, P		Растворимость, S		Захват		Источник литературы
			D_0, $м^2/с$	E_D, кДж/моль	P_0, моль $м^{-1}$ $с^{-1}Па^{-1/2}$	E_P, кДж/моль	S_0, моль $м^{-3}$ $Па^{-1/2}$	E_S, кДж/моль	N_t, $м^{-3}$	E_t, кДж/моль	
Eurofer 97	623-823	D	$3{,}15\cdot10^{-8}$	6,0	$1{,}26\cdot10^{-8}$	35,2	0,4	29,2	$4{,}5\cdot10^{23}$	75,3	Chen Z. 2021 [47]
	423-723	D	$1{,}50\cdot10^{-7}$	14,5	$1{,}53\cdot10^{-8}$	38,3	0,102	23,8	$1{,}0\cdot10^{24}$	57,9	Aiello 2002 [77], [47]
	373-723	H	$4{,}57\cdot10^{-7}$	22,3	$1{,}03\cdot10^{-8}$	37,4	0,0225	15,1	$1{,}3\cdot10^{25}$	43,2	Esteban G. A. [78]
Аустенитные нержавеющие стали											
310	472-779	H	$5{,}15\cdot10^{-7}$	48,82±0,92	$2{,}83\cdot10^{-11}$	56,56 ± 2,8					Quick N.R.1979 [79]
		D	$3{,}20\cdot10^{-7}$	48,07±0,71	$2{,}48\cdot10^{-11}$	55,84 ± 3,3					
316LN	573-1123	H	$15{,}9\cdot10^{-7}$	56,5	$3{,}47\cdot10^{-7}$	66,6	0,22	10,1			ByeonW.J. et al. 2020 [37]
		D	$13{,}8\cdot10^{-7}$	56,8	$2{,}71\cdot10^{-7}$	67,5	0,20	10,7			
	473-673	H	$25\cdot10^{-7}$	59,7	$2{,}7\cdot10^{-7}$	69,4	0.11	9.7			Nemanič V. et al. 2019 [35]
	573-823	D	$6\cdot10^{-7}$	51	$0{,}8\cdot10^{-7}$	58	0,1	7			Houben A. et al. 2019 [80], [35]
	473-703	H	$4{,}33\cdot10^{-7}$	51,0	$1{,}85\cdot10^{-7}$	60,7	0,43	9,7			Sun X. et al. 1989 [81]

Продолжение таблицы 2.

Материал	Т, К	Изотоп	Коэффициент диффузии, D		Проницаемость, P		Растворимость, S		Захват		Источник литературы
			D_0, $м^2/с$	E_D, кДж/моль	P_0, моль $м^{-1}$ $с^{-1}Па^{-1/2}$	E_P, кДж/моль	S_0, моль $м^{-3}$ $Па^{-1/2}$	E_S, кДж/моль	N_t, $м^{-3}$	E_t, кДж/моль	
316L	623-1123	H	$12{,}4\cdot10^{-7}$	55,1	$5{,}25\cdot10^{-7}$	68,9	0,42	13,8			Lee S.K. et al. 2014 [82]
		D	$13{,}8\cdot10^{-7}$	57,5	$4{,}56\cdot10^{-7}$	71,2	0,33	13,7			
	473-703	H	$4{,}79\cdot10^{-7}$	51,59	$3{,}90\cdot10^{-7}$	64,06					Sun X. et al. 1989 [81]
	600-900	H	$29{,}9\cdot10^{-7}$	59,7	$5{,}5\cdot10^{-12}$ $м^2с^{-1}Па^{-1/2}$	66,6					Reiter F. et al. 1985 [83]
		D	$17{,}4\cdot10^{-7}$	58,1	$3{,}41\cdot10^{-12}$ $м^2с^{-1}Па^{-1/2}$	66,2					
316	623-973	H			$4{,}15\cdot10^{-7}$	67,3					Shiraishi T. et al. 1999 [84]
		D			$3{,}54\cdot10^{-7}$	68,7					
	500-1000	H	$6{,}32\cdot10^{-7}$	47,8	$2{,}70\cdot10^{-7}$	61,7	0,427	13,9			Tanabe T. et al. 1984 [85]
304	623-973	H			$3{,}78\cdot10^{-7}$	67,2					Shiraishi T. et al. 1999 [84]
		D			$4{,}34\cdot10^{-7}$	71,8					
	812-1190	H	$10\cdot10^{-7}$	52,12±0,551	$2{,}59\cdot10^{-7}$	67,36±0,448					Katsuta H. 1981 [86]
		D	$6{,}6\cdot10^{-7}$	50,27±0,605	$1{,}65\cdot10^{-7}$	66,35±0,386					
309S	423-873	H	$12\cdot10^{-7}$	54,8	$6{,}0\cdot10^{-9}$	58,9					Kass W.J. et al. [87], [79]
		D	$12\cdot10^{-7}$	55,6	$4{,}8\cdot10^{-9}$	59,8					
	575-700	D			$1{,}2\cdot10^{-7}$	62,3					Swansiger W. A. et al. [88]

1.2.2. Изотопный эффект при взаимодействии изотопов водорода с конструкционными материалами ТЯР

Обычно экспериментальные работы по определению параметров переноса водорода в перспективных материалах термоядерной энергетики проводятся с протием и дейтерием. Значения коэффициентов диффузии и проницаемости трития в перспективных конструкционных материалах ТЯР определялись в нескольких работах (например, [71], [75]). Количество работ, где представлены результаты экспериментов с тритием, ограничено из-за сложностей организации работ с радиоактивным веществом, а также из-за высокой стоимости трития. Полученные для протия и дейтерия экспериментальные данные используют для оценки параметров переноса трития. Зачастую используются соотношения, которые связывают коэффициенты диффузии и проницаемости с массами изотопов:

$$\frac{D_A}{D_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}, \tag{20}$$

$$\frac{P_A}{P_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}. \tag{21}$$

Из классической теории, предполагающей независимость энергии активации диффузии от массы изотопа, следует, что отношение предэкспоненциальных множителей коэффициентов диффузии для двух изотопов равно квадратному корню из обратного отношения масс соответствующих изотопов, так как частота колебаний атома в решетке (ν) обратно пропорциональна квадратному корню из массы диффундирующей частицы (m):

$$D_0 \sim \nu \sim \frac{1}{\sqrt{m}}, \tag{22}$$

Однако экспериментальные значения коэффициентов диффузии и проницаемости изотопов водорода не всегда соответствуют этим соотношениям [89]. Автором был проведен подробный обзор литературных данных. Суммирование результатов исследований по изучению транспортных характеристик изотопов водорода в ряде материалов термоядерных реакторов представлено автором в [90], [91].

Анализ литературных данных показал, что оценка изотопного эффекта, то есть соотношения параметров переноса легких и тяжелых изотопов, возможна только на основании результатов, полученных в одной работе. Это связано с тем, что значения коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости, полученные разными авторами при одинаковых температурах для одного материала и одного изотопа, могут несколько различаться. Расхождения результатов разных работ могут быть связаны с отличиями в структуре и состоянии поверхностей исследуемых образцов при одинаковом составе. Например, окисление поверхности исследуемого материала приводит к уменьшению проникающих потоков. В работе [88] показано,

что присутствие тонких оксидных пленок на образцах из нержавеющих сталей (309S, свариваемые A-286 и 21-6-9) приводит к снижению проницаемости на два-три порядка. Снизить влияние поверхностных оксидных пленок на транспорт водорода можно путем покрытия поверхности образцов палладием [81]. На результаты определения коэффициента диффузии водорода могут также влиять условия предварительной обработки образцов, в том числе условия предварительного отжига [71], влияющие на размер зерна. В работе [80], где исследовалась газовая проницаемость ферритно-мартенситной стали Eurofer97 и аустенитной стали 316L(N)-IG, показано, что на снижение проникающего потока влияет шероховатость поверхности, которая определяется процедурой подготовки образца. Таким образом, способ подготовки и индивидуальная история образцов, способ изготовления материала, а также особенности постановки эксперимента влияют на результаты определения параметров диффузии и проницаемости.

На рисунках 8 и 9 приведены коэффициенты проницаемости изотопов водорода в зависимости от температуры для ферритно-мартенситных и аустенитных сталей, соответственно (сплошные линии – коэффициенты проницаемости протия, пунктирные линии – коэффициенты проницаемости дейтерия). Для рассмотренных аустенитных и ферритно-мартенситных сталей коэффициенты проницаемости для протия выше, чем для дейтерия.

Из данных в таблице 2 следует, что в ряде работ отношения предэкспоненциальных множителей $P_0(H)/P_0(D)$ и $D_0(H)/D_0(D)$ отличаются от предсказаний классической теории, поскольку согласно формулам (20) и (21) отношения этих параметров для протия и дейтерия должны составлять 1,41, для дейтерия и трития – 1,22. Также в ряде работ (например, [72]) показано, что энергии активации диффузии и проницаемости не одинаковы для разных изотопов, что не соответствует классической теории, предполагающей независимость энергии активации диффузии от массы изотопа.

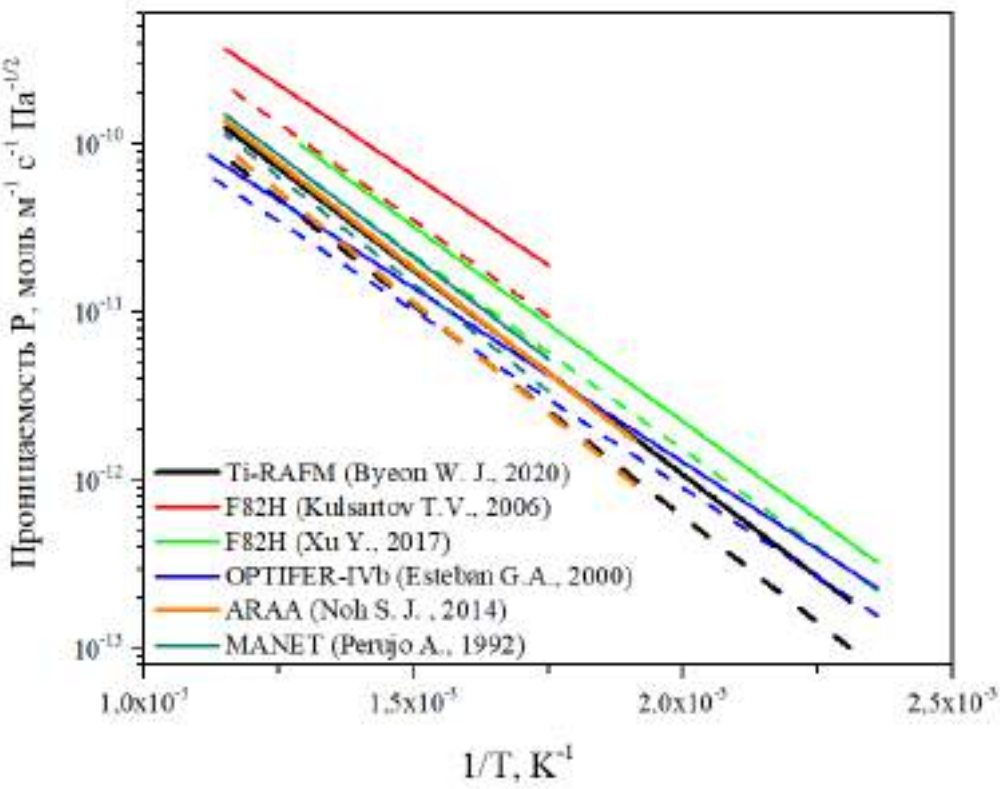


Рисунок 8 – Температурные зависимости коэффициентов проницаемости протия (сплошные линии) и дейтерия (пунктирные линии) для ферритно-мартенситных сталей

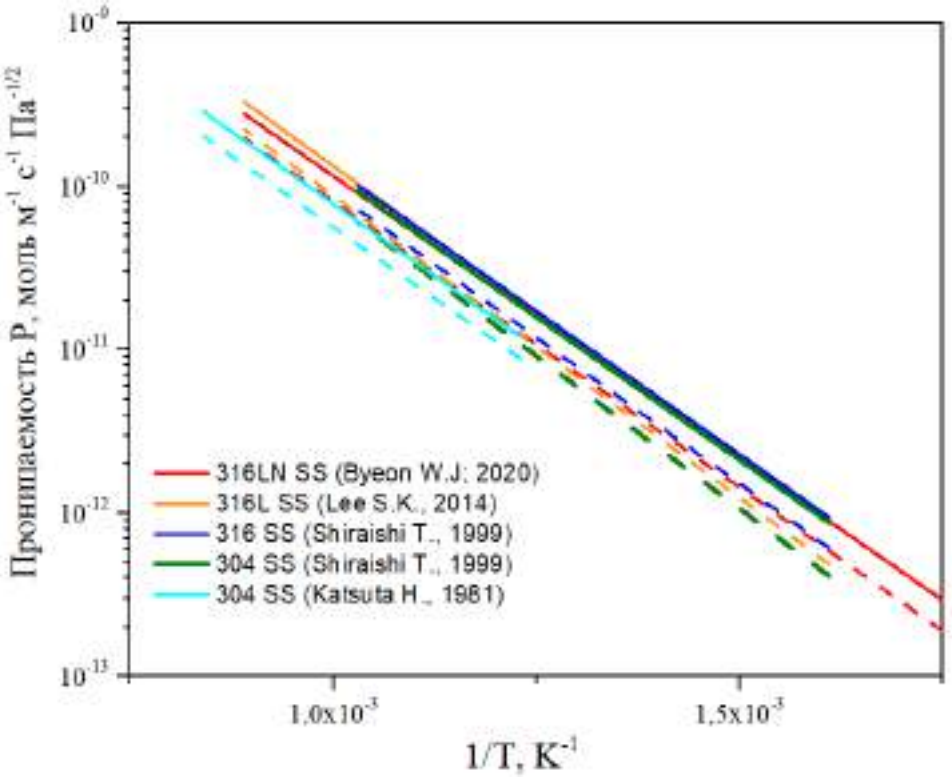


Рисунок 9 – Температурные зависимости коэффициентов проницаемости протия (сплошные линии) и дейтерия (пунктирные линии) для аустенитных сталей

Различие энергий активации диффузии протия и дейтерия определяет температурную зависимость отношения D_H/D_D. Например, для ОЦК-металлов (V, Nb, Ta) энергия активации диффузии протия E_D(H) ниже энергии активации диффузии дейтерия E_D(D) [92]. Аналогичное соотношений энергий активации диффузии было получено в [93] для поликристаллического вольфрама и ферритно-мартенситной стали OPTIFER-IVb. Для ГЦК-металлов Pd, Ni, Cu характерна обратная зависимость: E_D(H) > E_D(D) [92]. В работе [83], где представлены параметры переноса протия и дейтерия в аустенитной стали 316L в интервале температур 600-900 К, с увеличением температуры отношение D_H/D_D возрастает, поскольку энергии активации диффузии дейтерия и протия различны: для дейтерия энергия активации ниже, чем для протия. В работе [76], где представлены коэффициенты диффузии и проницаемости протия и дейтерия в ферритно-мартенситной стали MANET, и в работе [71], где исследовалась диффузия дейтерия и трития в ферритно-мартенситной стали F82H, также наблюдается такой характер зависимости. Различия в соотношении энергий активации диффузии протия и дейтерия наблюдались также для других сплавов, например для бронзы CuCrZr [94], [95].

На рисунках 10 – 12 представлены графики температурных зависимостей отношений коэффициентов диффузии и отношений коэффициентов проницаемости легких и тяжелых изотопов водорода. Выражения температурных зависимостей отношений коэффициентов диффузии D_A/D_B и проницаемости P_A/P_B были рассчитаны из опубликованных в литературных источниках параметров коэффициентов диффузии и проницаемости отдельных изотопов A и B:

$$\frac{D_A}{D_B} = \frac{D_0(A)}{D_0(B)} \exp\left(\frac{E_D(B) - E_D(A)}{RT}\right), \tag{23}$$

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{P_0(A)}{P_0(B)} \exp\left(\frac{P_D(B) - P_D(A)}{RT}\right) \tag{24}$$

В большинстве рассматриваемых работ по исследованию проницаемости изотопов водорода в аустенитных и ферритно-мартенситных сталях рассчитанные энергии активации проницаемости выше для дейтерия, чем для протия, и отношение P_H/P_D снижается с ростом температуры (рисунки 11 и 12).

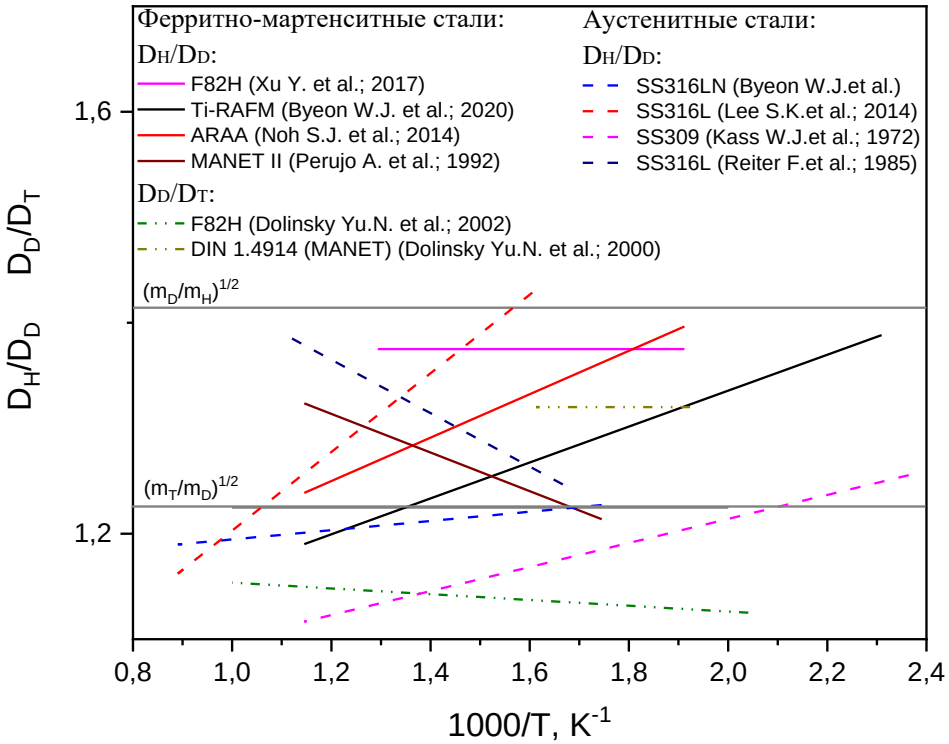


Рисунок 10 – Температурные зависимости отношений коэффициентов диффузии легких и тяжелых изотопов водорода в аустенитных [37], [79], [82], [83], [87] и ферритно-мартенситных сталях [66], [69], [71], [72], [75], [76]

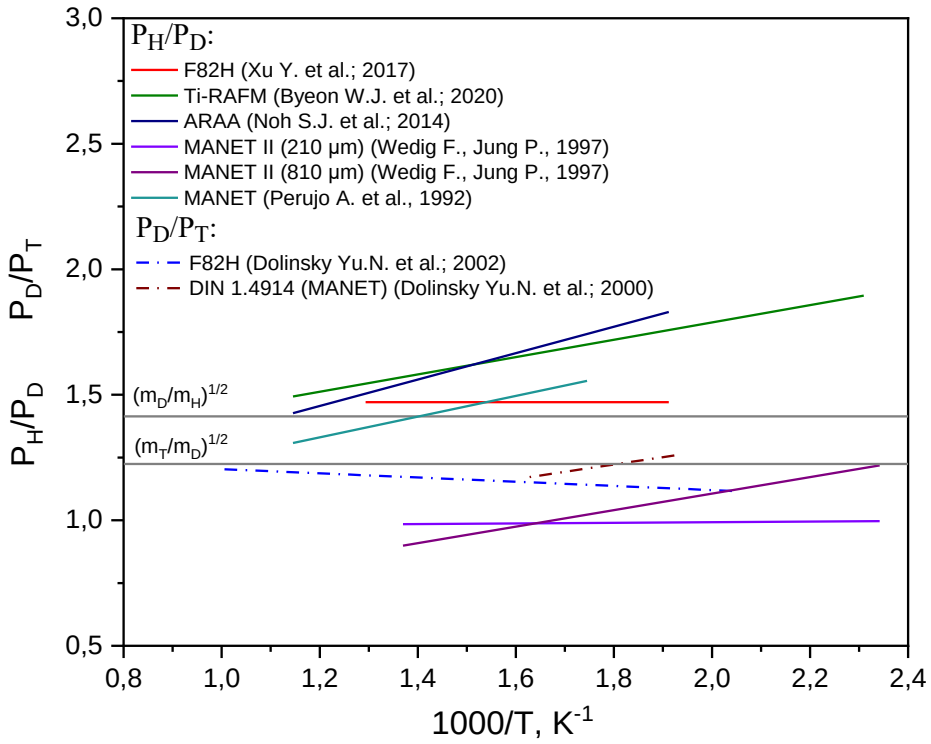


Рисунок 11 – Температурные зависимости отношений коэффициентов проницаемости легких и тяжелых изотопов водорода в ферритно-мартенситных сталях [66], [69], [71], [72], [75], [76], [96]

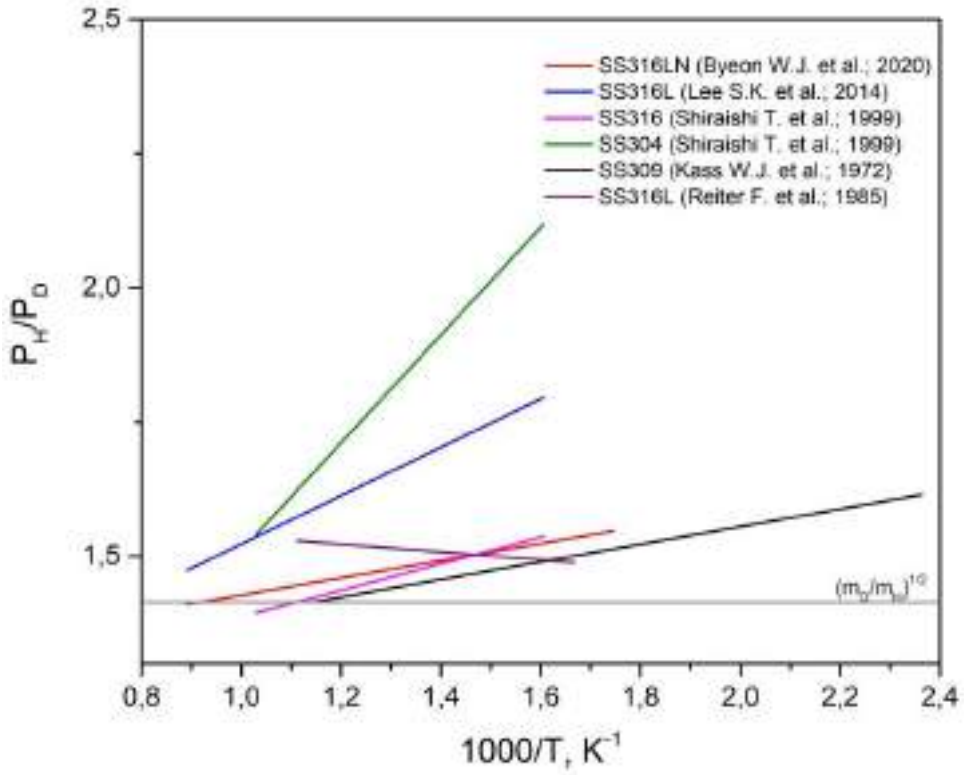


Рисунок 12 – Температурные зависимости отношений коэффициентов проницаемости протия и дейтерия в аустенитных сталях [37], [79], [82], [83], [84], [87]

В работе [79] представлены коэффициенты проницаемости и диффузии протия и дейтерия в аустенитной стали SS310. Полученные отношения предэкспоненциальных множителей коэффициентов проницаемости P_0 и диффузии D_0 составляют 1,14 и 1,61. Однако средние значения отношений коэффициентов диффузии и проницаемости протия и дейтерия в исследуемом интервале температур 472–779 К составляют: $P_H/P_D \approx 1{,}44 \pm 0{,}14$, $D_H/D_D \approx 1{,}38 \pm 0{,}12$, что соответствует классическому значению 1,41. Отношения коэффициентов диффузии и проницаемости P_H/P_D и D_H/D_D, рассчитанные по результатам отдельных измерений в интервале температур 472–779 К, не зависят от температуры. Авторы объясняют отклонение отношений предэкспоненциальных множителей P_0 и D_0 от классического значения тем, что P_0 и D_0 определяются из температурной зависимости и, как следствие, характеризуются высокой чувствительностью к экспериментальным погрешностям.

Поскольку в результатах разных авторов наблюдаются расхождения в полученных параметрах диффузии и проницаемости легких и тяжелых изотопов водорода, необходимо экспериментально исследовать факторы, которые могут влиять на соотношения D_H/D_D и P_H/P_D. Можно заключить, что наиболее надёжным методом определения параметров переноса трития в материале являются эксперименты с тритием. Если это невозможно, перенос результатов, полученных для дейтерия и протия, на тритий позволит сделать не точные предсказания, а лишь оценки ожидаемых параметров.

1.3. Накопление изотопов водорода в материалах ТЯР

Для определения требуемой частоты очистки вакуумной камеры от трития необходимо оценить динамику накопления изотопов водорода в материалах. Кроме того скорость накопления трития в материалах необходимо учитывать с точки зрения выведения трития из полезного оборота в топливном цикле. На установке JET в ходе кампаний ITER-like-Wall по расчетам газового баланса (по разнице между входящими и выходящими потоками) в камере удерживалось порядка 2% от подаваемого топлива [97].

Накопление трития в вакуумной камере будет определяться механизмами, которые зависят от выбора материала камеры. Предполагается, что основным каналом накопления трития в вакуумной камере, облицованной бериллием, является со-осаждение в виде Be-T слоев на удалённых от плазмы поверхностях камеры токамака [98]. Высокий уровень накопления трития в соосажденных слоях в прошлом заставил отказаться от использования в вакуумной камере материалов на основе углерода. Максимально допустимое значение накопления трития в камере реактора ИТЭР с бериллиевой стенкой и вольфрамовым дивертором по оценкам [99] могло быть достигнуто после 1400 – 4600 разрядов длительностью 400 секунд. Несмотря на то, что использование вольфрама вместо углеродных материалов и бериллия в вакуумной камере ИТЭР обеспечивает снижение скорости накопления трития, предельно допустимое значение может быть достигнуто до окончания срока эксплуатации установки [100], [101].

Одним из каналов накопления трития в материалах вакуумной камеры является захват в дефектах кристаллической решётки металлов, в том числе в тех, которые будут формироваться в материалах при облучении термоядерными нейтронами. В реакторах поколения ДЕМО ожидаются значительно более высокие дозы повреждений при нейтронном облучении по сравнению с ИТЭР из-за увеличения времени работы установки и потока нейтронов. В реакторе ИТЭР за весь период работы для вольфрама ожидаются дозы повреждений по разным данным не более 1 сна (0,25 сна [102], 0,54 сна [103], 0,7 сна [104]). В тоже время в проектах ДЕМО максимальная доза повреждений для вольфрама составит 1,9 сна в год [103]. Экспериментально оценить захват водорода в дефектах, формирующихся при воздействии нейтронов термоядерного спектра, в настоящее время невозможно из-за отсутствия источника таких нейтронов достаточной мощности. Для оценки накопления трития нейтронное повреждение материалов в ТЯР имитируется путем облучения нейтронами в реакторах деления (например, [105]), а также путем облучения высокоэнергетичными ионами, электронами или протонами. Однако необходимо учитывать, что облучение разными типами частиц характеризуется разной глубиной повреждения и разной скоростью наработки дефектов. Глубина повреждений при ионном облучении составляет всего несколько микрометров, при нейтронном облучении – ~200 мкм [104]. Скорость наработки дефектов при нейтронном и ионном облучении составляет

10^{-7}–10^{-8} сна/с и 10^{-3}–10^{-4} сна/с, соответственно [104]. Захват водорода в материале будет зависеть от дозы повреждения, а также от типа облучения при имитации повреждений. В работе [104] показано, что в образцах вольфрама, облученных нейтронами до дозы 0,025 сна, накопление дейтерия соответствует накоплению в образцах, облученных ионами Fe^{2+} и W^{2+} до дозы 3 сна.

Как уже было сказано, использование вольфрамовой облицовки в камере токамака потребует покрытия стенки материалом с низким зарядовым числом, например литием или бором. В проекте ИТЭР в настоящее время предпочтение отдается боронизации первой стенки. По сравнению с объемом данных для бериллия количество данных по накоплению водорода в соединениях бора существенно меньше, несмотря на широкое применение боронизации стенок в термоядерных установках. На основании обзора лабораторных исследований накопления водорода [30], можно ожидать, что в соосажденных пленках бора содержание водорода выше, чем для бериллия, но ниже, чем для углеродных соосажденных слоев (Рисунок 13). Для оценок накопления трития в проекте ИТЭР принимается соотношение [H/D/T]/B = 0,5 [30].

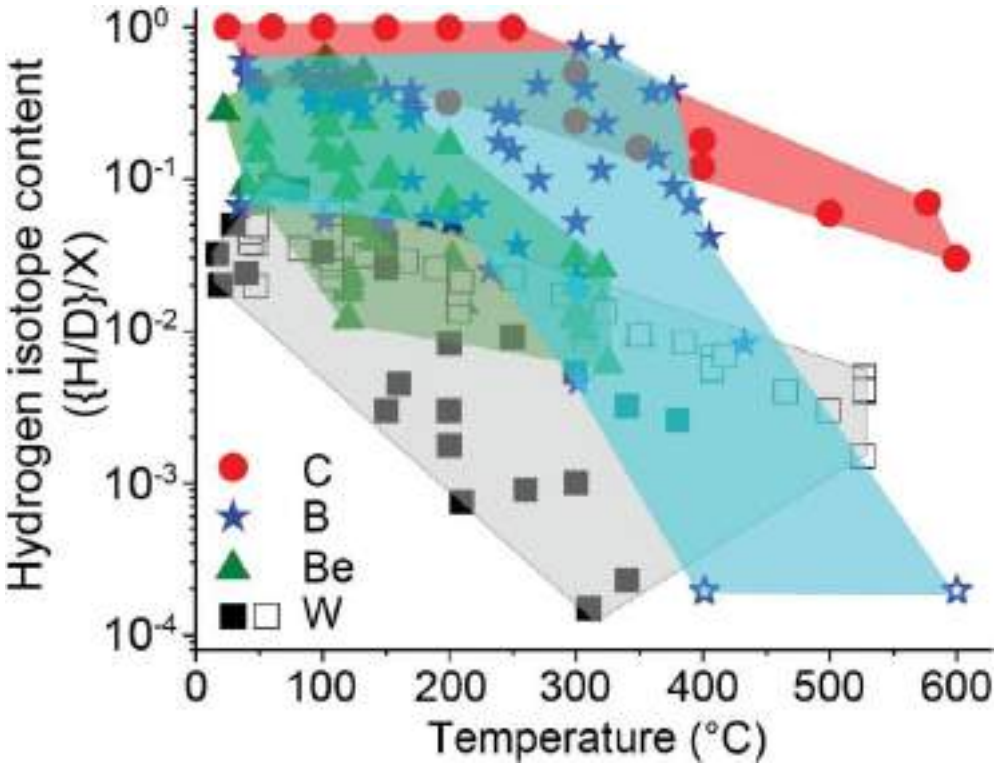


Рисунок 13 – Сравнение накопления изотопов водорода в соосажденных слоях бора, вольфрама, бериллия и углеродных соосажденных слоях [30]

Поскольку малоактивируемые ферритно-мартенситные стали рассматриваются в качестве приоритетного конструкционного материала термоядерных реакторов, многочисленные работы направлены на исследование накопления и переноса изотопов водорода в этих сталях. Отдельное

внимание уделяется влиянию дефектов структуры и воздействия гелия на захват водорода в сталях. Актуальность исследования данного вопроса связана не только с ограничениями на накопление трития в вакуумной камере, но также с задачей извлечения трития из тритийвоспроизводящего бланкета, в конструкции которого в проектах ДЕМО предлагается использовать ферритно-мартенситные стали [106].

Профили распределения дейтерия по глубине, полученные в работах Алимова В.Х. и соавторов [107], [108], показывают, что повреждение тяжелыми ионами малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей приводит к увеличению концентрации дейтерия в приповерхностной области по сравнению с неповрежденными образцами. В [107] исследовалось влияние облучения ионами железа (энергия ионов 6,4 МэВ, температура облучения 523 К) на захват дейтерия в низкоактируемой ферритно-мартенситной стали F82H. Максимальная концентрация дейтерия в поврежденной области слабо меняется с увеличением дозы повреждения: увеличивается в 2,4 раза при увеличении от 0,02 до 0,1 сна при температуре насыщения 373 К. При увеличении дозы повреждения от 0,5 сна до 12,5 сна концентрация дейтерия не менялась. При этом концентрация дейтерия в поврежденной зоне зависела от температуры, при которой насыщались образцы в газе: с увеличением температуры насыщения концентрация дейтерия снижалась. Авторы связывают это с тем, что ловушки с низкой энергией связи, формирующиеся при указанных условиях облучения ионами железа, не активны при более высокой температуре. Снижение захвата дейтерия с увеличением температуры при выдержке в газе наблюдалось также для сталей F82H и Eurofer97, предварительно облученных ионами вольфрама (20МэВ, 300 К, 0,54 сна) [107]. Снижение накопления дейтерия в поврежденном слое с ростом температуры при насыщении из плазмы наблюдалось в [108], где исследовались стали F82H и Eurofer97, облученные ионами вольфрама до уровня повреждений 0,54 сна.

Снижение захвата водорода в зоне повреждений может быть связано с отжигом дефектов при повышенных температурах. В работе [109] исследовался захват дейтерия в образцах Eurofer, предварительно поврежденных при 290 К ионами вольфрама с энергией 20 МэВ. Поврежденные образцы облучались D-плазмой при температуре 370 К. Чтобы определить температуру начала отжига дефектов, анализ содержания дейтерия проводился последовательно двумя методами – методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) и методом ядерных реакций (МЯР). Поврежденный образец облучался D-плазмой, после чего проводился ТДС-анализ образца. Линейный нагрев образца при ТДС-анализе осуществляли до выбранной температуры, при которой образец затем выдерживался в течение нескольких часов до тех пор, пока сигнал дейтерия не достигнет фоновых значений. После проведения ТДС-анализа образец повторно насыщался дейтерием, далее с помощью МЯР анализировались профили распределения дейтерия

по толщине образца. Результаты анализа показали, что отжиг ионно-индуцированных дефектов начинается уже при 420 К.

Воздействие высокоэнергетичных нейтронов на первую стенку будет приводить не только к формированию дефектов структуры, но также и к накоплению в материалах газообразных продуктов ядерных реакций, в том числе гелия. Для европейского проекта ДЕМО ожидается, что в конструкционных материалах первой стенки скорость наработки повреждений может составить 10-14 сна в год, а средняя скорость накопления гелия в конструкционных материалах первой стенки – 10 appm/сна [110].

Результаты ряда работ показывают, что примесь гелия в D-плазме приводит к снижению захвата дейтерия в малоактивируемых ферритно-мартенситных сталях [111], [112], [113], [114]. Снижение захвата дейтерия в МФМС при добавлении примеси гелия в D-плазму наблюдалось в [113]. Образцы сталей в [113] облучали дейтериевой плазмой с энергией 100 эВ при температуре 373 К до интегральной дозы 10^{25} D/м^2. Содержание примеси гелия в плазме составляло 5 и 10 масс.%. Накопление дейтерия в образцах исследовали методом термодесорбционной спектроскопии. В работе показано, что с увеличением содержания примеси гелия в D-плазме снижается захват дейтерия в сталях. Для стали ЭК-181 добавка 5 % гелия в плазму приводит к уменьшению захвата дейтерия примерно в 2 раза. Влияние примеси гелия в плазме на захват дейтерия авторы связывают с образованием в приповерхностной области пузырьков, наполненных гелием, препятствующих проникновению дейтерия.

В [112] исследовался захват дейтерия в стали Eurofer97 при облучении дейтериевой плазмой, в том числе с примесью гелия (5 % и 10 %). Температура образцов при облучении составляла 450 К, потоки и энергия ионов – 4-6 × 10^{21} $D^+ \cdot м^{-2} с^{-1}$ и 40 эВ/D^+, соответственно. Интегральное накопление дейтерия в стали снижалось незначительно при добавлении гелия. По результатам ТДС-анализа интегральный выход дейтерия в составе D_2 и HD после облучения дейтериевой плазмой составил $7{,}01 \cdot 10^{19}$ ат./м^2, при содержании примеси гелия 5 % – $5{,}74 \cdot 10^{19}$ ат./м^2, при содержании примеси 10% - $6 \cdot 10^{19}$ ат./м^2. При этом увеличение концентрации Не до 10% привело к тому, что практически весь дейтерий десорбировался в составе молекул HD.

Снижение накопления дейтерия в малоактивируемой ферритно-мартенситной стали F82H при облучении D-He плазмой наблюдалось в [114]. Образцы облучались дейтериевой плазмой с примесью гелия 0,5 % при температуре в диапазоне 500-818 К. Доза облучения составляла 1×10^{24} $D \cdot м^{-2}$. Накопление дейтерия и гелия исследовалось методом термодесорбции. Показано, что термодесорбционные спектры гелия имеют многопиковую структуру, которая может соответствовать различным конфигурациям ловушек Не.

В [111] показано, что накопление дейтерия в стали Eurofer97 после облучения дейтериевой плазмой с примесью гелия (10%) ниже в сравнении с накоплением после облучения

чистой D-плазмой. Экспериментальные образцы облучали низкоэнергетичной плазмой (70 эВ и 200 эВ) при температуре 600 K до дозы 10^{25} D/м^2. Согласно результатам анализа МЯР после облучения D-He-плазмой наблюдается более высокая концентрация дейтерия в приповерхностном слое по сравнению с облучением чистой D-плазмой, что объясняется захватом дейтерия вокруг гелиевых кластеров. В то же время по результатам ТДС-анализа добавка примеси гелия снизила интегральный выход дейтерия из образцов Eurofer (в ~1.5-3 раза в зависимости от энергии ионов). На термодесорбционных спектрах образцов после облучения D-He-плазмой наблюдали снижение выхода дейтерия в высокотемпературной области и увеличение выхода в низкотемпературной области в сравнении с образцами, облученными D-плазмой без примеси гелия. Авторы указывают на то, что десорбция дейтерия при низкой температуре может быть связана с захватом в низкоэнергетических ловушках, которыми могут являться кластеры гелия, расположенные вблизи поверхности. Согласно результатам ТДС-анализа, несмотря на низкое содержание ионов гелия в плазме (~10%), накопление гелия в стали Eurofer на порядок выше накопления дейтерия. Также как и в [114], термодесорбционный спектр имеет многопиковую структуру.

Ряд работ посвящен исследованию влияния предварительного облучения высокоэнергетичными ионами гелия на захват изотопов водорода. Показано, что предварительное облучение гелием приводит к увеличению накопления дейтерия [110], [115], [116]. В работе [110] исследовался отжиг дефектов структуры в стали Eurofer97 после последовательного облучения ионами вольфрама и гелия с энергиями 20 МэВ и 0,5 МэВ, соответственно. Показано, что облучение ионами гелия привело к пятикратному увеличению захвата дейтерия по сравнению с облучением только ионами вольфрама. Дефекты, сформировавшиеся при облучении гелием, сохраняются при температурах до 720 K.

1.4. Детритизация материалов

Чтобы в процессе эксплуатации накопление трития в вакуумной камере не превышало установленного предела, необходимо периодически проводить очистку камеры. Процедура детритизации вакуумной камеры не должна ухудшать свойства материалов внутрикамерных компонентов или приводить к последующему ухудшению вакуумных условий в камере. Этим требованиям отвечает детритизация методом термической десорбции, то есть прогрев стенок при повышенных температурах. Термодесорбционный метод детритизации основан на активации диффузии трития из объема материала к поверхности путем нагрева. Диффундирующий по междоузлиям кристаллической решетки тритий достигает поверхности, где рекомбинирует с другими атомами в молекулы. Далее тритий может быть удален путем вакуумной откачки или

продувки газом. Затем газ может быть направлен в системы топливного цикла для разделения и повторного применения.

В проекте ИТЭР, несмотря на смену облицовочного материала первой стенки с бериллия на вольфрам, прогрев дивертора и первой стенки остается одним из базовых методов детритизации. До перехода на полностью вольфрамовую облицовку предлагался прогрев первой стенки при 240 °C и дивертора при 350 °C соответственно [117], [118]. Выбор более высокой температуры для прогрева дивертора был связан с ожиданием более высокого накопления трития в этой области за счет осаждения бериллиевой пыли [117]. В качестве теплоносителя для нагрева панелей первой стенки предполагалось использовать воду, для дивертора – газ [117], [118]. Эксперименты с образцами из камеры JET (ITER-Like Wall) показали, что для выбранных в проекте ИТЭР условий прогрева эффективность извлечения дейтерия из вольфрамового дивертора низкая и составляет только около 40% [119]. Нагрев до более высоких температур привёл бы к ускоренному выходу трития, однако ограничения на максимальную температуру накладывает использование CuCrZr в качестве материала трубопроводов в системе охлаждения дивертора [118]. Кроме того, чтобы нагреть дивертор до 623 К и затем охладить, может потребоваться длительное время (без учета времени выдержки при указанной температуре нагрев и охлаждение могут занять около 100 часов [118]).

На сегодняшний день прогрев основной камеры и дивертора предлагается проводить при одинаковой температуре 240 °C [30]. Аргументы для такого решения приведены в обзоре [30]. Согласно работе [30], даже при прогреве до 350 °C водород плохо уходит из толстых со-осаждённых слоёв бора. Поскольку организовать прогрев до 240 °C технически проще, прогрев планируется проводить при этой температуре.

Помимо нагрева материала в условиях откачки или продувки инертным газом перспективным методом детритизации является метод изотопного обмена (или изотопного замещения). Этот метод основан на воздействии легких изотопов водорода в виде газа, плазмы или ионов на детритизируемый материал. В токамаке ИТЭР изотопный обмен наряду с прогревом стенок является базовым методом детритизации вакуумной камеры. Метод изотопного обмена применительно к детритизации камеры ТЯР основан на замещении в материале трития дейтерием. В ИТЭР детритизация методом изотопного обмена будет проводиться в условиях плазменных разрядов, в том числе путем ионно-циклотронного кондиционирования первой стенки (ion cyclotron wall conditioning - ICWC) [30]. Технологии детритизации, выбранные для проекта ИТЭР, были протестированы на установке JET с бериллием и вольфрамом в качестве обращенных к плазме материалов [120].

Задача извлечения трития также актуальна в рамках замены компонентов реактора и/или подготовки их к окончательной утилизации, поскольку допустимое содержание и дегазация

трития из твердых отходов регламентированы [117]. При этом потребуется извлекать тритий из материалов не только вакуумной камеры, но также и из материалов систем топливного цикла, обеспечивающих переработку D-T топлива. В ИТЭР подготовка радиоактивных отходов для дальнейшей транспортировки и захоронения будет осуществляться в специальной «горячей камере» (Hot Cell Facility). В этом комплексе будет проводиться удаление трития из тритийсодержащих элементов перед утилизацией, что позволит снизить класс активности отходов и повторно использовать извлеченный тритий [117], [121]. К твердым отходам, направляемым на переработку, относится также радиоактивная пыль, образующаяся в результате распыления материалов вакуумной камеры. Из объема вакуумной камеры пыль будет собираться с помощью устройств дистанционного управления и далее в металлических контейнерах направляться в «горячую камеру» на детритизацию [117]. Для удаления трития из твердых отходов перед утилизацией рассматривался отжиг при температуре 800-1000 °C в потоке аргона с допустимым содержанием водорода не более 4% [117].

1.5. Изотопный обмен водорода как метод детритизации материалов ТЯР

Как было отмечено ранее, количество экспериментальных исследований с тритием ограничено из-за высокой стоимости трития и сложностей работы с радиоактивным веществом. В связи с этим большинство опубликованных работ по тематике изотопного обмена в перспективных материалах термоядерной энергетики проводилось с легкими изотопами – протием и дейтерием. По результатам, полученным для системы H – D, может быть сделана оценка эффективности изотопного обмена как метода детритизации материалов камеры ТЯР. Процессы изотопного замещения в металлах и сплавах исследуются как при выдержке в газообразной атмосфере водорода [122], [123], [124], [125], [126], так и при плазменном или ионном облучении [101], [127], [128], [129].

Значительная доля работ, посвященных исследованию изотопного обмена в материалах ТЯР, направлена на изучение извлечения тяжелых изотопов водорода из вольфрама [101], [122-125], [127], [128], [130], [131]. В работе [122] сравнивалась эффективность извлечения трития из образцов поликристаллического вольфрама, часть из которых была предварительно облучена ионами гелия, при нагреве в вакууме и нагреве в газообразном дейтерии. Методика эксперимента включала выдержку насыщенных тритием образцов в вакууме и в газообразном дейтерии при температурах 373 К и 473 К в течение 3 ч, при 573 К – в течение 1 ч. Далее содержание трития в образцах исследовали с помощью метода радиолюминографии. Глубина анализируемого слоя методом радиолюминографии для образцов вольфрама составляет не более ~300 нм. Результаты радиолюминографического анализа всех образцов (облученных и необлученных ионами гелия) после выдержки в вакууме и выдержки в газообразном дейтерии показали снижение остаточного

содержания трития в вольфраме во всём исследуемом диапазоне температур 373 – 573 К [122]. Рост температуры и увеличение времени отжига позволили авторам снизить остаточное содержание трития в образцах как путем нагрева в вакууме, так и путем нагрева в газообразном дейтерии. При этом отжиг в газообразном дейтерии является более эффективным для удаления трития. Для необлученного образца и образца, облученного до дозы 1×10^{16} He/см^2, отжиг в атмосфере дейтерия при 573 К в течение 1 часа позволяет снизить содержание трития на ~60 % от начального содержания, а отжиг в вакууме снижает содержание трития до той же величины за ~ 5-6 ч.

Степень извлечения трития (дейтерия) при воздействии замещающего изотопа на исследуемый материал зависит от температуры образца. В работе [125] показано влияние температуры отжига поликристаллического вольфрама на эффективность извлечения дейтерия при выдержке в атмосфере газообразного водорода и в вакууме. В [125] использовались образцы поликристаллического вольфрама (Plansee AG, Австрия) размером 10×10×1 мм^3. Образцы облучались при комнатной температуре на ускорителе ионами D_2^+ с энергией 60 кэВ (доза облучения $5{,}8\times10^{20}$ D/м^2, поток облучения 3×10^{17} D/(м^2·с)). После насыщения дейтерием образцы отжигались в вакууме и в атмосфере водорода H_2 (давление 1 атм) при нескольких температурах и при разной длительности. На основании данных спектроскопии ядер отдачи ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) показано, что увеличение температуры при прогреве как в вакууме, так и в газообразном H_2 позволяет снизить содержание дейтерия в образцах. После отжига в атмосфере водорода в течение 2 часов при 473 К количество дейтерия, оставшееся в образце, составило 10 % от начального содержания. Прогрев образцов в атмосфере водорода при 523 К в течение 24 часов позволил снизить содержание дейтерия в образце практически до нуля.

В работе [101] образцы вольфрама (Plansee, Австрия), облучённые низкотемпературной дейтериевой плазмой до дозы 10^{24} D/м^2, облучались ионами протия (200 эВ/H) при температурах 320 К и 450 К. В [101] показано, что с увеличением дозы при облучении ионами протия наблюдается снижение содержания дейтерия в образцах. При облучении ионами протия при температуре 450 К до дозы $2\cdot10^{20}$ H/м^2 было извлечено около 30% дейтерия от начального содержания, при облучении до дозы при $1\cdot10^{21}$ H/м^2 – около 45 %. При облучении до максимальной дозы $7{,}5\cdot10^{23}$ H/м^2 при температурах 320 К и 450 К было извлечено порядка 60 – 80 % от начального накопления дейтерия в образцах.

В [124] исследовали удаление дейтерия из W-D соосаждённых слоёв толщиной 100 и 500 нм, полученных на молибденовой подложке путём распыления вольфрамовой мишени Ar-D – плазмой. Соосажденные слои толщиной 100 нм были получены при отношении Ar:D_2 равном 3:1 и общем давлении 3,7 Па, толщиной 500 нм – при отношении Ar:D_2 равном 1:1 и общем давлении 5,8 Па. Для удаления дейтерия образцы выдерживали в газообразном протии при

давлении $8 \cdot 10^4$ Па в течение 18 ч. Часть образцов с толщиной W-D слоя 100 нм выдерживалась при температурах 295, 373, 473 К в течение 18 часов в условиях вакуума. Содержание изотопов водорода в образцах определялось с помощью метода термодесорбции. Для определения исходного содержания дейтерия термодесорбционный анализ образцов проводился через 1 час после осаждения. Около 75% дейтерия от исходного содержания было удалено из образцов с толщиной слоя 100 нм путем выдержки в газообразном водороде при комнатной температуре, в то время как после выдержки в вакууме при той же температуре не наблюдалось заметного снижения содержания дейтерия. Было показано, что с увеличением температуры возрастает эффективность удаления дейтерия из соосажденных вольфрамовых слоев. Путем выдержки в атмосфере водорода при температуре 473 К было удалено более 99 % от начального содержания дейтерия.

В работе [132] представлены результаты исследования удаления дейтерия путем облучения вольфрама (A.L.M.T. Corp., Япония) протиевой плазмой и протиевой плазмой с примесью гелия. Образцы последовательно облучались дейтериевой, затем протиевой или гелий-протиевой плазмой при двух температурах – 403 К и 533 К. Величина потока и доза облучения при 403 К составляли $1{,}8 \cdot 10^{20}$ ион/м^2·с и $3{,}3 \cdot 10^{24}$ D(H)/м^2, при 533 К – $4{,}8 \cdot 10^{20}$ ион/м^2·с и $4{,}1 \cdot 10^{24}$ D(H)/м^2. Содержание гелия в газовой смеси с протием составляло 10 %. Анализ образцов на содержание дейтерия проводился методом ядерных реакций (МЯР). По результатам анализа МЯР облучение H-плазмой при 403 К приводит к снижению содержания дейтерия преимущественно в приповерхностном слое толщиной до 3 мкм. При температуре 403 К примесь гелия в плазме не оказывает значительного влияния на эффективность удаления дейтерия. Повышение температуры до 533 К при облучении H-плазмой обеспечивает снижение содержания дейтерия на всей анализируемой глубине ~8 мкм. При этом при температуре 533 К концентрация дейтерия в образцах изменяется по-разному в зависимости от того, облучались образцы протиевой плазмой или протиевой плазмой с примесью гелия. Было показано, что при данной температуре присутствие гелия в H-плазме заметно снижает эффективность удаления дейтерия. Содержание D в образце при облучении H-плазмой при 403 К снизилось на 60 %, при 533 К – 75 %. После облучение H-плазмой с примесью гелия при температурах 403 К и 533 К содержание дейтерия снизилось на ~ 53% и ~15%, соответственно. Таким образом, присутствие ионов He существенно влияет на эффективность изотопного замещения дейтерия в вольфраме при облучении H-плазмой при 533 К. Авторы полагают, что влияние гелия в плазме может быть связано с формированием пористой поверхности и, как следствие, увеличением потока реэмиссии протия и снижением содержания протия в материале.

Результаты исследования изотопного обмена в вольфраме при облучении плазмой и ионами представлены в [127]. Интегральное содержание изотопов водорода в образцах

определялось с помощью термодесорбционной спектроскопии, профили распределения дейтерия в образцах исследовали методом ядерных реакций (D (^{3}He, p) ^{4}He). Образцы вольфрама ITER-grade (ALMT Corp., Япония) с размером 12x15x 0,8 мм^3 последовательно облучались дейтериевой (более 80 % D_2^+, менее 20 % D^+) и протиевой плазмой, 76 эВ/ D_2^+(H_2^+) или 38 эВ/D(H). Величина потока и дозы облучения составили 10^{22} D(H) м$^{-2}$ с$^{-1}$ и 10^{26} D(H) м$^{-2}$, соответственно. На основании результатов термодесорбционной спектроскопии после облучения протиевой плазмой содержание дейтерия в образцах снизилось на 75–90 % от исходного содержания. Для исследования изотопного обмена при ионном облучении в работе [133] использовались образцы поликристаллического вольфрама (Plansee, Austria). Образцы облучались ионами с энергией 200 эВ до дозы $1\cdot10^{24}$ D(H) м$^{-2}$. Величина потока при облучении составляла $4\cdot10^{19}$ D(H) м$^{-2}$ с$^{-1}$. После облучения при температурах близких к комнатной (320-335 К) содержание дейтерия снизилось в приповерхностном слое толщиной ~1-2 мкм. Профили для образцов, облученных при 430-490 К, характеризуются равномерным распределением дейтерия, при этом снижение концентрации дейтерия после воздействия протия более чем на порядок наблюдается на глубине не менее 6 мкм.

Эффективность изотопного обмена как метода снижения содержания дейтерия в образцах при облучении водородной плазмой продемонстрирована в работе [126]. Содержание дейтерия в образцах вольфрама определялось in-situ с помощью МЯР (D (^{3}He, p) α). Образцы рекристаллизованного вольфрама толщиной 0,3 мм облучались дейтериевой плазмой при температурах 450 К (поток D ~$1{,}3\cdot10^{21}$ м$^{-2}$с$^{-1}$, E=20 эВ) и 350 К (поток D ~$2{,}0\cdot10^{21}$ м$^{-2}$с$^{-1}$, E=38 эВ). После прекращения облучения in-situ отслеживалось изменение содержания дейтерия в образцах при фиксированных температурах (450 К и 350 К). При температуре 450 К содержание дейтерия после прекращения облучения в течение 10 минут снизилось на 53 %, в то время как при 350 К – только на 6 %. Далее образцы облучались протиевой плазмой при тех же температурах образца – 450 К (поток H ~$2{,}5\cdot10^{21}$ м$^{-2}$с$^{-1}$, энергия 25 эВ) и 350 К (поток H ~$3{,}4\cdot10^{21}$ м$^{-2}$с$^{-1}$, энергия 20 эВ). Облучение протиевой плазмой при обеих температурах менее чем за час позволило снизить содержание дейтерия в образцах практически до нуля.

Значительно меньше работ, представленных в литературе, посвящено изотопному обмену водорода в материалах, рассматриваемых в качестве конструкционных для термоядерных установок. В работе [121] представлено сравнение эффективности удаления трития из сплава INCONEL, стали 316L, бериллия, меди, алюминиевой бронзы. Насыщенные тритием образцы подвергались термодесорбции в потоке воздуха, плавлению, нагреву пламенем, воздействию газообразного водорода. Показано, что прогрев при температуре 570 К в течение 5 часов как в газообразном водороде (при давлении 0,05 МПа), так и в потоке воздуха при атмосферном давлении одинаково снижает содержание трития. Из нержавеющей стали 316L при указанных

условиях было удалено 78% и 75% трития при прогреве в водороде и при прогреве в атмосфере воздуха, соответственно. В [121] показано, что с увеличением температуры при воздействии газообразного водорода эффективность извлечения трития из всех исследуемых образцов возрастает. Увеличение температуры до 770 К при выдержке в водороде позволило удалить из стали 316L 86% от начального содержания трития. Наиболее эффективным методом для удаления трития оказалось плавление, при этом плавление в атмосфере водорода характеризуется более высокой эффективностью по сравнению с плавлением в вакууме или в атмосфере аргона. Содержание трития в стали 316L снизилось более чем в 38700 раз после плавления в водороде. Плавление в вакууме и в аргоне снизили содержание трития в данном материале в 130 и 24600 раз, соответственно.

В [134] проводилось сравнение эффективности извлечения дейтерия из образцов китайских малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей CLAM и CLF-1 при прогреве в вакууме и в газообразном водороде. Образцы насыщали в газообразном дейтерии при давлении 0,5 МПа и температуре 773 К в течение 5 часов. Результаты термодесорбционного анализа показали, что образцы сталей CLF-1 и CLAM захватывали близкие количества дейтерия. С целью удаления дейтерия прогрев образцов осуществляли в течение 2 ч при нескольких температурах в диапазоне 373 – 673 К в вакууме, а также в водороде при давлении 0,1 МПа. После выдержки в газообразном водороде (так же как и после отжига в вакууме) содержание дейтерия в образцах существенно снизилось, причем из образцов стали CLAM дейтерий удалялся более эффективно. После прогрева образцов стали CLAM при 373 К в вакууме и в атмосфере водорода было удалено 92% и 93,4% дейтерия соответственно, в то время как из стали CLF-1 – только 78% и 62% дейтерия соответственно. Авторы [134] предполагают, что более эффективное удаление дейтерия из образцов стали CLAM может быть связано с различиями микроструктуры двух материалов. Во всем диапазоне температур как для стали CLAM, так и для стали CLF-1 воздействие водорода в виде газа не привело к заметному увеличению выхода по сравнению с прогревом в вакууме.

Результаты работ [123], [130] показывают, что изотопный обмен происходит как при замещении более тяжелых изотопов в материале более легкими, так и при замещении легких тяжелыми. Данный эффект наблюдается как для вольфрама, так и для нержавеющей стали [123], [130], [135]. В [123] исследовалось извлечение дейтерия из вольфрама при выдержке в газообразном тритии. Содержание трития в образце, изначально насыщенном дейтерием, после выдержки в газообразном тритии сопоставимо с количеством трития в образце, насыщенном только тритием. В [130] исследовался обратный изотопный обмен в образцах, предварительно облученных ионами аргона Ar^+ с энергией 400 кэВ до дозы $1 \cdot 10^{18}$ Ar $м^{-2}$. Выдержка этих образцов при температуре 573 К в атмосфере дейтерия позволила эффективно удалить протий из вольфрама, остаточное содержание протия составило 3% от начального содержания. Отжиг в

вакууме при этой же температуре оказался менее эффективен, остаточное содержание протия в облученных образцах составило 14%. Сравнительно низкую эффективность изотопного обмена при температурах 523 К и ниже авторы связывают со снижением проникающего в объем материала потока изотопов из газовой фазы. В работе [135], где исследовалось изотопное замещение при ионном облучении в нержавеющей стали 316 при температуре 150 К, показано, что изотопное замещение дейтерия протием и протия дейтерием одинаково эффективны.

Наблюдаемый во многих работах эффект воздействия легких изотопов на извлечение тяжелых связывается авторами (например, [122], [123], [130]) с процессами захвата водорода в ловушки. Дефекты кристаллической решетки в материале (вакансии, дислокации и т.д.) являются ловушками для захвата водорода, характеризующимися различными энергиями связи в зависимости от их типа. Извлечение водорода из ловушки является термически активируемым процессом. Чтобы покинуть ловушку атом водорода должен преодолеть энергетический барьер, величина которого равна сумме энергии связи с ловушкой и энергии активации диффузии. Захваченный в дефектах водород может быть удален путем нагрева материала. Покинувший ловушку атом водорода диффундирует по объему, пока не десорбируется с поверхности. Результаты экспериментов и компьютерного моделирования показывают, что вакансии в кристаллической решетке могут захватывать более одного атома водорода [136], [137], при этом с увеличением числа захваченных атомов снижается энергия связи атома с вакансией [137]. Выдержка образцов в газе или воздействие замещающего изотопа в виде ионов обеспечивает увеличение содержания атомов водорода в материале. Так как с увеличением количества атомов в вакансии средняя энергия связи атомов изотопа водорода в вакансии уменьшается, то присутствие в ловушке дополнительных атомов изотопов водорода упрощает извлечение трития из неё. Также выдержка образца в газообразном протии (или дейтерии) по сравнению с выдержкой в вакууме обеспечивает более высокую плотность атомов водорода на поверхности, тем самым повышая вероятность рекомбинации с последующей десорбцией.

На рисунке 14 суммированы результаты рассмотренных работ, в которых сравнивалась эффективность удаления дейтерия или трития методами термодесорбции и воздействия замещающего изотопа (в виде газа или ионов). На рисунке 14 закрашенные символы соответствуют степени извлечения методом изотопного обмена, незакрашенные символы – степени извлечения методом термодесорбции. Описание материалов и условий проведения процессов представлены в таблице 3. Также в таблице 3 указаны методы анализа содержания изотопов водорода, применяемые в рассмотренных работах.

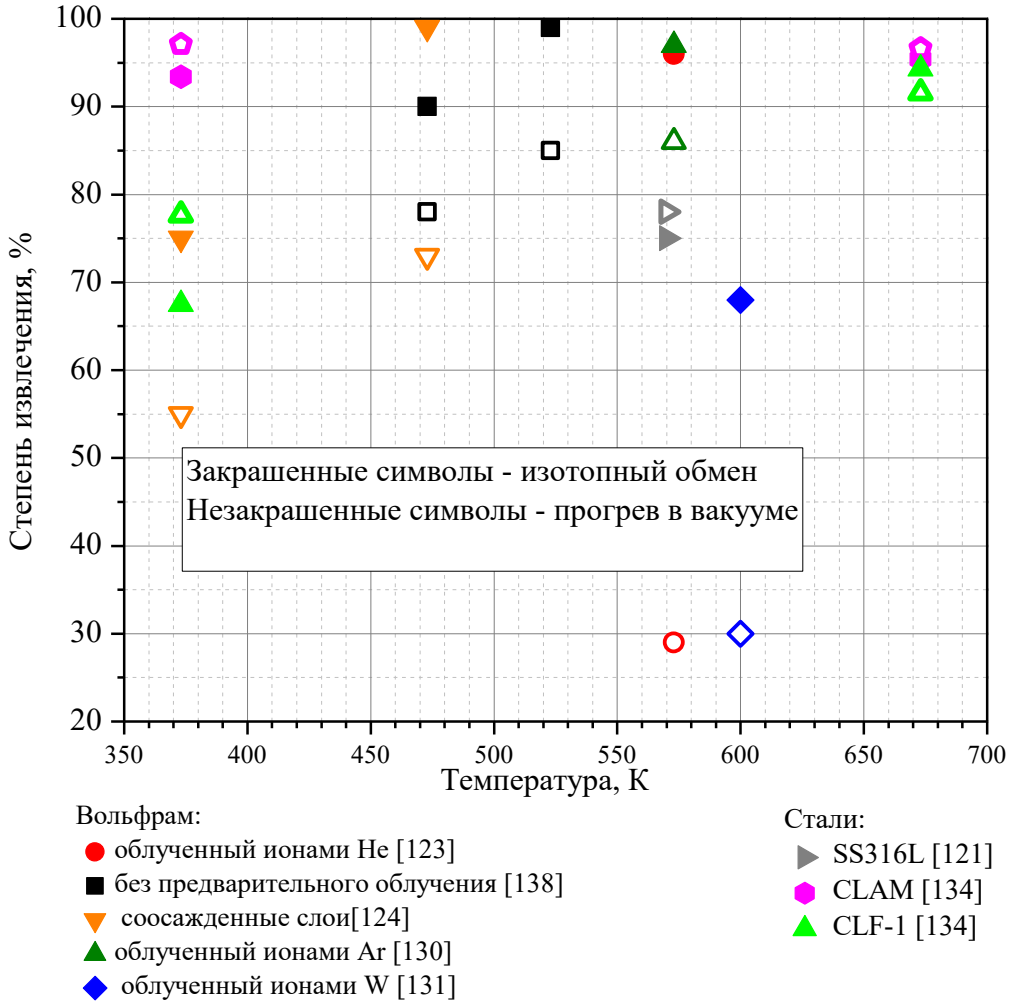


Рисунок 14 – Степень извлечения дейтерия из вольфрама и сталей методами термодесорбции (закрашенные символы) и изотопного обмена (незакрашенные символы)

Из обзора литературы следует, что значительная доля работ, посвященных исследованию эффективности изотопного обмена как перспективного метода детритизации, направлена на изучение извлечения тяжелых изотопов водорода из вольфрама. Данные по исследованию изотопного обмена водорода в малоактивируемых ферритно-мартенситных сталях доступны весьма ограничено [126], [134]. В связи с этим исследования изотопного обмена в конструкционных сталях приобретают высокую актуальность.

Таблица 3 – Результаты исследований эффективности изотопного обмена с точки зрения извлечения тяжелых изотопов водорода из вольфрама и сталей

Источ-ник	Материал	Изо-топы	Условия насыщения	Условия изотопного обмена	Условия термо-десорбции	Метод анализа
[123]	Поликристалли ческий W, облученный ионами гелия (5 кэВ, комнатная температура, $5\cdot10^{22}$ He/м^2)	$D_{газ}\rightarrow$ T	Газ (92,9 % T, 7,1 % D), p=1,2 кПа, T=573 К, время насыщения – 3 ч	выдержка в газе D_2 при 573 К в течение 3-х часов	573 К в течение 3-х часов	Радиолюми-нография; регистрация тормозного рентгеновско-го излучения
[138]	Поликристалли ческий W	$H_{газ}\rightarrow$ D	Облучение D^{2+} (30 кэВ/D), поток 3×10^{17} D/(м^2 s), доза $5{,}8\times10^{20}$ D/м^2	прогрев в газе H_2 (давление 1 атм) 48 ч (200 °C) и 24 ч (250°C)	прогрев в вакууме 48 ч (200 °C), 24 ч (250°C)	Регистрация ядер отдачи (ERDA)
[124]	Вольфрамовые соосаждённые слои на молибденовой подложке (100 нм)	$H_{газ}\rightarrow$ D	распыление W-мишени плазмой Ar:D_2-смеси	выдержка в газе H_2 18 ч ($8\cdot10^4$ Па) при температурах 295, 373, 473К	выдержка в вакууме при тех же температу-рах	ТДС
[130]	Поликристал-лический W, облученный ионами Ar^+, поток $2{,}1\times10^{15}$ Ar м$^{-2}$ с$^{-1}$, доза облучения $1{,}0\times10^{18}$ Ar м$^{-2}$	$D_{газ}\rightarrow$ H	Облучение ионами при комнатной температуре с энергией 30 кэВ/H_2, поток $6{,}2\times10^{16}$ H·м$^{-2}$ с$^{-1}$, доза $1{,}0\times10^{21}$ H·м$^{-2}$	нагрев 4 ч в протоке газа D_2 (при давлении 10^5 Па в камере с образцом) при 300°C	нагрев 4 ч в вакууме (10^{-5} Па) при 300°C	Регистрация ядер отдачи (ERDA)
[131]	W, облученный ионами W^{6+} с энергией 20МэВ (поток $2{,}85\cdot10^{14}$ W·м$^{-2}$·с$^{-1}$, доза облучения $7{,}8\cdot10^{17}$ м$^{-2}$)	$H_{атом.}\rightarrow$D	облучение атомарным пучком 25,5 ч, поток $(5{,}8\pm0{,}3)\cdot10^{18}$ D/м^2 с, при 600 К до дозы $46\cdot10^{19}$ D/м^2	облучение атомарным пучком 43 ч, поток $(6{,}9\pm0{,}1)\cdot10^{18}$ Н/м^{2}с$^{-1}$ при 600 К, доза $1{,}1\cdot10^{24}$ Н/м^2	прогрев в вакууме 43 ч при 600 К	МЯР

Продолжение таблицы 3.

Источ-ник	Материал	Изо-топы	Условия насыщения	Условия изотопного обмена	Условия термо-десорбции	Метод анализа
[121]	SS316L	$H_{газ} \rightarrow T$	выдержка в водороде 8 ч при 0,05 МПа и 570 К, содержание трития 50 %	Выдержка 1 ч в газе H_2 при 0,05 МПа при 570К, повторение 5 раз с заменой газа	прогрев в потоке воздуха при атмосферном давлении при 570 К	Радиолюми-нография; метод жидкостной сцинтилля-ции
[134]	CLAM и CLF-1	$H_{газ} \rightarrow$ D	выдержка в газе D_2 при давлении 5×10^5 Па и температуре 773 К в течение 5 ч	прогрев в газе H_2 2 ч при давлении 10^5 Па и температурах 373 - 673 К	прогрев в вакууме 2 ч при давлении 5 Па и температурах 373 - 673 К	ТДС

Выводы по главе 1

1) Выбор материалов термоядерного реактора является одним из важных вопросов обеспечения эффективной и безопасной эксплуатации установки. Малоактивируемые ферритно-мартенситные стали являются одними из наиболее перспективных конструкционных материалов термоядерных установок следующего поколения. Преимуществом этих сталей является быстрый спад наведенной активности. Перспективными материалами для термоядерных установок могут стать малоактивируемые хромомарганцевые аустенитные стали.
2) Накопление трития в материалах вакуумной камеры, диффузия в материале стенки и проникновение в теплоноситель могут представлять собой потенциальные каналы выведения трития из топливного цикла. Для оценки потерь трития за счет взаимодействия с материалами стенки необходимы количественные характеристики процессов переноса водорода в материалах.
3) Большинство опубликованных результатов исследований переноса водорода в материалах представляют данные по проницаемости и диффузии одного изотопа водорода. Из-за сложности работы с радиоактивным тритием экспериментальные исследования зачастую проводятся с протием и дейтерием, а полученные в экспериментах результаты используются для оценки транспортных свойств трития в том же материале с учетом поправки на изотопный эффект.
4) Для периодической очистки тритийсодержащих материалов вакуумной камеры требуется применение технологий детритизации, обеспечивающих наиболее низкое содержание трития в объеме контактирующих с ним материалов. Анализ литературных данных показал, что метод изотопного обмена является перспективным методом детритизации и характеризуется более высокой эффективностью по сравнению с прогревом в вакууме в исследованиях с вольфрамом.
5) Согласно литературному обзору большое число экспериментальных исследований методов детритизации проводилось применительно к вольфраму. Для сталей разных классов число таких работ ограничено, а для стали ЭК-181 такие работы в литературе не представлены. В связи с этим исследования изотопного обмена в конструкционных материалах как перспективного метода детритизации имеют высокую актуальность.

ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Исследование накопления и удаления дейтерия из стали ЭК-181

2.1.1. Материалы

Сталь ЭК-181 относится к классу малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей, рассматриваемых для применения в качестве конструкционных материалов в термоядерных реакторах. Основные элементы, входящие в состав стали ЭК-181 (Fe-12Cr-2W-V-Ta-B), представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Состав стали ЭК-181 (масс. %)

Ni	C	N	Si	Ti	V	Cr	Mn	Mo	Ta	W	Ce	B	Fe
0,03	0,15	0,04	0,33	0,05	0,25	11,17	0,74	0,01	0,08	1,13	0,15	0,006	Основа

Перед началом исследований эффективности методов удаления дейтерия предварительно изучили захват дейтерия в стали ЭК-181 с учетом следующих факторов: вид металлопроката (плоский или круглый), длительность и условия хранения, толщина образцов, условия насыщения дейтерием. Для исследования влияния указанных факторов использовали образцы, вырезанные путём электроэрозионной резки из цилиндрического штабика и из плоских прокатных листов. Использовались прокатные листы с толщинами 0,86 мм и 3,14 мм. Прокатный лист толщиной 3,14 мм предварительно разрезали пополам (до толщины ~1,5 мм) с помощью электроэрозионной резки. С двух сторон все образцы были механически отполированы до зеркального блеска с постепенным уменьшением зернистости полировальной суспензии до 0,04 мкм.

Размер образцов, вырезанных из плоского проката, составил ~10x10 мм^2, из цилиндрического штабика – ~ 9x9 мм^2. На рисунке 15 представлено фото образца стали ЭК-181, вырезанного из штабика. Поскольку использовали штабик из круглого прутка, образцы имеют закругленные углы и площадь ≈ 80 мм^2. В экспериментах все результаты были отнесены к площади 1 м^2. Перед насыщением дейтерием образцы очищали в ацетоне в ультразвуковой ванне, а также прогревали в вакууме при температуре 773 К в течение двух часов.



Рисунок 15 – Образец стали ЭК-181

Описание образцов, использованных для исследования накопления дейтерия, представлено в таблице 5.

Таблица 5 – Описание образцов стали ЭК-181, использованных в исследовании захвата и удаления дейтерия

Исследуемый фактор	Используемые образцы
Захват дейтерия	
Вид материала	Образцы, вырезанные из штабика, отполированные до толщины 0,5 мм
	Образцы, вырезанные из прокатного листа толщиной 0,86 мм, отполированные до толщины 0,5 мм
	Образцы, вырезанные из прокатного листа с исходной толщиной 3,14 мм, отполированные до толщины 0,5 мм
Толщина образцов	Образцы, вырезанные из штабика, отполированные до толщины: • 0,25 мм, • 0,5 мм, • 1 мм, • 2 мм
Условия насыщения	Образцы, вырезанные из штабика, отполированные до толщины 0,5 мм
Длительность и условия хранения образцов	Образцы, вырезанные из штабика, отполированные до толщины 0,5 мм
Удаление дейтерия	
Эффективность удаления дейтерия методом нагрева в вакууме	Образцы, вырезанные из штабика, отполированные до толщины 0,25 мм, 0,5 мм, 1 мм и 2 мм
Эффективность удаления дейтерия методом изотопного обмена	Образцы, вырезанные из штабика, отполированные до толщины 0,5 мм и 1 мм

2.1.2. Методика насыщения стали дейтерием

Облучение дейтериевой плазмой

Образцы стали ЭК-181 облучали плазмой (дейтериевой и протиевой) на стенде «ПИМ» (НИЦ «Курчатовский институт») [139]. Плазменный источник позволяет получать низкотемпературную плазму с температурой электронов T_e ~ 3-5 эВ и температурой ионов T_i ~ 0,4 эВ. Предполагалось, что соотношение ионов в потоке, облучающем образец, такое же, как измеренное ранее в [139] H_3^+: H_2^+: H^+ = 7:2:1. При расчёте интегральной дозы облучения также учитывается и поток нейтральных атомов, который согласно оценкам [139] составляет 30 % от потока ионов. В используемом в работе цилиндрическом держателе диаметром 35 мм может быть закреплено до 5 образцов размером 10х10 мм^2 одновременно (Рисунок 16). Образцы прижимаются к медному основанию при помощи молибденовой маски, которая закрывает не более 10% площади образца. В ходе облучения температура контролируется с помощью хромель-алюмелевой термопары на поверхности медной подложки. К сборке образцов на держателе можно приложить вытягивающий потенциал до -600 В. Для облучения при повышенных температурах медное основание держателя с обратной стороны оборудовано изолированным омическим нагревателем из вольфрамовой проволоки, экранированным фольгой из стали 12Х18Н10Т для снижения теплопотерь вовне.



Рисунок 16 – Образцы в держателе ПИМ

Уникальная черта стенда ПИМ – относительно большой (∅ 150 мм) размер области однородной плазмы, ввиду чего установленные в держатель образцы облучаются при одинаковой плотности потока частиц на поверхность (неоднородность составляет < 5%). В данной работе во всех случаях на держатель подавали потенциал смещения -100 В. Величина вытягивающего

потенциала определяет энергию ионов, бомбардирующих поверхность образцов. Интегрируя ток вытянутых из плазмы ионов, определяли полное количество ионов, поступающих в процессе облучения на образцы. Количество ионов пересчитывалось в поток атомов дейтерия или протия на поверхность. Согласно оценкам суммарный поток ионов и атомов при облучении дейтерием составлял $2{,}0 \cdot 10^{20} – 2{,}1 \cdot 10^{20}$ ат. D/(с·м^2). Интегральная доза облучения при насыщении дейтерием составляла $1 \cdot 10^{25}$ ат. D/м^2.

Насыщение дейтерием из газа

Насыщение дейтерием из газа проводили в высоковакуумном модуле газовой экспозиции. Модуль представляет собой отсекаемую высоковакуумным вентилем вакуумную камеру объемом ~0,2 л, снаружи окружённую нагревателем и экраном для снижения теплопотерь. Перед насыщением образцы помещали внутрь модуля, после чего модуль откачивали до вакуума ~10^{-5} Па, нагревали до температуры 473 К и заполняли газообразным дейтерием. Согласно закону Сивертса (10) концентрация водорода под поверхностью металла прямо пропорциональна квадратному корню из давления газа над поверхностью. Насыщение дейтерием в газе проводили при максимально достижимом на оборудовании давлении 0,5 МПа. Температуру внутри модуля измеряли термопарой, приваренной к стенке модуля, давление – датчиком абсолютного давления типа баратрон. Выбранная температура 473 К лежит в диапазоне рабочих температур стальной стенки вакуумной камеры термоядерного реактора ИТЭР. Образцы экспонировались в газе в течение 25 часов. После 25 часов выдержки нагрев выключали, образцы остывали до комнатной температуры. Затем модуль откачивали, после чего вскрывали на атмосферу для извлечения образцов.

Используя коэффициент диффузии водорода в стали из [4], оценили, что за 25 ч должно достигаться максимальное при данных условиях насыщение образца по всей толщине. Затем экспериментально было подтверждено, что увеличение длительности до 100 ч не приводит к увеличению накопления дейтерия.

Хранение образцов

Между этапами экспериментов большую часть образцов, содержащих дейтерий и протий, хранили в вакуумном эксикаторе при давлении ≤ 10^{-4} Па. Часть образцов намеренно хранили на атмосфере для определения влияния длительность контакта с атмосферой на содержание дейтерия.

Перед анализом захвата изотопов водорода методом термодесорбции (ТДС) образцы кратковременно контактировали с атмосферой во время установки в камеру ТДС-стенда.

2.1.3. Методика удаления дейтерия из стали

В работе исследовали эффективность удаления дейтерия из стали ЭК-181 путем прогрева в вакууме и путем изотопного обмена. Для исследования изотопного обмена образцы, предварительно насыщенные дейтерием, облучали протиевой плазмой или прогревали в газообразном H_2. Облучение Н-плазмой проводилось на стенде «ПИМ». Параметры облучения Н-плазмой были такие же, как при облучении образцов D-плазмой: температура образцов 473 К, вытягивающий потенциал -100 В. Поток ионов и атомов при облучении протием составлял $2{,}3\cdot10^{20}$ – $2{,}4\cdot10^{20}$ ат. Н/(с·м^2). Часть образцов облучали Н-плазмой до той же дозы, что и при облучении дейтериевой плазмой – $1\cdot10^{25}$ ат. Н/м^2. В отдельных экспериментах образцы облучали до доз $5{,}7\cdot10^{23}$ ат.Н/м^2, $1\cdot10^{24}$ ат.Н/м^2 и $5\cdot10^{24}$ ат.Н/м^2. Экспозиция в газообразном водороде при давлениях до 10^3 Па проводилась в держателе образцов на стенде «ПИМ», при давлениях выше 10^3 Па – в модуле насыщения. Температура образцов при экспозиции в газе составляла 473 К.

Прогрев в вакууме осуществляли в зависимости от конкретной задачи в держателе образцов на стенде «ПИМ», в основной камере ТДС-стенда и в модуле насыщения. Для сравнения эффективности удаления дейтерия путем облучения протиевой плазмой и путем прогрева в вакууме, образцы размещали в держателе стенда «ПИМ». Для сравнения эффективности удаления дейтерия путем прогрева в вакууме и путем прогрева в газе H_2 при давлениях $\geq10^3$ Па использовали модуль насыщения. Для исследования влияния температуры прогрева и толщины образца на удаление дейтерия, образцы прогревали в основной камере ТДС-стенда, что позволило регистрировать потоки десорбции из образца при прогреве.

2.1.4. Анализ содержания дейтерия

Содержание дейтерия в образцах исследовали методом термодесорбционной спектроскопии – одним из наиболее широко применяемых методов исследования взаимодействия изотопов водорода с материалами. Метод ТДС позволяет определить интегральное содержание изотопов водорода в образце исследуемого материала.

ТДС-анализ основан на регистрации потоков газа, десорбирующихся из образца при его нагреве с постоянной скоростью. Десорбцию газа чаще всего регистрируют с помощью масс-спектрометра, который регистрирует парциальные давления газов в камере. Для пересчета парциальных давлений газов в абсолютные значения потоков с поверхности образца проводят калибровку масс-спектрометра по потокам. Точность определения интегрального накопления дейтерия зависит от ряда факторов, в том числе от вакуумных условий в установке и точности калибровки измерительного оборудования.

В настоящей работе ТДС-анализ проводили на высоковакуумном стенде «ТДС» (НИЦ «Курчатовский институт»). Принципиальная схема ТДС-стенда приведена на рисунке 17.

Термодесорбционные измерения проводятся в основной камере, к которой подсоединена колба из кварцевого стекла, окружённая внешним съемным нагревателем. В основную камеру образец загружается с помощью подвижного магнитного ввода через шлюзовую камеру, которая представляет собой цилиндрический корпус из нержавеющей стали. Основная камера отделяется от шлюзовой пневматическим шиберным затвором, что позволяет поддерживать высокий вакуум в ходе экспериментов. Дополнительный объем в шлюзовой камере, отсекаемый при помощи вентиля, используется как эксикатор, позволяя хранить образцы в условиях вакуума между процессами насыщения и термодесорбционного анализа.

Трёхступенчатая откачка основной камеры осуществляется двумя последовательно соединёнными турбомолекулярными насосами, выхлоп последнего из которых откачивает форвакуумный насос. Шлюзовую камеру откачивают при помощи турбомолекулярного и форвакуумного насосов. Давление в камерах измеряется с помощью датчиков давления.

Перед началом проведения анализа образец помещают в специальный держатель образца в шлюзовой камере. Температура образца измеряется с помощью хромель-алюмелевой термопары, приваренной к держателю. После откачки шлюзовой камеры до ~ 10^{-5} Па образец с помощью подвижного магнитного ввода опускается в основную камеру, где проводятся термодесорбционные измерения. Фоновое давление в основной камере перед проведением анализа составляет ~10^{-7} Па.

Нагрев образца внутри кварцевой колбы осуществляется за счет излучения галогенных ламп, расположенных снаружи колбы и окружённых экраном для снижения теплопотерь. В процессе нагрева стенки кварцевой колбы охлаждаются проточным воздухом. Управление мощностью излучения ламп осуществляется с помощью регулятора температуры типа ТЕРМОДАТ и тиристорного блока с фазоимпульсным управлением ФИУ50М4. Стенд позволяет регистрировать ТДС-спектры при нагреве образца с задаваемой постоянной скоростью до температуры ≤ 1270 К .

Потоки десорбирующихся газов регистрирует квадрупольный масс-спектрометр Microvision 2. Показания квадрупольного масс-спектрометра, термопары и датчиков давления выводятся на компьютер и записываются в отдельные файлы.

В процессе ТДС-анализа могут нагреваться окружающие образец компоненты вакуумной камеры, из материалов которых при этом могут десорбироваться газы. Таким образом регистрируемые масс-спектрометром потоки газа могут быть обусловлены десорбцией не только из исследуемого образца, но также из компонентов вакуумной камеры. Для корректной интерпретации результатов ТДС-анализа необходимо определить фоновые сигналы, соответствующие потокам газа, не связанных с десорбцией из исследуемого образца. Для вычета вклада фоновых сигналов после первичного ТДС-анализа проводится повторный прогрев

образца с той же скоростью от комнатной температуры до 1270 К. Фоновые сигналы, зарегистрированные при повторном прогреве, вычитаются из сигналов при первом прогреве. Далее под ТДС-спектрами в работе понимается спектр газов, десорбирующихся при первичном прогреве образца, за вычетом сигналов при повторном прогреве.

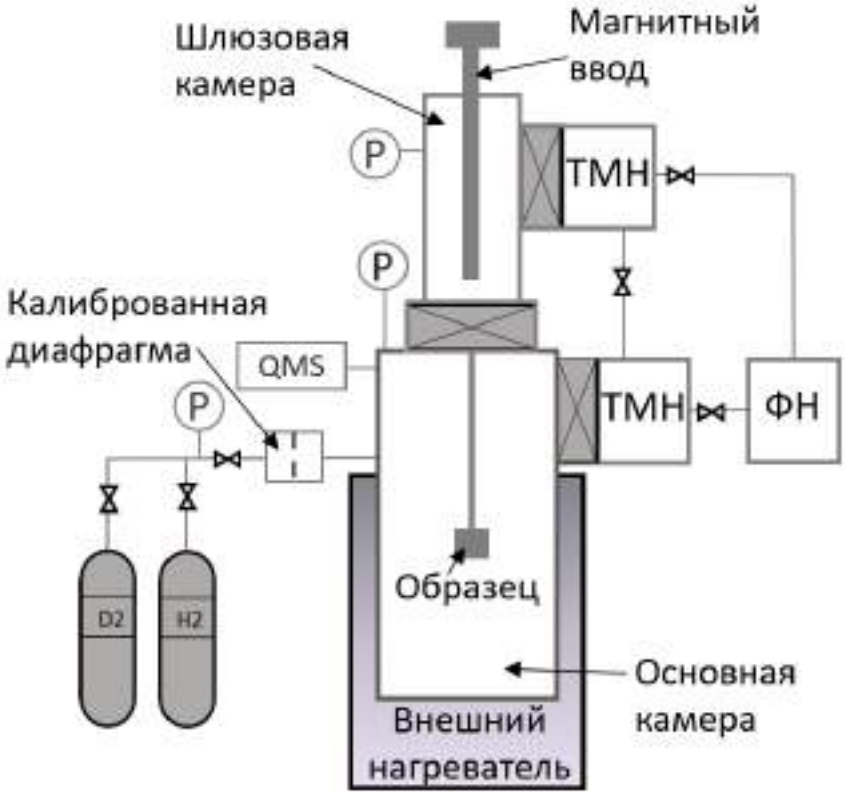


Рисунок 17– Схема ТДС-стенда

Для пересчета сигналов масс-спектрометра в абсолютные величины газовых потоков (частиц/с·м^2) необходимо знать калибровочные коэффициенты. В исследованиях накопления дейтерия методом ТДС калибровка квадрупольного масс-спектрометра, как правило, проводится по известному молекулярному потоку газа или с использованием эталонного образца. Калибровка вторым способом основана на сопоставлении известного содержания дейтерия в эталонном образце с результатом ТДС-анализа этого образца [24]. Очевидным недостатком данного метода является то, что частота проведения калибровки ограничивается наличием референсного образца с известным содержанием изотопа водорода, для которого определяется калибровочный коэффициент. Поэтому исследователи зачастую калибруют квадрупольные масс-спектрометры по известному потоку.

2.1.5. Калибровка масс-спектрометра

В работе калибровка проводится по потоку газа через диафрагму известной проводимости. Калибровка масс-спектрометра по газам D_2 и H_2 проводится после каждого ТДС-анализа. Система для проведения калибровки включает следующие основные элементы: калиброванную диафрагму, калиброванный объем, датчик давления емкостного типа (Pfeiffer Vacuum CMR 364), два баллона объемом ~ 0,5 л, заполненные газами D_2 и H_2, азотную ловушку. Линия напуска газа откачивается с помощью турбомолекулярного и форвакуумного насоса.

Калибровка осуществляется следующим образом. В объем перед калиброванной диафрагмой подается газ из одного из баллонов через азотную ловушку. Давление в объеме перед калиброванной диафрагмой измеряется датчиком абсолютного давления емкостного типа баротрон. После установления нужного давления диафрагма отсекается вентилем от линии подачи газа. Поток газа через калиброванную диафрагму поступает в основную камеру. Величина потока газа, поступающего в основную камеру, определяется давлением перед калиброванной диафрагмой. По мере натекания газа в основную камеру через калиброванную диафрагму давление в объеме перед течью экспоненциально снижается. По мере снижения давления перед диафрагмой снижается поток в камеру и, следовательно, снижаются значения регистрируемого масс-спектрометром парциального давления газа, напущенного перед течью (Рисунок 18).

Значение калибровочного коэффициента определяется как отношение потока газа, поступающего в основную камеру, к приросту регистрируемого масс-спектрометром парциального давления. Из известных значений проводимости калиброванной диафрагмы по газам D_2 и H_2, регистрируемых показаний давления и сигналов масс-спектрометра калибровочный коэффициент рассчитывается как:

$$k_{Q_2} = \frac{J_{Q_2}}{I_{Q_2} - I_{bg}} = \frac{S_{Q_2} \cdot p_{Q_2}}{I_{Q_2} - I_{bg}}, \qquad (25)$$

где Q_2 – обозначение газа, по которому проводится калибровка (D_2 или H_2), k_{Q2} – калибровочный коэффициент для водорода или дейтерия, J_{Q2} – поток газа, поступающий в основную камеру через калиброванную диафрагму, I_{Q2} – сигнал массы Q_2, регистрируемый масс-спектрометром в процессе калибровки, I_{bg} – фоновый сигнал массы Q_2 в основной камере, регистрируемый до напуска потока через калиброванную диафрагму, S_{Q2} – проводимость диафрагмы по водороду или дейтерию, p_{Q2} – перепад давления газа по сторонам калиброванной диафрагмы (принимается равным давлению перед калиброванной диафрагмой, поскольку давление в камере регистрации на несколько порядков ниже).

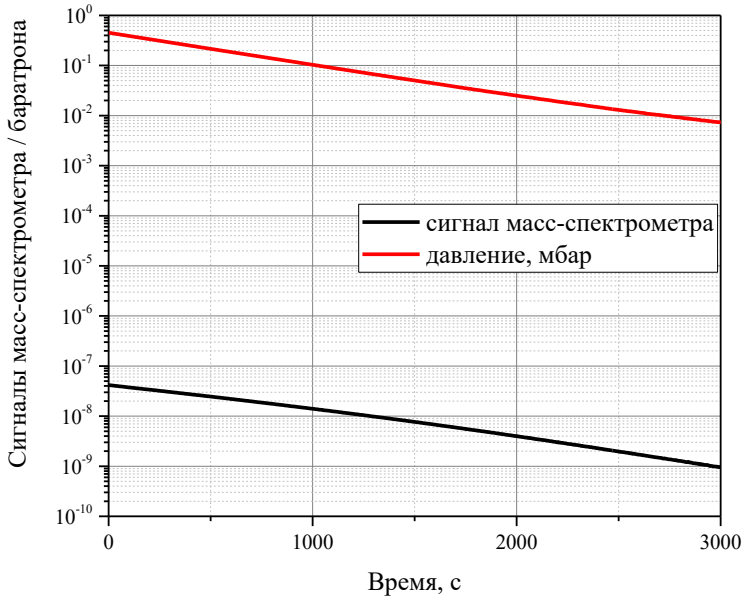


Рисунок 18 – Изменение сигналов датчика давления и масс-спектрометра при калибровке по потоку дейтерия

Последовательная калибровка по дейтерию и по протию проводилась после каждого термодесорбционного измерения. Из рисунка 19, на котором представлен пример полученных k_{D2} и k_{H2}, видно, что значения калибровочных коэффициентов постоянны в широком диапазоне регистрируемых сигналов масс-спектрометра. Калибровочный коэффициент для молекул HD принимался средним между калибровочными коэффициентами для молекул H_2 и D_2.

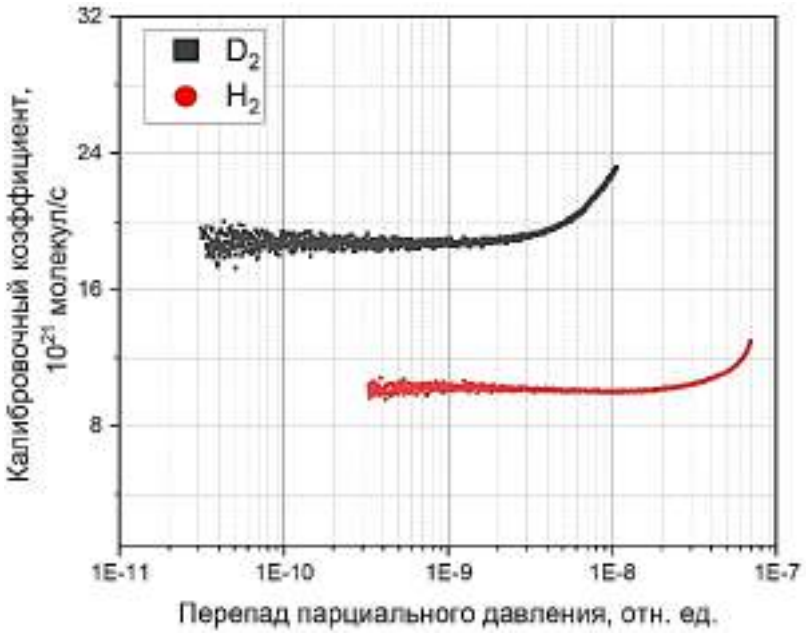


Рисунок 19 – Коэффициенты калибровки по протию и дейтерию

Ввиду сложности определения калибровочных коэффициентов для молекул HDO и D_2O учет выхода дейтерия в составе тяжелой воды является одним из проблемных вопросов в обработке результатов любых термодесорбционных измерений. В настоящей работе для расчета потоков дейтерия в составе HDO и D_2O использовались калибровочные коэффициенты для HD и D_2, соответственно. Рассчитанные потоки десорбции в виде HDO и D_2O являются оценочными, но могут быть использованы для сравнения выхода дейтерия в составе воды из разных образцов. В литературе подобные допущения о калибровочных коэффициентах для HDO и D_2O зачастую делаются при расчетах выхода дейтерия в составе тяжелой воды. В [140] чувствительность по парам воды H_2O, HDO и D_2O принималась равной чувствительности по D_2. В [141] коэффициенты чувствительности для H_2O, HDO и D_2O также считали равными, при этом принималось, что коэффициенты для H_2O и H_2 отличаются в ~2 раза.

2.2. Исследование параметров переноса изотопов водорода в стали МАС

2.2.1. Материалы

В литературном обзоре показано, что для малоактивируемых ферритно-мартенситных и традиционных аустенитных хромоникелевых сталей широко изучены параметры переноса изотопов водорода, однако в литературе не представлены результаты исследований взаимодействия изотопов водорода с малоактивируемыми аустенитными хромомарганцевыми сталями.

В настоящей работе исследовали взаимодействие изотопов водорода – дейтерия и протия – с малоактивируемой аустенитной хромомарганцевой сталью (МАС). Объектом исследования являлась плавка №4 малоактивируемой хромомарганцевой стали с повышенным содержанием карбидных частиц. Элементный состав МАС (плавка № 4) приведён в таблице 6.

Таблица 6 – Состав МАС (плавка № 4), масс. %

Элемент	Cr	Mn	Ni	Cu	W	V	Ti	Nb
Содержание	11,3	22,4	0,015	<0,05	1,08	0,2	0,17	0,01
Элемент	Mo	Co	Al	Si	S	P	C	B
Содержание	0,01	0,02	0,04	0,47	0,006	<0,01	0,3	0,004

Для исследования проницаемости изотопов водорода через МАС были выточены двухсторонние фланцы DN16CF (зуб-зуб). Всего в работе использовали 3 мембраны, описание которых представлено в таблице 7.

Таблица 7 – Мембраны-фланцы, использованные для исследования проницаемости водорода (плавка №4 МАС)

	Толщина центральной части мембраны-фланца, мм	Подготовка поверхностей мембраны
Мембрана №1	0,263	Покрытая естественным оксидом
Мембрана №2	0,274	С двух сторон: ионная очистка аргоном, напыление палладиевого покрытия толщиной ~100 нм
Мембрана №3	0,326	С двух сторон: напыление палладиевого покрытия толщиной ~100 нм без предварительной ионной очистки

Изображение мембраны-фланца представлено на рисунке 20. Центральная часть фланца диаметром 18 мм является исследуемой мембраной.

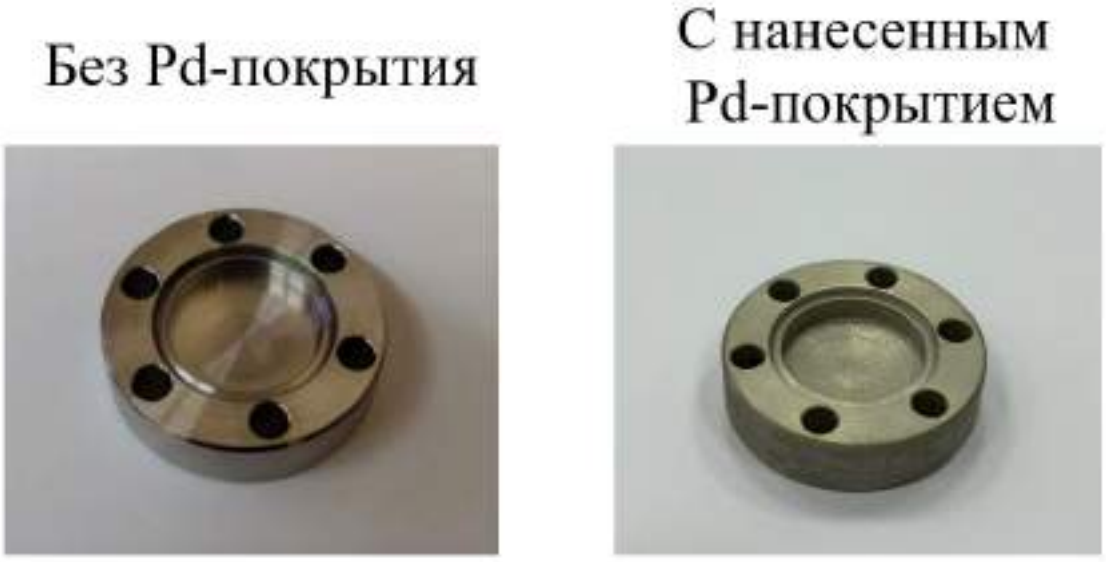


Рисунок 20 – Мембраны МАС (плавка № 4)

В экспериментах с мембраной №1 было показано, что состояние поверхности может оказывать существенное влияние на перенос водорода в стали (раздел 5.1). Для снижения влияния поверхностных оксидных пленок на транспорт водорода образец-мембрану №2 покрыли с двух сторон палладием. Нанесение покрытия осуществлялось на установке магнетронного напыления «МИР-1» [142] в НИЦ «Курчатовский институт»[1].

Перед нанесением покрытия после откачки до вакуума 9×10^{-3} Па мембрана прогревалась до 500 К. Проводилась предварительная ионная очистка поверхности в аргоновом разряде при вытягивающем потенциале на мембране -600 В. Время очистки составило 15 минут. Напыление

[1] Автор выражает благодарность сотрудникам Лаборатории электрохимической физики (НИЦ «Курчатовский институт») за помощь в нанесении палладиевого покрытия на мембраны из МАС

палладия проводилось при постоянном токе ионов на поверхность мембраны. Давление аргона в камере составляло 1,2– 1,3 Па, напряжение и ток магнетронного разряда составляли -350 В и 0,1 А, соответственно. Время нанесения покрытия составляло 5 минут. В ходе нанесения покрытия температура мембраны возрастала от 298 К до 319 К.

Для определения толщины нанесенного покрытия использовали образцы-свидетели из МАС, которые располагались рядом с мембраной в ходе осаждения. Полученное покрытие анализировалось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), для чего при помощи фокусированного ионного пучка было вырезано углубление в поверхности образца-свидетеля. СЭМ-изображения, полученные на образце-свидетеле при осаждении Pd на мембрану №2, приведены на рисунке 21. Средняя толщина покрытия составляла порядка 100 нм.

Образец-мембрану №3 также как мембрану №2 покрыли с двух сторон палладием. Однако для мембраны №3 не проводилась предварительная очистка поверхностей ионами аргона. Условия нанесения палладиевого покрытия на мембрану №3 полностью совпадают с условиями нанесения покрытия на мембрану №2.

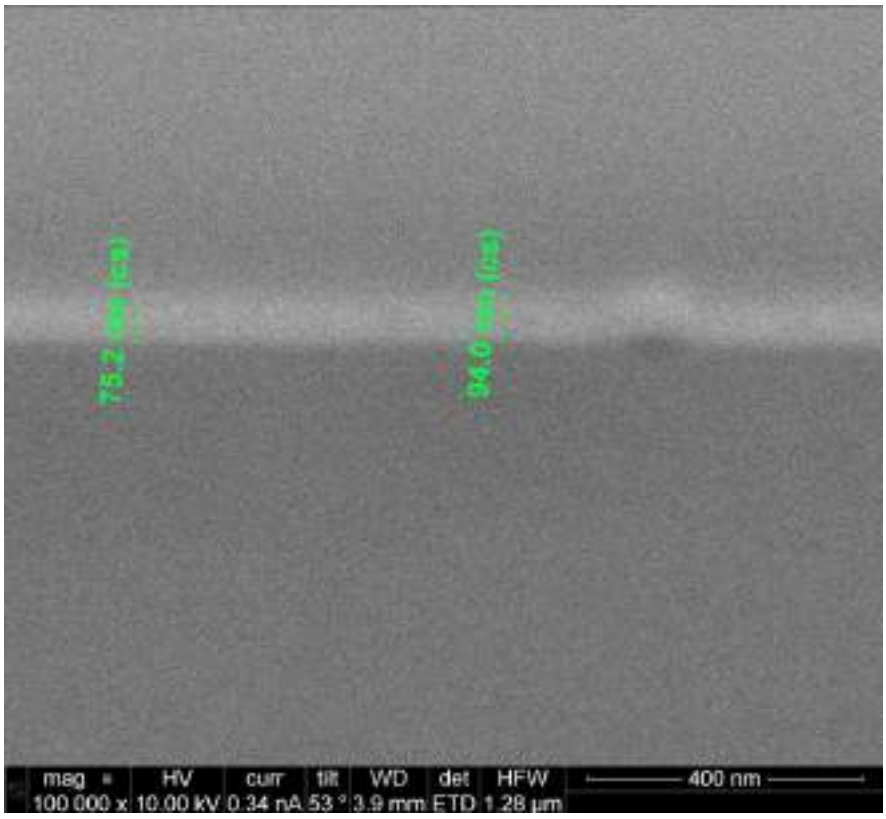


Рисунок 21 – Полученное на СЭМ изображение палладиевого покрытия

2.2.2. Методика исследования проницаемости и описание установки

Исследования проницаемости проводились на высоковакуумном стенде ГДП (от GDP, gas-driven permeation) в НИЦ «Курчатовский институт». Схема установки представлена на рисунке 22. Исследуемая мембрана разделяет два высоковакуумных объёма. В первый объем напускается газ (H_2 или D_2) под давлением $5 \cdot 10^2$ – $1 \cdot 10^5$ Па, во втором объеме при непрерывной откачке регистрируется поток проникающего через мембрану газа. Мембрана-фланец зажимается между двумя трубками, ведущими к первому и второму вакуумным объемам, и уплотняется на вакуум через медные прокладки. Температура, до которой можно греть такое соединение, не должна превышать 723 К. Мишенный узел, состоящий из мембраны-фланца и двух соединённых с её сторонами трубок, окружён распашным нагревателем со встроенным контроллером и датчиком температуры. Помимо этого при помощи хромель-алюмелевой термопары измеряли температуру фланца, к которому подсоединена мембрана-фланец.

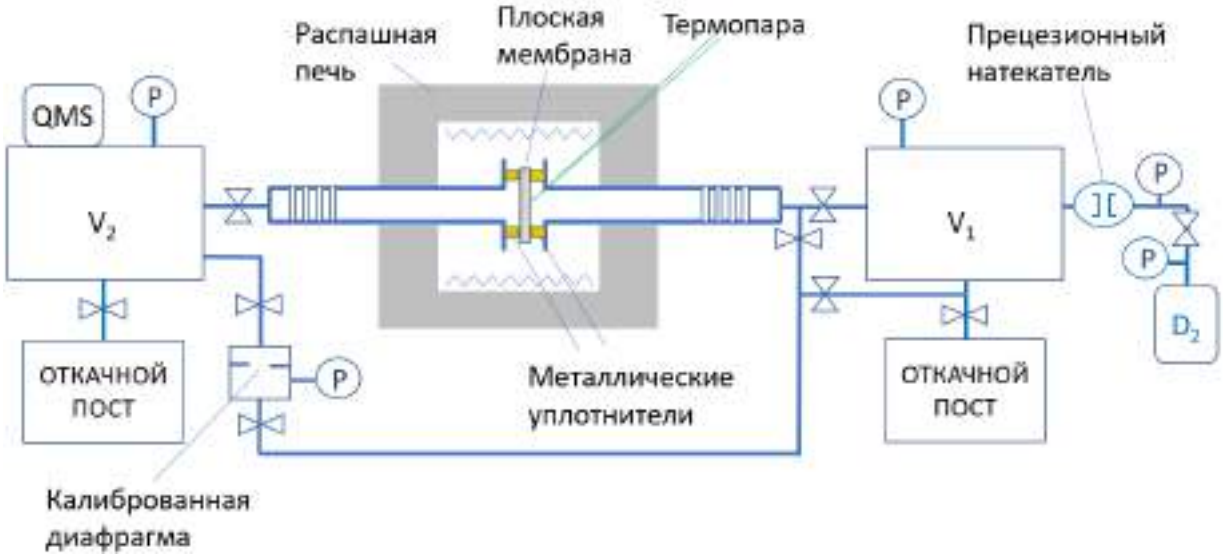


Рисунок 22 – Схема стенда ГДП для исследования проницаемости мембран при взаимодействии с газом

Во втором объеме при непрерывной откачке квадрупольный масс-спектрометр регистрирует парциальные давления газов над обратной поверхностью мембраны. Квадрупольный масс-спектрометр калибруется по потокам водорода и дейтерия при помощи калиброванной диафрагмы. Методика проведения калибровки масс-спектрометра на стенде ГДП аналогична описанной выше калибровке на стенде ТДС: приращениям парциальных давлений H_2 и D_2, регистрируемым квадрупольным масс-спектрометром, ставятся в соответствие потоки этих газов в камеру. Калибровочный коэффициент для молекул HD брался как среднее между калибровочными коэффициентами для молекул H_2 и D_2.

Исследования проницаемости проводились при температурах мембраны в диапазоне 468-653 К и при давлениях на входе в диапазоне $1 \cdot 10^3$ – $5 \cdot 10^4$ Па. По зависимости стационарного значения проникающего потока от давления над входной поверхностью определяли режим проницаемости при заданной температуре. В случае, если величина проникающего через мембрану потока прямо пропорциональна давлению на входе, то говорят о достижении режима проницаемости, ограниченного поверхностью (SLR – surface-limited regime) [59]. В этой ситуации процессы на поверхности значительно медленнее, чем перенос водорода сквозь объем. Такой режим наблюдается при грязной или окисленной поверхности. Если величина потока прямо пропорциональна квадратному корню из давления на входе, то наблюдается режим проницаемости, ограниченной диффузией (DLR – diffusion-limited regime) [59]. В этой ситуации процессы на поверхности значительно быстрее, чем перенос водорода сквозь объем. Такой режим наблюдают при чистой, не окисленной поверхности.

В случае диффузионно-ограниченного режима величина проникающего потока описывается следующей зависимостью:

$$j = \frac{DS\sqrt{p}}{L}\left(1 + 2\sum_{m=1}^{\infty}(-1)^m \exp\left(-\frac{D}{L^2}m^2\pi^2 t\right)\right), \qquad (26)$$

где j – величина проникающего потока, D – коэффициент диффузии, S – растворимость, p – давление газа на входной стороне мембраны, L – толщина мембраны, t – время, m – натуральное число от 1 до ∞.

В диффузионно-ограниченном режиме зависимость нормированного проникающего потока от времени будет определяться только коэффициентом диффузии:

$$J = \frac{j}{j_{DLR}} = 1 + 2\sum_{m=1}^{\infty}(-1)^m \exp\left(-\frac{D}{L^2}m^2\pi^2 t\right), \qquad (27)$$

где j_{DLR} – величина стационарного проникающего потока.

В настоящей работе коэффициент диффузии определяли из аппроксимации зависимости нормированного проникающего потока формулой (27), коэффициент проницаемости определяли по стационарному значению проникающего потока с использованием уравнения (17). Растворимость рассчитывали из отношения коэффициентов проницаемости и диффузии (уравнение (12)). При измерении проникающих потоков дейтерия учитывали десорбцию в составе D_2 и HD, при измерении проникающих потоков протия – H_2, поскольку вклад сигналов других водородсодержащих соединений незначителен. При измерении потоков водорода через мембрану сигналы водородсодержащих молекул с массами 17 а.е.м., 18 а.е.м. и 19 а.е.м. слабо меняются в процессе измерения, а их величина меньше на 3 порядка по сравнению с сигналами H_2 и D_2.

ГЛАВА 3. НАКОПЛЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ В СТАЛИ ЭК-181

3.1. Влияние условий насыщения

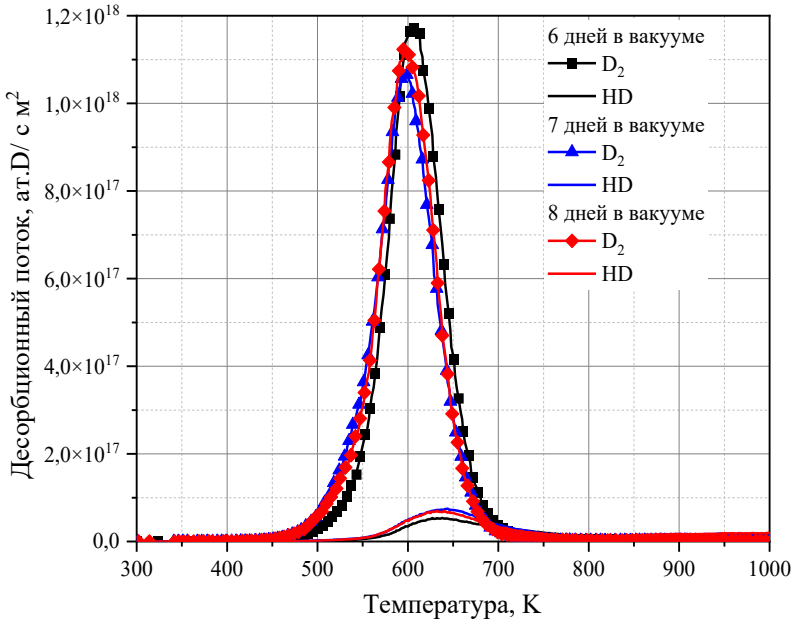
В работе исследовалось накопление дейтерия в стали ЭК-181 после насыщения из газа и из плазмы. С целью оценки воспроизводимости результатов ТДС-анализа и однородности исследуемого материала содержание дейтерия определялось в нескольких образцах, насыщенных при одинаковых условиях. Скорость нагрева образца при термодесорбционном анализе во всех случаях составляла 0,5 К/с.

Термодесорбционные спектры трёх образцов, облучённых дейтериевой плазмой (473 К, $1 \cdot 10^{25}$ ат.D/м^2), приведены на рисунке 23. Между процессом насыщения дейтерием и термодесорбционным анализом эти образцы хранились в вакууме в течение 6, 7 и 8 дней. Как видно из рисунка, термодесорбционные спектры трёх образцов очень близки. Во всех случаях дейтерий десорбировался преимущественно в составе молекул D_2, количество десорбировавшегося дейтерия в составе HD на порядок ниже. Расхождение в интегральном количестве дейтерия, десорбировавшемся из образцов после облучения плазмой, в составе D_2 не превышает 4 %, в составе HD - 17%. На спектрах наблюдается один пик D_2 с максимумом при температуре ~600 К. Десорбция дейтерия в составе молекул HD начинается позднее по сравнению с выходом D_2. Максимум десорбционного пика HD приходится на ~ 630 К. Для облученных плазмой образцов десорбция дейтерия в составе D_2O и HDO не превышает 30%.

Насыщение дейтерием из газа проводилось при температуре 473 К и давлении $5 \cdot 10^5$ Па в течение 25 ч. Для подтверждения корректности измерений два идентичных образца одновременно насытили из газа. Образцы хранились в идентичных условиях, и через несколько дней после насыщения одновременно провели ТДС-анализ этих образцов на ТДС-стендах в НИЦ «Курчатовский институт» и в НИЯУ МИФИ (описание установки в [143])[2]. ТДС-спектры этих образцов представлены на рисунке 24. Результаты интегрирования спектров, полученных на разных установках, при разном способе нагрева образцов и разных способах калибровки измерительных приборов, различаются не более чем на 14 %, что говорит о корректности измерений. После насыщения из газа дейтерий десорбируется из образца преимущественно в составе D_2. На спектрах для всех образцов наблюдается один пик выхода дейтерия в виде молекул D_2 с максимумом при температуре 550-570 К.

[2] Автор выражает благодарность Ефимову В.С. за проведение анализа содержания дейтерия на установке термодесорбционного анализа в НИЯУ МИФИ.

а)



б)

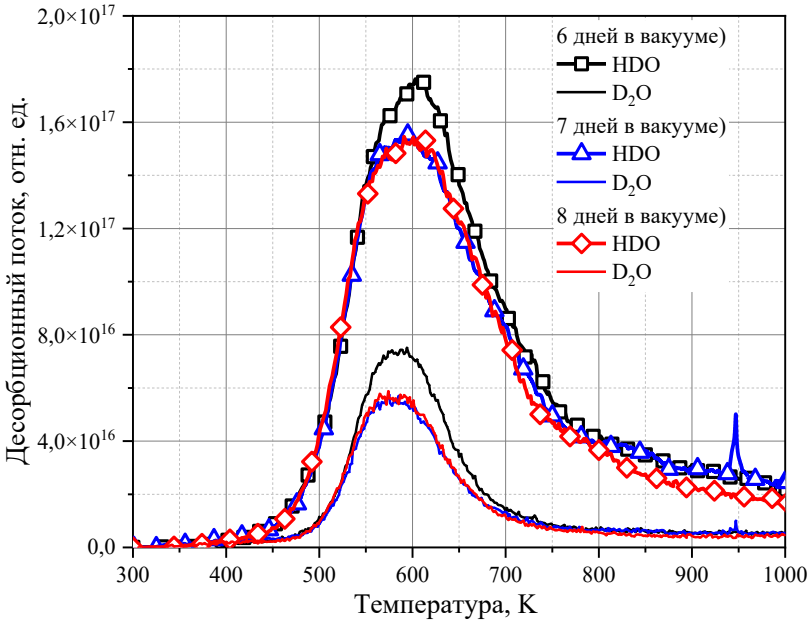


Рисунок 23 – ТДС-спектры дейтерия, десорбирующегося а) в составе молекул D_2 (4 а.е.м.) и HD (3 а.е.м.) б) в составе молекул HDO (19 а.е.м.) и D_2O (20 а.е.м.) из образцов сталей после насыщения дейтерием из плазмы

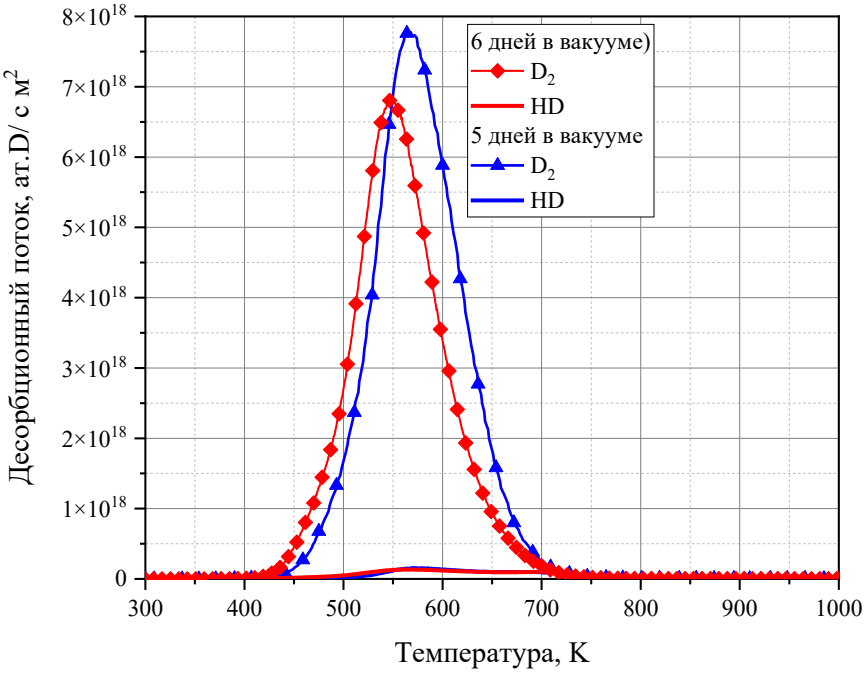


Рисунок 24 – ТДС-спектры дейтерия, десорбирующегося в составе молекул D_2 и HD из образцов сталей после насыщения дейтерием из газа

На рисунке 25 представлено сравнение выхода дейтерия в составе D_2, HD, HDO, D_2O из обсуждавшихся образцов, в том числе из пустого образца. В качестве референсной точки был дополнительно проведен ТДС-анализ пустого, не насыщенного дейтерием образца. Термодесорбционный анализ пустого образца проводился дважды с одним и тем же образцом с интервалом 2 месяца. Как видно из данных, представленных на рисунке 25, при отсутствии дейтерия в образце уровень сигналов 3 а.е.м., 4 а.е.м., 19 а.е.м. и 20 а.е.м., получаемых описанной выше методикой вычета фона, может быть не нулевым, а также отличаться в несколько раз (в 7 раз для сигнала 20 а.е.м) от измерения к измерению, что связано с незначительными изменениями вакуумных условий в основной камере ТДС-стенда. Значения сигналов 20 а.е.м. при ТДС-анализе образцов, насыщенных дейтерием, близки к уровню сигналов для пустого образца и, вероятно, не связаны с десорбцией молекул D_2O из образцов.

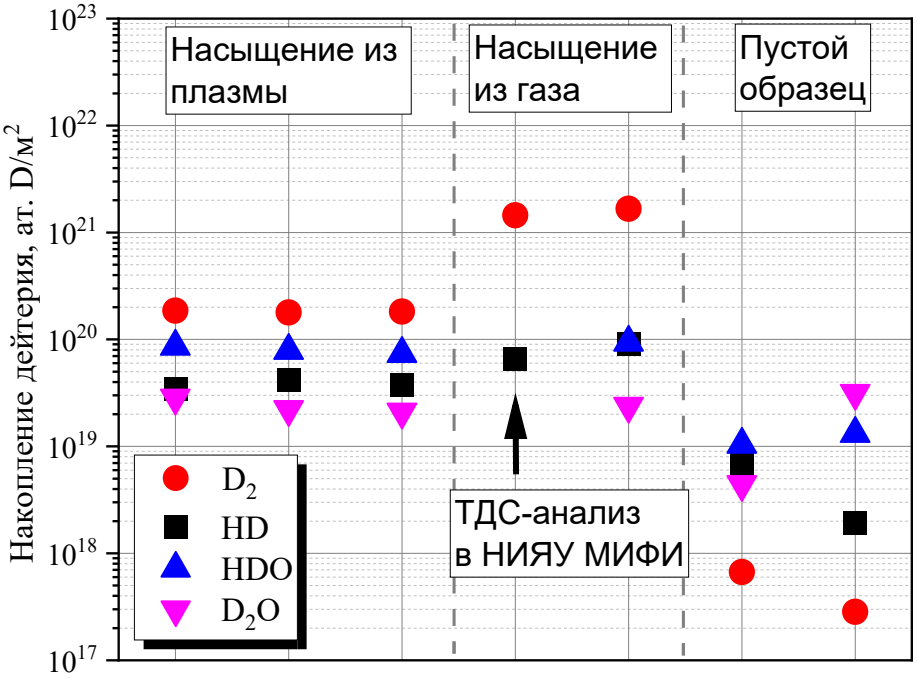


Рисунок 25 – Интегральное количество дейтерия, десорбировавшегося в составе D_2, HD, HDO и D_2O из образцов после облучения D-плазмой и после насыщения из газа

Сравнение усредненных значений накопления дейтерия после выдержки в газе и после облучения плазмой показывает, что в условиях экспериментов данной работы выход дейтерия из образцов в составе D_2 и HD после насыщения из газа в среднем выше в 7 раз. Наблюдаемое различие в содержании дейтерия после насыщения образцов из газа и из плазмы может объясняться тем, что при выдержке в газе достигается равномерное насыщение дейтерием по всему объему образца, в то время как при облучении плазмой высокие концентрации дейтерия достигаются только в приповерхностном слое, что подтверждается литературными данными. В [144] представлены профили распределения дейтерия в образцах стали ЭК-181 после облучения дейтериевой плазмой до дозы $(1,5—2)10^{24}$ D/м^2 при различных температурах. Показано, что в образцах, облученных при температурах 440—635 К, максимальная концентрация дейтерия (до 0,1% ат.) достигается в приповерхностном слое толщиной не более 50 нм. При этом на большей глубине образца концентрация дейтерия равномерна и составляет $5\cdot10^{-3}$ % ат. Аналогично, в [108] для малоактивируемой ферритно-мартенситной стали F82H показано, что после облучения D-плазмой с энергией ионов 200 эВ при 460 К концентрация дейтерия в приповерхностном слое достигает 0,2 ат.%, а на глубине 2-7 мкм составляет около 6×10^{-3} ат.%.

3.2.Влияние условий хранения насыщенных образцов на выход дейтерия

Между процессами насыщения/удаления дейтерия и термодесорбционным анализом образцы хранились в вакуумном эксикаторе. В ходе экспериментов образцы перемещали между стендами, и они кратковременно (менее 1 часа) контактировали с атмосферой. Длительность хранения образцов в вакууме между процессами насыщения/удаления дейтерия и термодесорбционным анализом может отличаться. Для корректного сопоставления результатов необходимо определить влияние длительности хранения в вакууме и контакта с атмосферой на содержание дейтерия.

Чтобы определить влияние условий хранения на выход дейтерия, образцы стали ЭК-181, насыщенные дейтерием из газа (473 К, 0,5 МПа, 25 ч), перед проведением термодесорбционного анализа хранили на атмосфере до 8 дней, а также до года в вакууме. На рисунке 26 представлены результаты термодесорбционного анализа образцов. Для сравнения также представлены результаты анализов «пустого» образца, не насыщенного дейтерием.

Если ТДС анализ образцов проводится подряд, когда вакуумные условия одинаковые – то результат одинаковый, что видно на двух парах образцов. Однако, если между измерениями проходили месяцы – имеет место различие, которое связано с незначительными изменениями вакуумных условий, при которых изменяются парциальные давления компонентов остаточного газа.

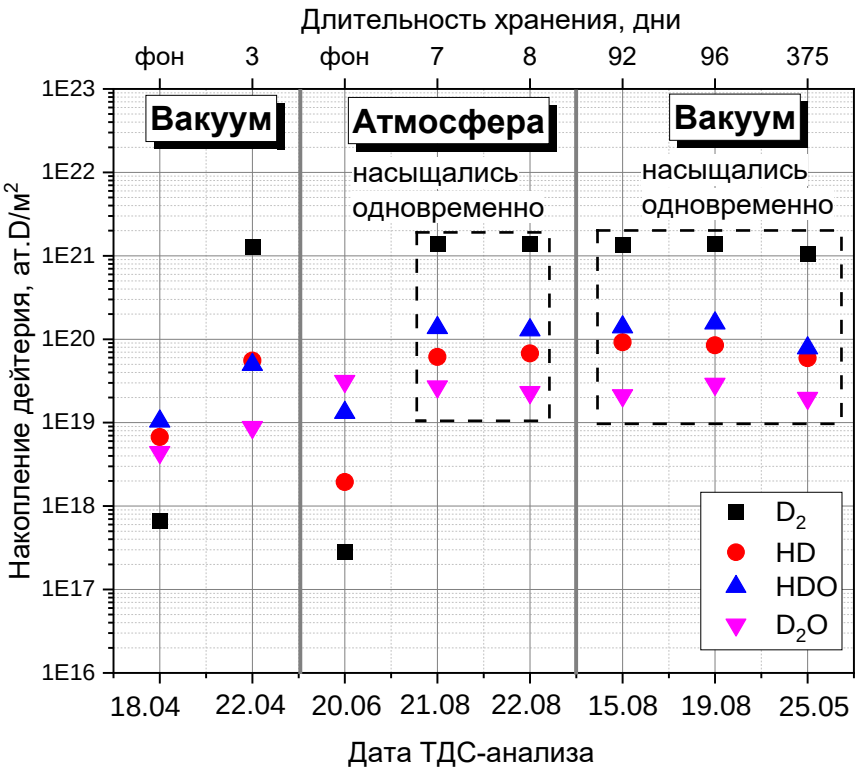


Рисунок 26 – Зависимость выхода дейтерия из образцов в зависимости от длительности и условий хранения образцов

Большинство образцов, обсуждающихся ниже, анализировалось на 3-30 день после насыщения. Из представленных на рисунке 26 данных видно, что на временной шкале до 3 месяцев нет необходимости выдерживать идентичные интервалы между насыщением и ТДС-анализом.

Образец, хранившийся в течение года после насыщения дейтерием, периодически контактировал с атмосферой во время извлечения образцов из вакуумного эксикатора. Выход дейтерия в составе D_2 и HD после года хранения снизился на 20–25 % по сравнению с выходом из образцов, хранившихся не более 3 месяцев. Зависимость содержания дейтерия в стали ЭК-181 и стали Eurofer от длительности и условий хранения обсуждается при участии автора в работе [145]. В [145] показано, что за полтора года хранения на атмосфере и в откачиваемом эксикаторе количество захваченного дейтерия снизилось в 1,5-3 раза в стали ЭК-181 и в 3-4 раза в стали Eurofer.

Результаты данного исследования в дальнейшем могут представлять практический интерес для оценки динамики выхода трития из конструкционных материалов термоядерного реактора.

3.3.Влияние толщины образца на выход дейтерия после насыщения из газа

Чтобы определить влияние толщины образца на накопление дейтерия, сравнивались результаты ТДС-анализа образцов толщиной от 0,25 мм до 2 мм, вырезанных из цилиндрического штабика из ЭК-181 перпендикулярно оси. Образцы насыщались в газе D_2 при температуре 473 К и давлении $5 \cdot 10^5$ Па в течение 25 ч. На рисунке 27 представлено сравнение спектров десорбции дейтерия из исследуемых образцов.

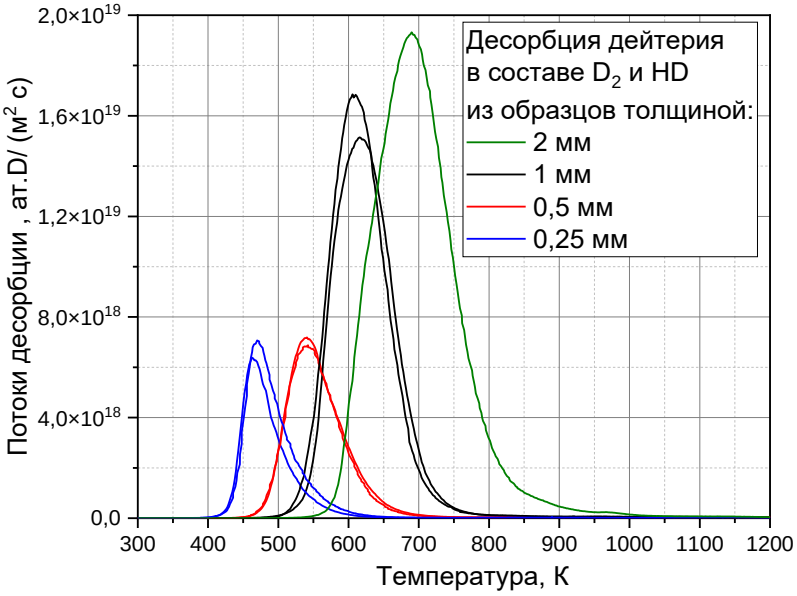


Рисунок 27 – Сравнение спектров десорбции D_2 и HD для насыщенных из газа образцов разной толщины

Из рисунка 28 следует, что накопление дейтерия в образцах стали ЭК-181 прямо пропорционально его толщине. Это согласуется с результатами работы [146], где было показано, что захват дейтерия в стали ЭК-181 хорошо описывает модель, в которой в объеме материала дейтерий находится в растворенном состоянии, а ловушки водорода присутствуют в узком приповерхностном слое толщиной 1 мкм.

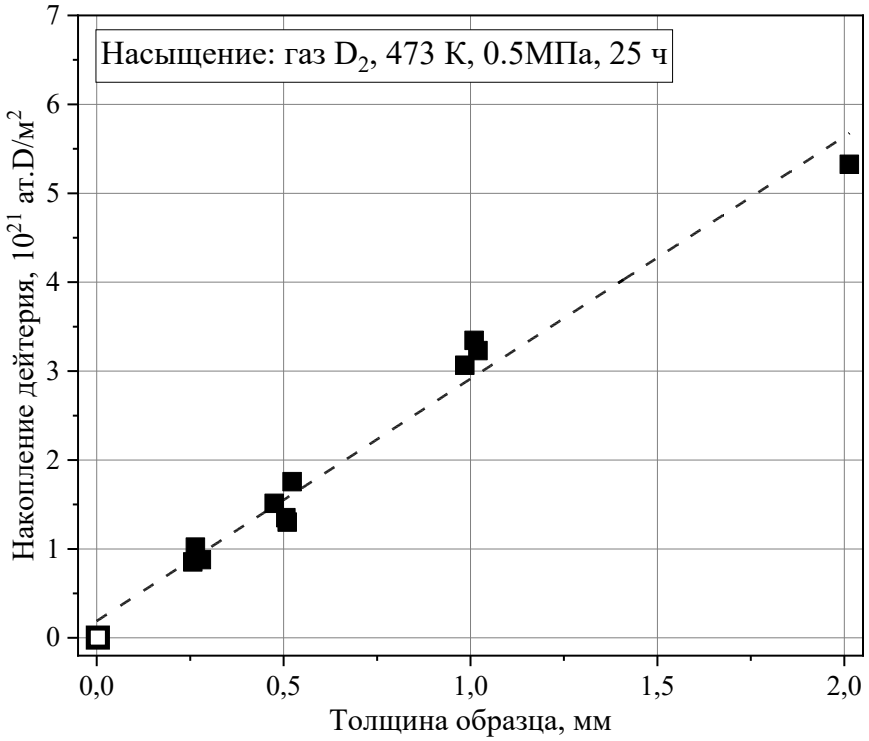


Рисунок 28 - Сравнение интегрального выхода дейтерия в зависимости от толщины образцов стали ЭК-181

3.4. Захват дейтерия в образцы из разного проката стали ЭК-181

Все обсуждаемые ранее образцы были вырезаны из цилиндрического штабика. В работе также проведено сравнение захвата дейтерия в образцах:

- из цилиндрического штабика диаметром ~1 см, вырезанных перпендикулярно оси,
- из плоского проката с начальной толщиной 0,86 мм,
- из плоского проката с начальной толщиной 3,4 мм.

Плоский лист толщиной 3,4 мм предварительно разделили пополам параллельно плоскости проката с помощью электроэрозионной резки. Все образцы были отполированы до одинаковой толщины 0,5 мм, после чего отожжены и насыщены в газе при температуре 473 К и давлении $5 \cdot 10^5$ Па в течение 25 ч. Использовали несколько образцов каждого вида. Из рисунка 29 видно, что ТДС-спектры дейтерия, десорбирующегося в составе молекул D_2 и HD, для образцов из плоского проката с толщиной 0,86 мм, совпадают, промежуток между измерениями составлял 2 недели.

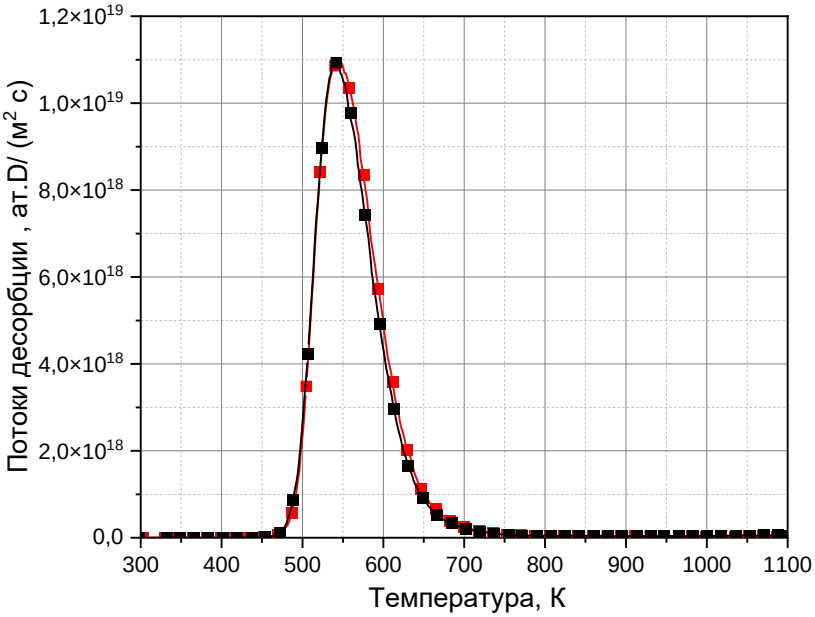


Рисунок 29 – Спектры десорбции дейтерия в составе D_2 и HD из двух образцов, вырезанных из плоского листа толщиной 0,86 мм, и одновременно насыщенных в газообразном D_2 (25 ч, 473 К, 0,5 МПа)

На рисунке 30 показаны термодесорбционные спектры дейтерия из образцов, вырезанных из разного проката. Все спектры имеют один пик десорбции с максимумом при температуре 530-550 К, при этом амплитуды пиков отличаются.

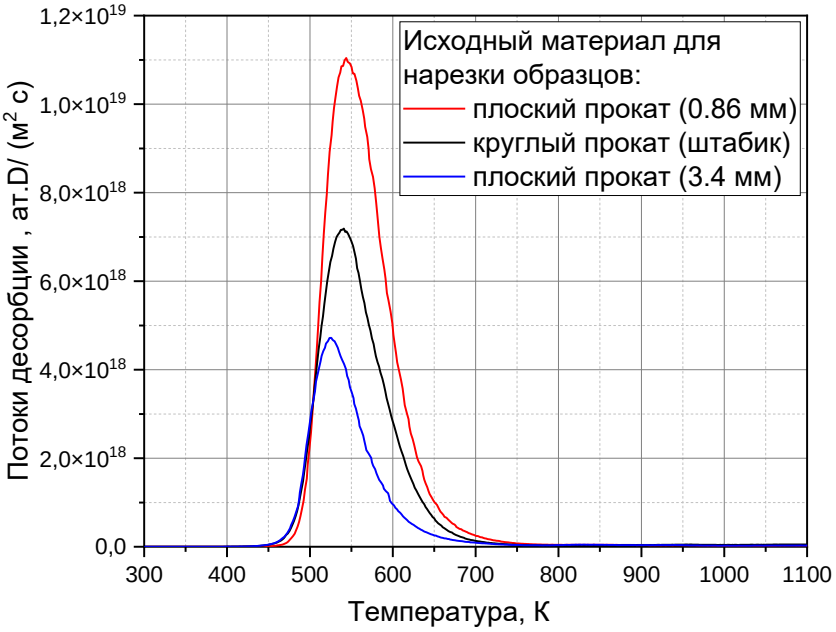


Рисунок 30 – Сравнение спектров десорбции дейтерия в составе D_2 и HD из образцов, вырезанных из плоского листа толщиной 0.86 мм, из цилиндрического штабика и из плоского листа с начальной толщиной 3.4 мм. Все образцы были насыщены в газообразном D_2 (25 ч; 473 К; 0,5 МПа)

На рисунке 31 сравнивается интегральный выход дейтерия в составе D_2 и HD из образцов, вырезанных из разного проката ЭК-181. Накопление дейтерия в образцах из тонкого проката (0,86 мм) в 2,6 раз выше по сравнению с накоплением в образцах из толстого проката. Данное отличие, вероятно, обусловлено различиями микроструктуры материала, полученного при различных термомеханических обработках. Подобным образом захват дейтерия в образцах поликристаллического вольфрама высокой чистоты может отличаться в несколько раз [147].

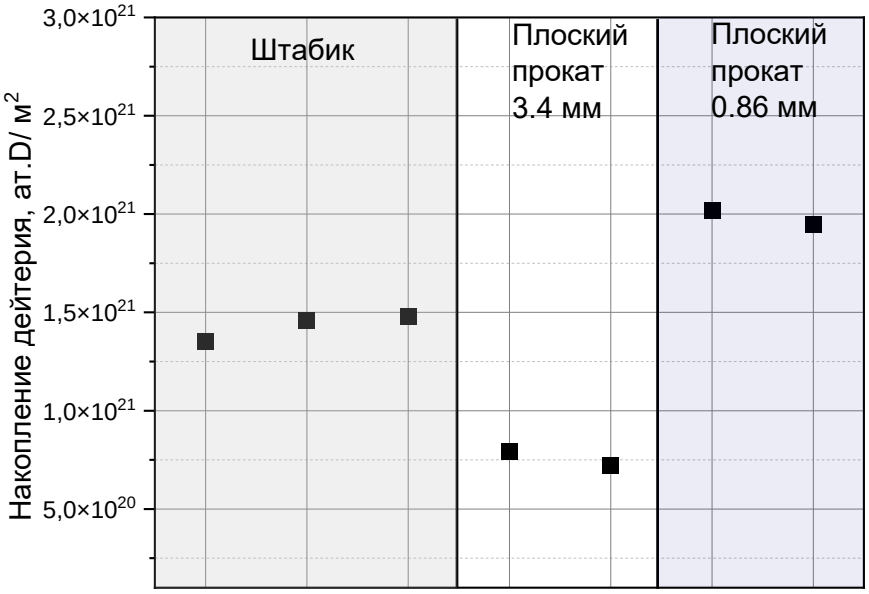


Рисунок 31 – Зависимость интегрального выхода дейтерия из образцов одинаковой толщины (0,5 мм), вырезанных из разного проката

3.5. Остаточное содержание дейтерия в стали ЭК-181 после ТДС-анализа

Термодесорбционная спектроскопия является наиболее широко используемым методом определения интегрального накопления изотопов водорода в металлах и сплавах. Максимальная температура образцов сталей при линейном нагреве в процессе ТДС-анализа согласно литературным данным, как правило, не превышает 1273 К (например, [114], [134]). При этом вопрос остаточного содержания дейтерия в сталях после ТДС-анализа в литературе не освещен. Чтобы убедиться, что при прогреве в ходе ТДС-анализа дейтерий полностью покидает образец, а не остается в высокоэнергетичных ловушках, были проведены дополнительные исследования.

Для определения остаточного содержания дейтерия использовались образцы, вырезанные из цилиндрического штабика. Остаточное содержание дейтерия в образцах определялось после насыщения в газе и последующего ТДС-анализа с линейным нагревом до максимальной температуры 1223 К. Остаточное содержание дейтерия определялось двумя способами: по результатам повторного ТДС-анализа с линейным нагревом до более высокой температуры

(1440 К), а также по выходу протонов в реакции $^{2}H(^{12}C, p)^{13}C$ при облучении ионами углерода на ускорителе ионов в Физико-энергетическом институте им. А.И. Лейпунского (г. Обнинск).

ТДС-анализ с прогревом до 1440 К

ТДС-анализ образца с нагревом до максимальной температуры 1440 К проводился на установке термодесорбционного анализа в НИЯУ МИФИ. Образец нагревался со скоростью 0,1 К/с. На рисунке 32 представлено изменение сигналов масс-спектрометра, соответствующих D_2 и HD. Из рисунка видно, что практически весь дейтерий десорбируется до 700 К. Незначительный рост сигнала 3 а.е.м. в конце спектра при ~1400 К коррелирует с ростом сигнала 2 а.е.м. и, вероятно, связан преимущественно с десорбцией газов из материалов установки. Из результатов ТДС-анализа следует, что выход дейтерия в составе D_2 и HD после 1200 К составляет ~1 % от общего выхода дейтерия.

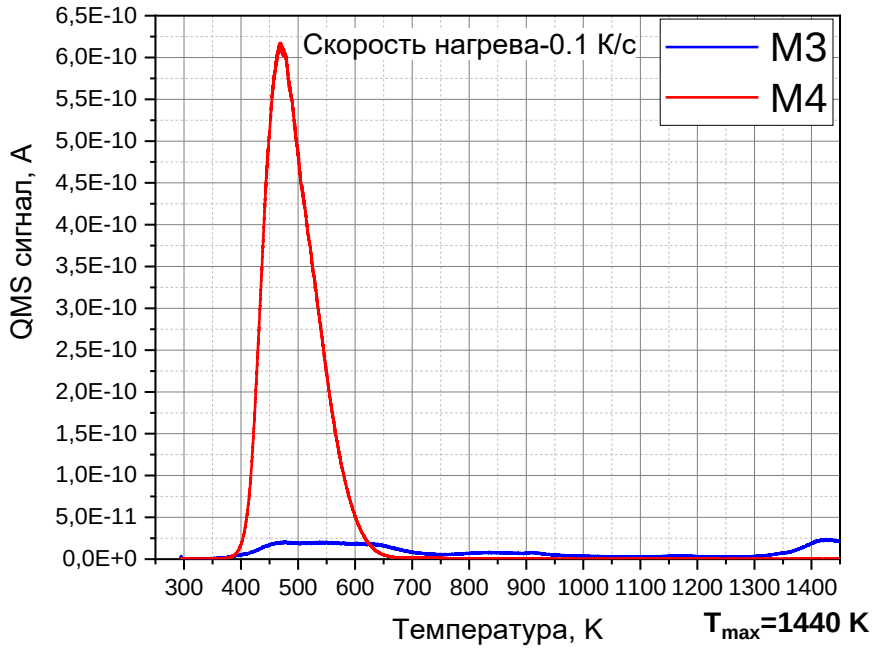


Рисунок 32 – Спектр десорбции дейтерия из образца толщиной 0,5 мм при линейном нагреве до максимальной температуры 1440 К

Анализ методом ядерных реакций

Остаточное содержание дейтерия после ТДС-анализа (прогрев до 1223 К) определялось путем облучения ионами углерода на ускорителе ионов «Тандем-3М» в Физико-энергетическом институте им. А.И. Лейпунского [3].

Верхняя оценка остаточного содержания дейтерия в образцах стали ЭК-181 после термодесорбции была получена путем сравнения выхода протонов в реакции $^{2}H(^{12}C, p)^{13}C$ из исследуемых образцов и из реперного образца, не взаимодействующего с дейтерием. Измерения проводились при энергии пучка ионов углерода с энергией 9 МэВ под углом 120°.

На рисунке 33 показаны спектры выхода протонов из образца, не взаимодействовавшего с дейтерием (а), образца, насыщенного дейтерием (г) и двух образцов после насыщения дейтерием и ТДС-анализа (б, в). На спектре насыщенного дейтерием образца видна область, где наблюдается пик, обусловленный наличием дейтерием вблизи поверхности. Сумма отсчетов в этой области для одного из образцов после ТДС-анализа (Рисунок 33, б) совпадает в пределах статистической погрешности с суммой отсчетов образца, не взаимодействовавшего с дейтерием (Рисунок 33, а). Для другого образца, подвергнутому ТДС-анализу (Рисунок 33, в), зарегистрированный сигнал лежит чуть выше критического предела, который был принят согласно работе [148] на уровне $2{,}33\sigma_b$, где σ_b – стандартное отклонение для сигнала фонового образца. С учетом фона остаточное содержание дейтерия в этом образце на глубине анализируемого слоя 1,2 мкм составляет $N_я \sim 10^{18}$ ат/м^2, что составляет менее 1 % от начального содержания после насыщения в газе. На большей глубине уровень сигнала дейтерия ниже предела обнаружения.

Таким образом, в ходе ТДС-анализа из образца извлекается бóльшая часть дейтерия – более 99% от начального содержания после насыщения.

[3] Автор выражает благодарность сотрудникам Физико-энергетического института им. А.И. Лейпунского за проведение анализа содержания дейтерия методом ядерных реакций.

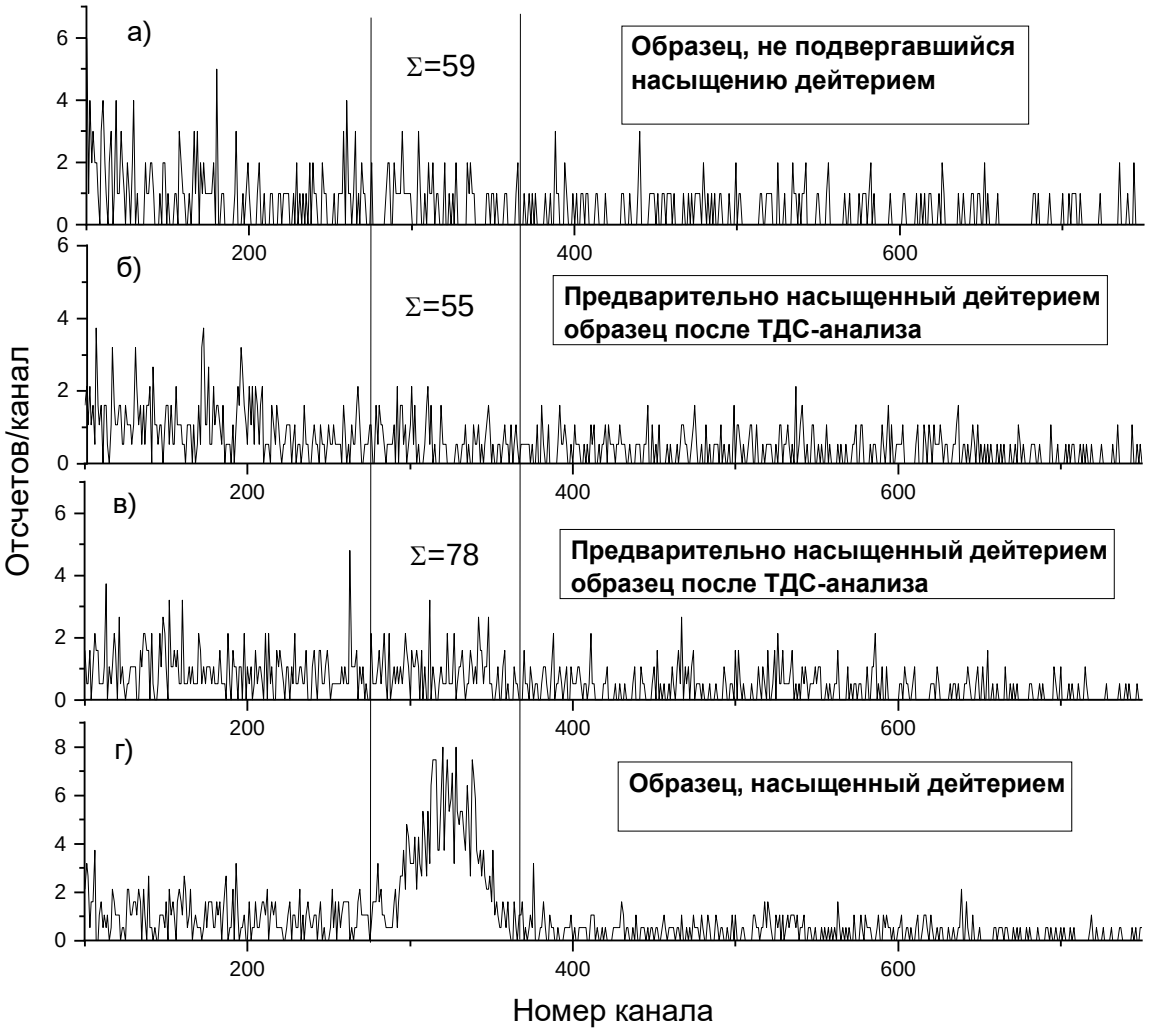


Рисунок 33 – Участок спектра протонов, из которого определялось остаточное содержание дейтерия в образцах после термодесорбции

3.6. Выводы по главе 3

1. Сравнение накопления дейтерия после выдержки в газе D_2 (473 К, 25 ч, 0,5 МПа) и после облучения D-плазмой (473 К, $1 \cdot 10^{25}$ ат.D/м^2) показывает, что выход дейтерия из образцов в составе D_2 и HD после насыщения из газа в среднем выше в 7 раз. Наблюдаемое различие в содержании дейтерия после насыщения образцов из газа и из плазмы может объясняться тем, что при выдержке в газе достигается равномерное насыщение дейтерием по объему образца, в то время как при облучении плазмой высокие концентрации дейтерия достигаются только в приповерхностном слое, что подтверждается литературными данными.

2. С целью оценки воспроизводимости результатов ТДС-анализа и однородности исследуемого материала содержание дейтерия определялось в нескольких образцах, насыщенных при одинаковых условиях. Результаты интегрирования спектров, полученных на разных установках, при разном способе нагрева образцов и разных способах калибровки измерительных приборов, различаются не более чем на 14 %. Согласно полученным результатам расхождение в содержании дейтерия от образца к образцу может достигать ~17 %.

3. Поскольку длительность хранения в вакууме между процессами насыщения/удаления дейтерия и термодесорбционным анализом для образцов неодинакова, необходимо определить влияние длительности хранения в вакууме и контакта с атмосферой на содержание дейтерия. После длительного хранения образцов в вакууме (до 3 месяцев) снижения содержания дейтерия в образцах по результатам ТДС-анализа не наблюдалось.

4. На захват дейтерия в образцах стали ЭК-181 влияет вид металлопроката. Накопление дейтерия в образцах из тонкого листового проката (0,86 мм) в 2,6 раз выше по сравнению с накоплением в образцах из толстого проката (3,4 мм). Накопление дейтерия в образцах из круглого проката (цилиндрического штабика) в ~2 раза выше по сравнению с образцами из толстого листового проката (3,4 мм).

5. Накопление дейтерия в стали ЭК-181 при насыщении в газе прямо пропорционально объему образцов.

6. Линейный нагрев до температуры 1223 К при термодесорбционном анализе позволяет извлечь бóльшую часть дейтерия из образцов стали ЭК-181. Остаточное содержание дейтерия в образцах после ТДС-анализа составляет менее ~1 %.

ГЛАВА 4. УДАЛЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ ИЗ СТАЛИ ЭК-181

4.1. Удаление дейтерия путем прогрева в вакууме

В работе исследована эффективность удаления дейтерия из стали ЭК-181 путем прогрева в вакууме. Для исследования влияния температуры прогрева использовались образцы толщиной 0,5 мм. Для исследования влияния толщины образцов на десорбцию дейтерия при фиксированной температуре использовались образцы разной толщины – от 0,25 мм до 2 мм. Все образцы были вырезаны из цилиндрического штабика и предварительно насыщены в газе D_2 (25 ч, 0.5 МПа, 473 К).

Влияние температуры на десорбцию дейтерия при прогреве в вакууме

После насыщения дейтерием образец толщиной 0,5 мм помещался в держатель в основной камере стенда «ТДС». После откачки камеры до высокого вакуума (~ 10^{-7} Па) образец нагревался со скоростью 0,5 К/с до заданной температуры в диапазоне 373 – 623 К, при которой далее выдерживался в течение 1 ч. Для прогрева при каждой температуре использовалось по одному образцу толщиной 0,5 мм. Камера непрерывно откачивалась с помощью турбомолекулярных и форвакуумного насосов. После часового прогрева образец остывал до комнатной температуры. Затем проводился термодесорбционный анализ содержания дейтерия в образце. Поскольку прогрев в вакууме и термодесорбционный анализ проводились последовательно в одной камере, между двумя этими процессами образцы не контактировали с атмосферой. На рисунке 34 представлены зависимости десорбционного потока дейтерия в составе D_2 и HD от времени при выдержке в вакууме при нескольких температурах.

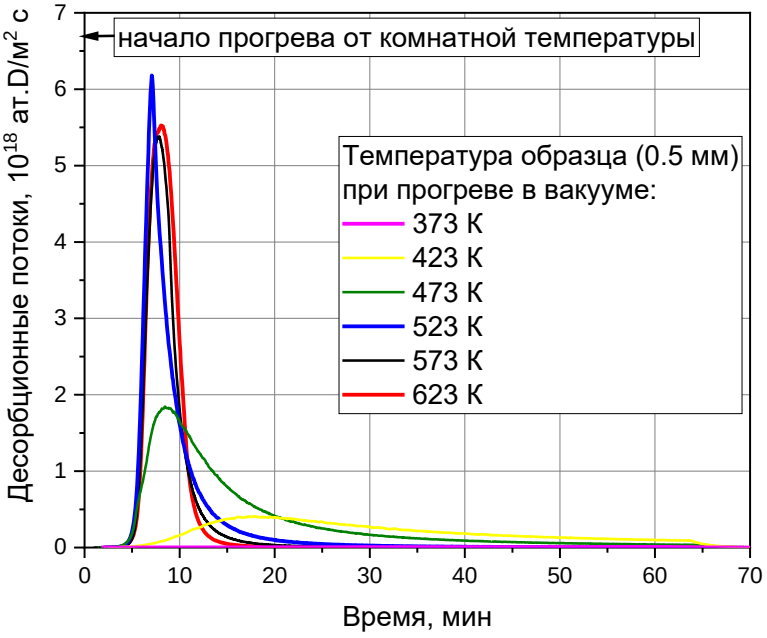


Рисунок 34 – Десорбция дейтерия в составе молекул D_2 и HD из образца стали ЭК-181 при прогреве в вакууме при температурах в диапазоне 373 – 623 К

Содержание дейтерия в образцах после прогрева в вакууме сравнивали с начальным содержанием дейтерия в образце после насыщения из газа. Степень извлечения (F) рассчитывалась по формуле:

$$F = \frac{[D]_0 - [D]_{ост}}{[D]_0} \cdot 100\%, \quad (28)$$

где $[D]_0$ – содержание дейтерия в образце после насыщения (начальное содержание), $[D]_{ост}$ – содержание дейтерия в образце, оставшееся после прогрева в вакууме или воздействия водорода в виде газа или плазмы.

На рисунке 35 представлены остаточное содержание дейтерия (черные маркеры) и степень извлечения (синие маркеры) в зависимости от температуры, при которой насыщенный дейтерием образец толщиной 0,5 мм прогревался в вакууме. Для сравнения также представлено содержание дейтерия в образце, не подвергавшемся прогреву в вакууме при фиксированной температуре.

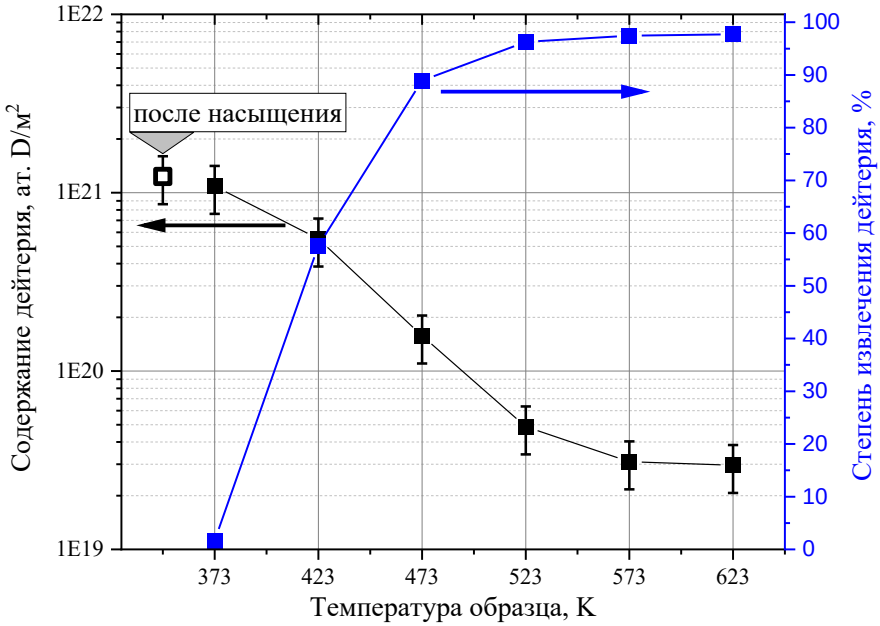


Рисунок 35 – Содержание дейтерия (черные маркеры) и степень извлечения дейтерия (синие маркеры) из образцов толщиной 0,5 мм после выдержки в вакууме в течение 1 ч при разных температурах

Прогрев при 373 К в течение 1 ч не оказал заметного влияния на содержание дейтерия в образце, в то время как увеличение температуры до 423 К позволило снизить содержание дейтерия вдвое. После прогрева в течение 1 ч при температуре 523 К содержание дейтерия в образце не превышает 4% от начального содержания. Остаточное содержание дейтерия в образцах после прогрева при 573 К и 623 К составляет около 2 % от начального содержания.

Зависимость времени удаления дейтерия из стали ЭК-181 от толщины образцов

В работе проводилось измерение потоков десорбции при прогреве в вакууме образцов толщиной 0,25 мм, 0,5 мм, 1 мм и 2 мм при температуре 473 К. Определялось время, необходимое для удаления дейтерия из этих образцов путем прогрева в вакууме. Образец помещался в держатель в основной камере стенда «ТДС». После откачки камеры до высокого вакуума (~10^{-7} Па) образец нагревался со скоростью 0,5 К/с до температуры 473 К, после чего температура поддерживалась фиксированной. Десорбирующиеся потоки газов регистрировались с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Прогрев образца продолжался до выхода значений парциальных давлений D_2 и HD на уровень фоновых значений. После остывания образца до комнатной температуры проводился ТДС-анализ для определения остаточного содержания дейтерия.

На рисунке 36 представлены зависимости десорбирующихся потоков дейтерия в составе молекул D_2 и HD от времени прогрева образцов разной толщины. Начальный момент времени на рисунке 36 соответствует началу прогрева образцов от комнатной температуры. Из рисунка видно, что время, необходимое для снижения значений парциальных давлений десорбирующихся газов до уровня фоновых, увеличивается пропорционально толщине образцов.

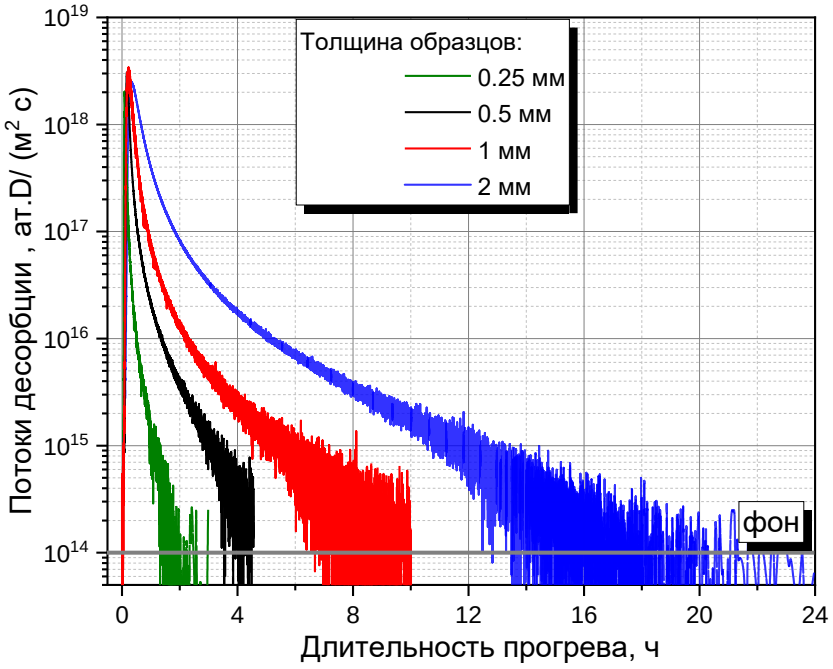


Рисунок 36 – Потоки десорбции дейтерия в составе D_2 и HD из образцов стали ЭК-181 разной толщины при прогреве в вакууме при температуре 473 К

На рисунке 37 представлена зависимость интегрального выхода дейтерия из стали ЭК-181 от толщины образцов. Прогрев производился до снижения парциальных давлений десорбирующихся газов до фоновых значений. Из рисунка 37 видно, что количество

десорбировавшегося дейтерия пропорционально толщине образца, что позволяет экстраполировать полученные результаты на больший объем образцов или деталей.

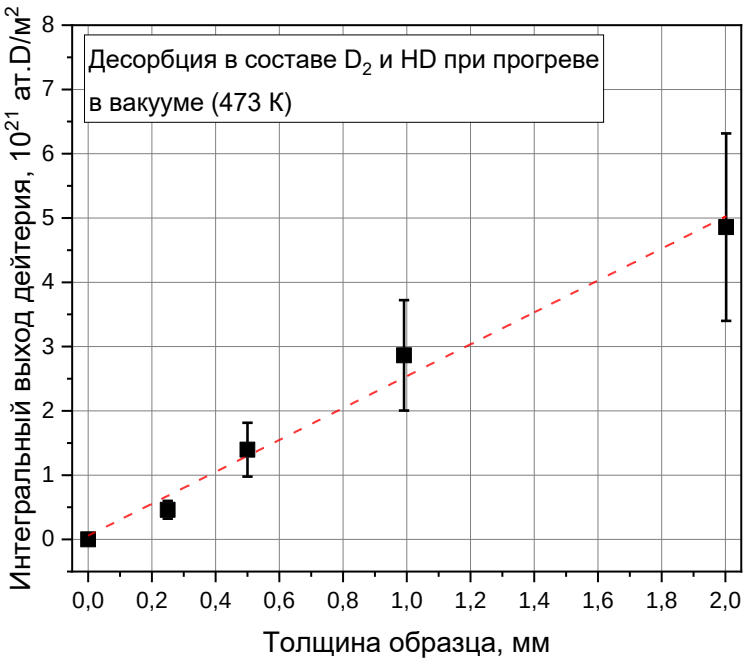


Рисунок 37 – Интегральный выход дейтерия из образцов стали ЭК-181 разной толщины в ходе прогрева в вакууме при 473 К

На рисунке 38 представлены спектры десорбции дейтерия в составе D_2 (рисунок а) и HD (рисунок б) из образцов стали ЭК-181 после длительного прогрева в вакууме при 473 К до удаления дейтерия. Остаточное содержание дейтерия после длительного прогрева в вакууме при температуре 473 К пропорционально толщине образцов (Рисунок 39) и составляет порядка 1% от исходного накопления дейтерия, что свидетельствует о высокой эффективности удаления дейтерия.

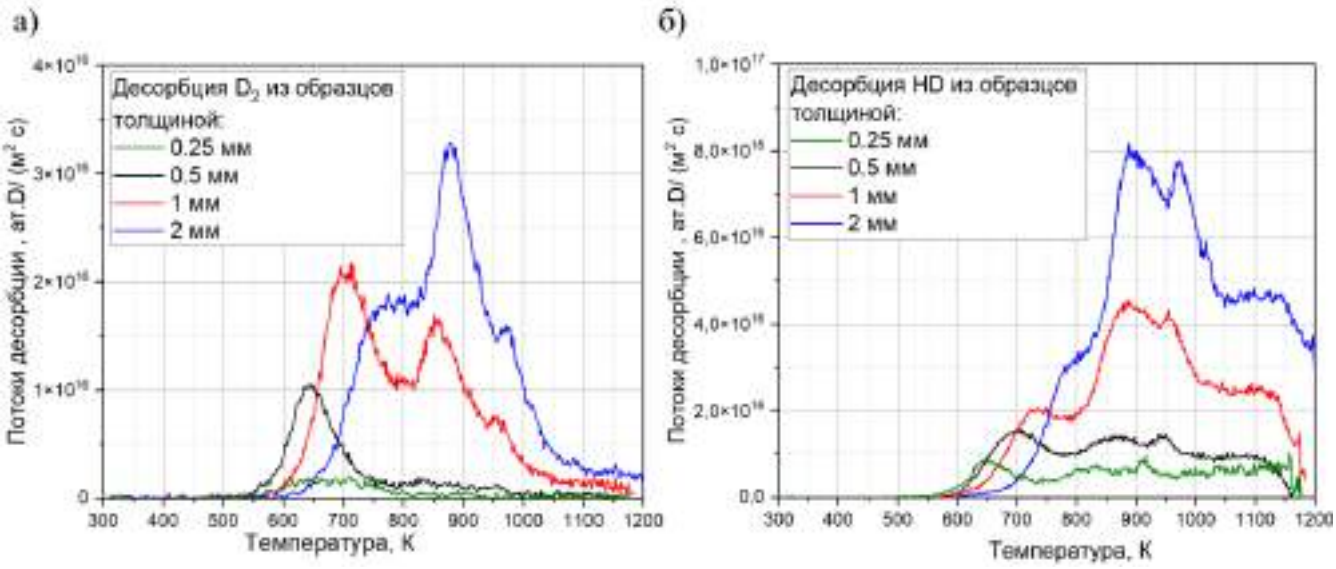


Рисунок 38 - Спектры десорбции дейтерия из образцов стали ЭК-181 после длительного прогрева в вакууме при 473 К до полного удаления дейтерия: а) десорбция D_2, б) десорбция HD

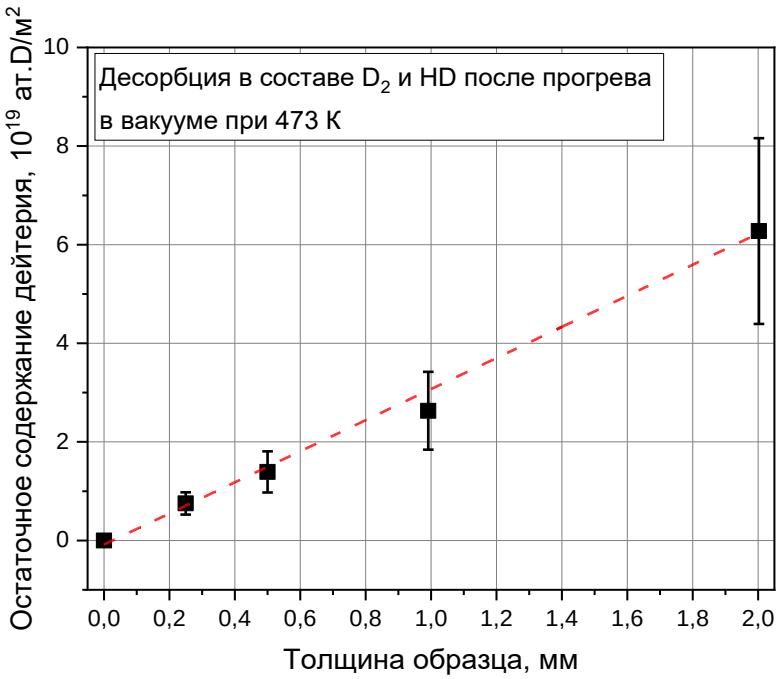


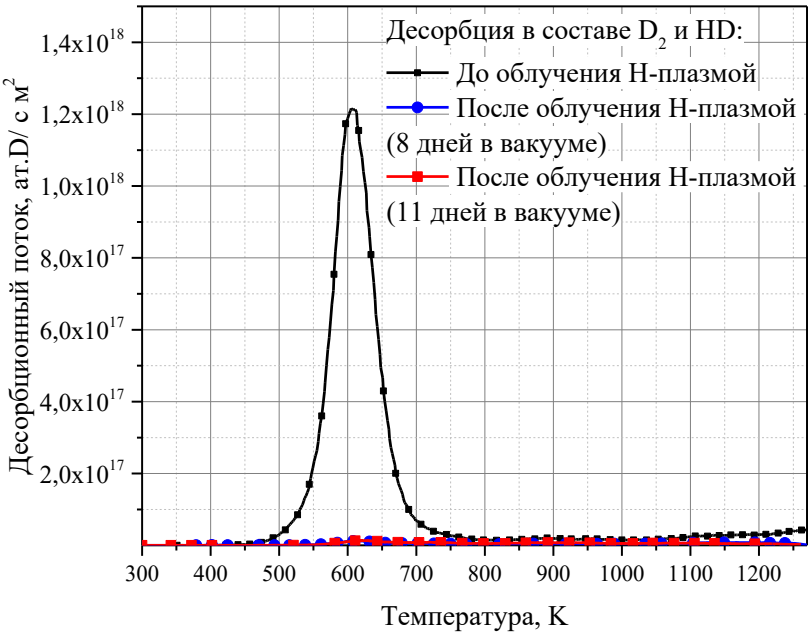
Рисунок 39 – Зависимость от толщины образца остаточного содержания дейтерия в стали ЭК-181 после прогрева в вакууме при 473 К

4.2.Удаление дейтерия путем облучения протиевой плазмой

Два образца, облученные D-плазмой до дозы $1 \cdot 10^{25}$ ат.D/м^2 при температуре 473 К, облучались Н-плазмой до той же дозы при той же температуре. На рисунке 40 представлено сравнение спектров десорбции дейтерия из образца, облученного D-плазмой, и образцов, облученных последовательно D- и Н-плазмой. После облучения Н-плазмой содержание дейтерия

существенно уменьшилось. Поскольку десорбция дейтерия после облучения Н-плазмой существенно ниже, на рисунке 40 (б) для наглядности представлены спектры образцов, последовательно облученных дейтериевой и протиевой плазмой, в увеличенном масштабе. ТДС-спектры для двух образцов, облученных Н-плазмой, практически одинаковы (Рисунок 40 (б)).

а)



б)

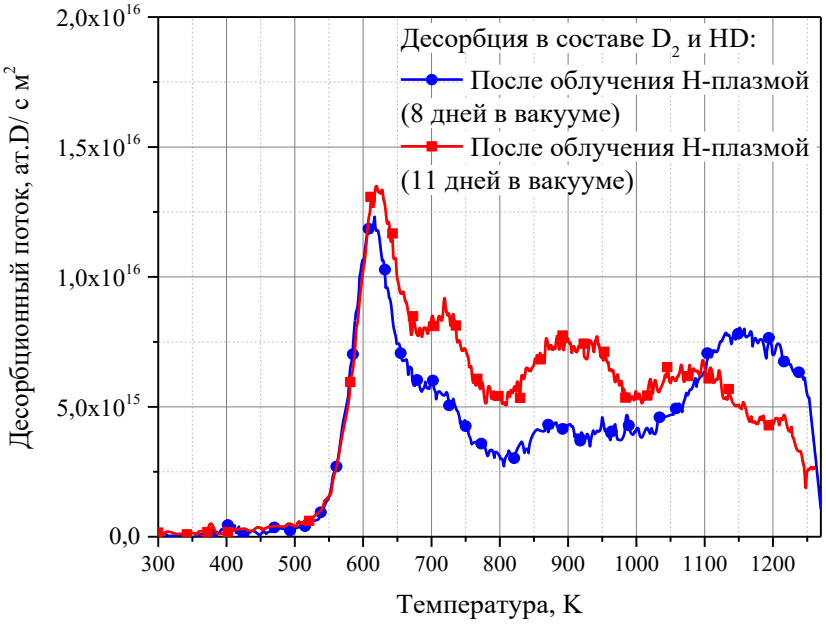


Рисунок 40 – Сравнение ТДС-спектров облучённых D-плазмой образцов без последующего облучения Н-плазмой и после облучения Н-плазмой

На рисунке 41 показано интегральное количество дейтерия, десорбировавшегося из образцов в составе молекул D_2 и HD, D_2O и HDO. Для сравнения также представлены результаты термодесорбционных измерений с пустым образцом. Из представленных на рисунке 41 данных видно, что облучение H-плазмой позволило существенно снизить содержание дейтерия в образцах. После облучения H-плазмой интегральный выход дейтерия в составе D_2 и HD снизился в ~25 раз по сравнению с образцами, облученными только D-плазмой. Результаты исследования удаления дейтерия из стали ЭК-181 путем облучения протиевой плазмой опубликованы в работе [149].

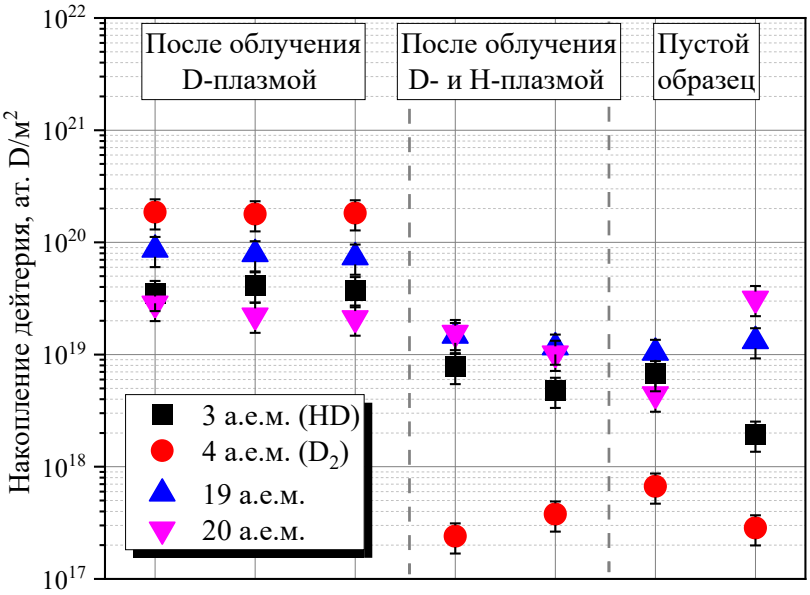


Рисунок 41 – Интегральное количество дейтерия, десорбировавшегося в составе D_2, HD, HDO и D_2O из образцов после облучения D-плазмой и после последовательного облучения D- и H-плазмой

Влияние дозы облучения протиевой плазмой на удаление дейтерия из стали ЭК-181

Три образца после облучения дейтериевой плазмой (доза $1{\cdot}10^{25}$ ат.D/м^2, 473 К) облучались H-плазмой до доз $1{\cdot}10^{25}$ ат.H/м^2, $5{\cdot}10^{24}$ ат.H/м^2 и $1{\cdot}10^{24}$ ат.H/м^2 в течение ~13 часов, ~6 часов и 1,5 часов, соответственно. Анализ содержания дейтерия в двух образцах (облученных до доз $5{\cdot}10^{24}$ ат.H/м^2 и $1{\cdot}10^{24}$ ат.H/м^2) проводился на установке в НИЯУ МИФИ, где скорость нагрева образцов составляла 2 К/с. ТДС-анализ третьего образца (облученного до дозы $1{\cdot}10^{25}$ ат.H/м^2) проводился в НИЦ «Курчатовский институт». В процессе перемещения между установками образцы хранились в эксикаторе. Из рисунка 42, на котором представлены ТДС-спектры десорбции дейтерия после облучения до доз $5{\cdot}10^{24}$ ат.H/м^2 и $1{\cdot}10^{24}$ ат.H/м^2, видно, что после облучения H-плазмой до более высокой дозы десорбционные потоки дейтерия из образца ниже.

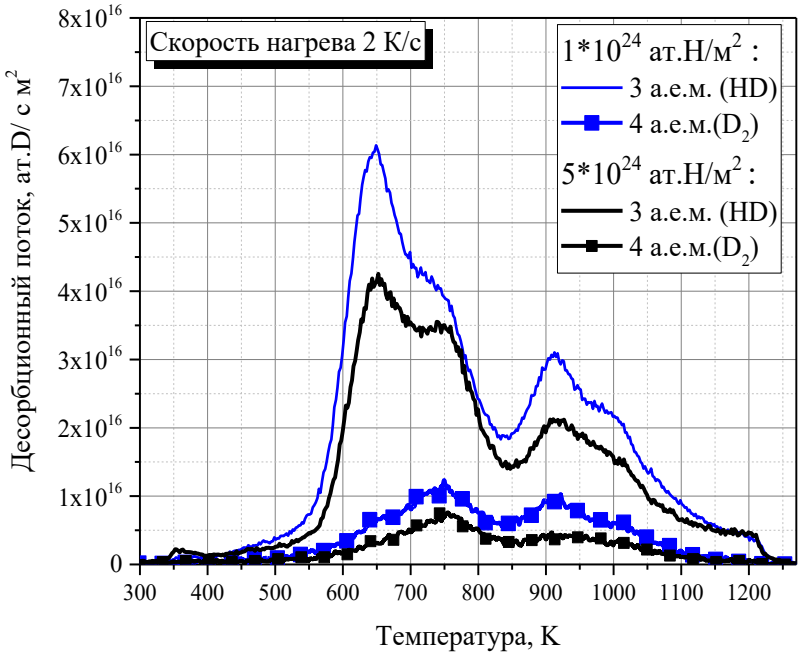


Рисунок 42– ТДС-спектры образцов, последовательно облучённых дейтериевой и протиевой плазмой

На рисунке 43 представлены интегралы ТДС-спектров молекул D_2 и HD до и после удаления дейтерия путем облучения Н-плазмой до интегральных доз $1 \cdot 10^{24}$ ат.Н/м^2 – $1 \cdot 10^{25}$ ат.Н/м^2. Облучение Н-плазмой до наименьшей дозы $1 \cdot 10^{24}$ ат.Н/м^2 позволило снизить выход дейтерия уже на порядок по сравнению с исходным содержанием.

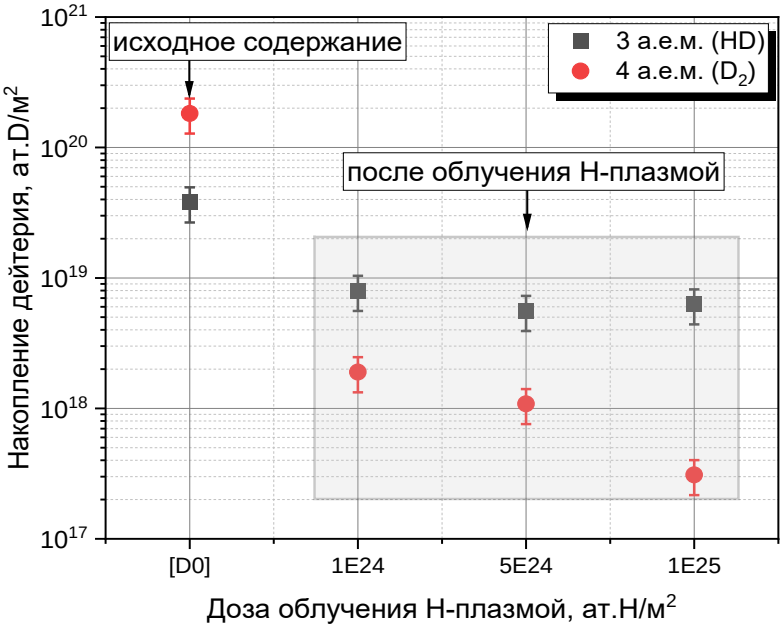


Рисунок 43 – Количество дейтерия, десорбировавшегося в составе молекул D_2 и HD после облучения D-плазмой, после облучения D-плазмой и последующего удаления дейтерия путем облучения Н-плазмой

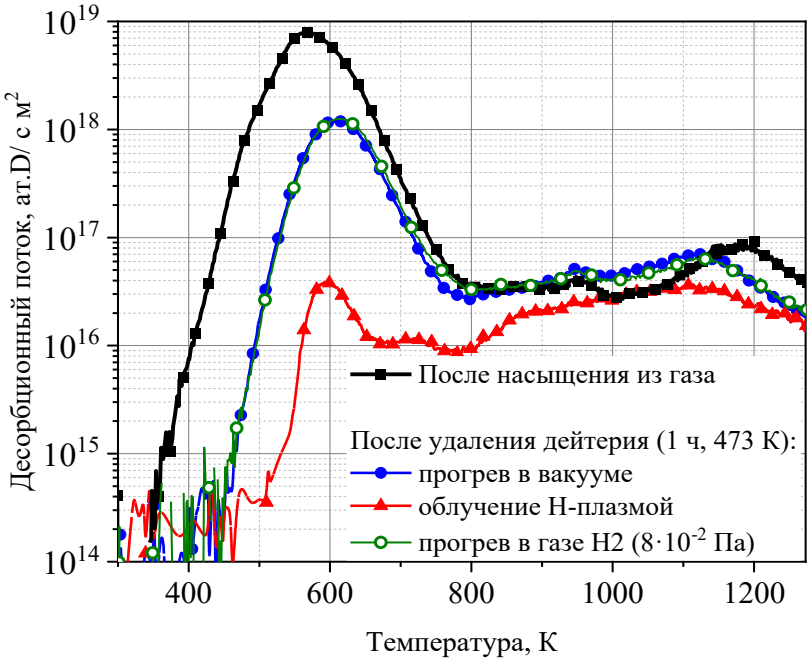
4.3. Сравнение эффективностей удаления дейтерия путем облучения водородной плазмой и путем прогрева в вакууме

При облучении водородной плазмой также оказывают воздействие повышенная температура и остаточное давление протия в камере. При облучении плазмой давление газа в камере составляло порядка ~10^{-1} Па. Чтобы выделить эффект воздействия плазмы, необходимо оценить вклад термодегазации и воздействия газообразного протия в удаление дейтерия из образцов. Для этого образцы стали ЭК-181 насытили в газообразном дейтерии при температуре 473 К и давлении 0,5 МПа в течение 25 ч. После насыщения дейтерием один образец облучали протиевой плазмой в течение 1 ч при температуре 473 К до дозы $5{,}7 \cdot 10^{23}$ ат.Н/м^2, другой образец выдерживали в вакууме в течение 1 ч при той же температуре, а третий прогревали в газообразном водороде в течение 1 ч при той же температуре и давлении $8 \cdot 10^{-2}$ Па. Во время всех процедур удаления дейтерия образцы размещались в держателе для образцов в камере стенда «ПИМ». При прогреве в вакууме камера, в которой размещался держатель с образцом, непрерывно откачивалась турбомолекулярным и форвакуумным насосами, давление в камере не превышало 10^{-4} Па.

Содержание дейтерия в образцах после описанных процедур определяли методом термодесорбции. На рисунке 44 сравниваются спектры десорбции дейтерия из обсуждаемых образцов. После прогрева в вакууме основная часть дейтерия десорбируется из образца в составе молекул D_2, после облучения Н-плазмой – в составе молекул HD. На термодесорбционных спектрах характерный пик выхода дейтерия наблюдается при температуре около 600 К.

Содержание дейтерия в образцах после насыщения, а также после процедур удаления дейтерия представлено на рисунке 45. После облучения Н-плазмой (473 К, 1 ч) количество дейтерия, десорбировавшегося в составе D_2, снизилось относительно начального содержания на ~ 3 порядка, после выдержки в вакууме при тех же условиях – в ~ 7 раз. При этом количество дейтерия, десорбировавшееся в составе HD, после облучения Н-плазмой снизилось в 3 раза, после выдержки в вакууме – на 28 %. Прогрев в вакууме и прогрев в газообразном H_2 при давлении $8 \cdot 10^{-2}$ Па приводят к одинаковому остаточному содержанию дейтерия в образцах. Таким образом, облучение протиевой плазмой – более эффективный способ удаления дейтерия из стали ЭК-181, чем прогрев в вакууме и в газе H_2 при указанных условиях.

а)



б)

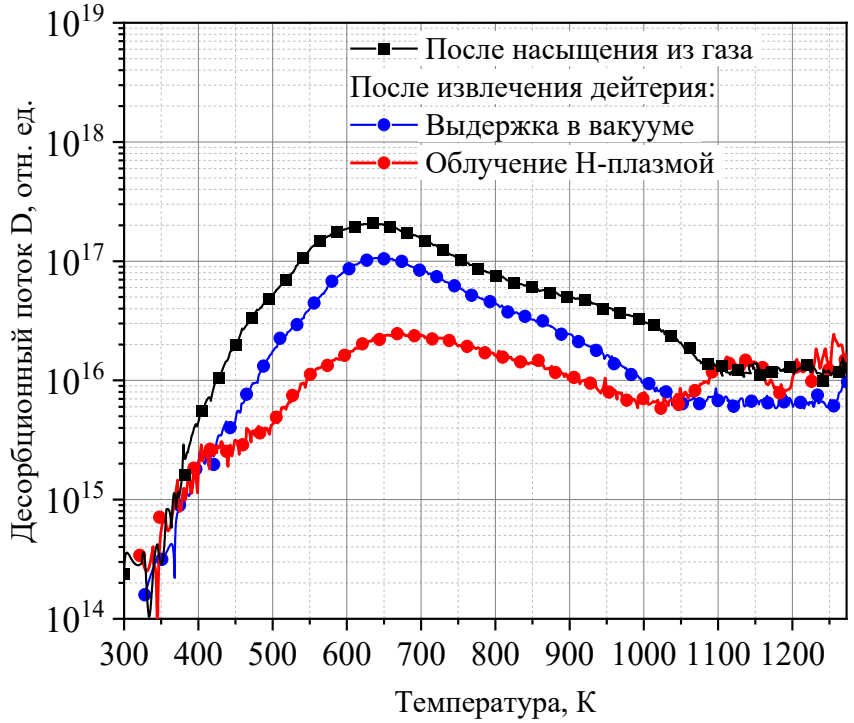


Рисунок 44 – ТДС-спектры дейтерия из образцов стали ЭК-181, насыщенных дейтерием, до и после процедур удаления дейтерия: а) в составе молекул D_2 и HD, б) в составе молекул D_2O и HDO

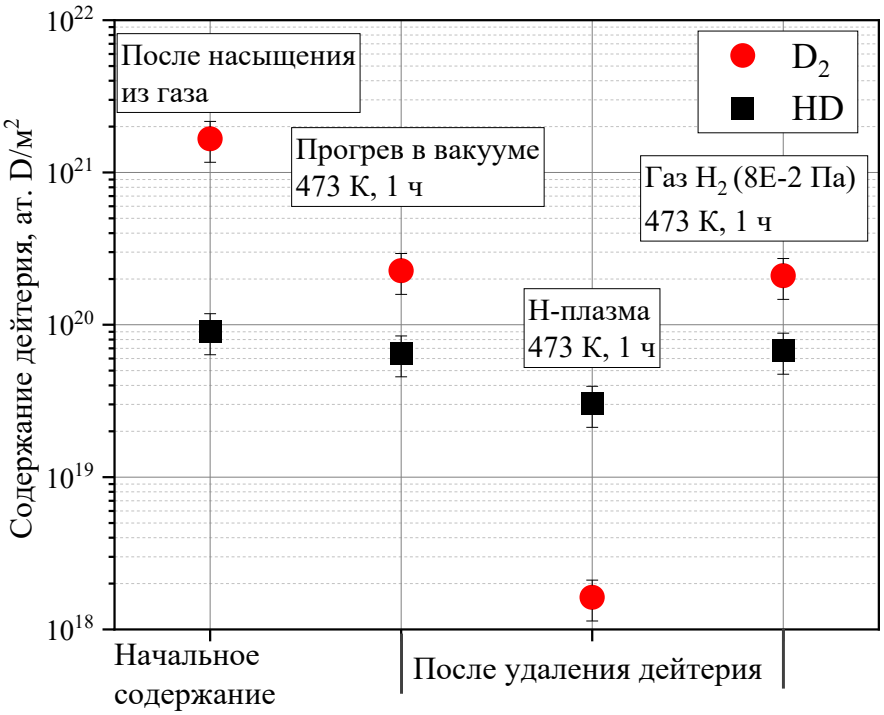
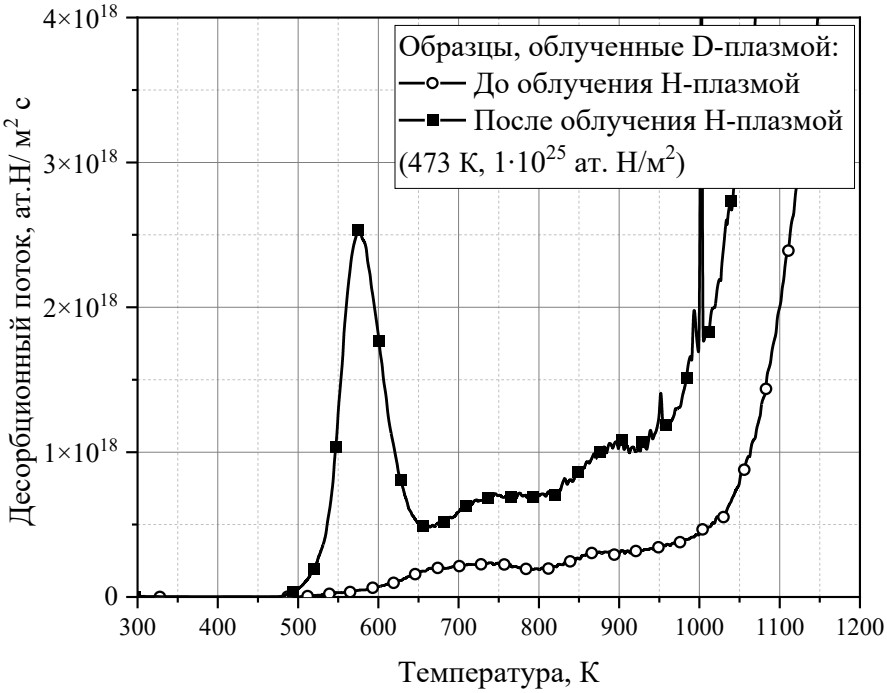


Рисунок 45 - Интегральное количество дейтерия, десорбировавшегося из образцов, после насыщения дейтерием из газа, после насыщения дейтерием из газа и последующего облучения Н-плазмой в течение 1 ч, после насыщения дейтерием из газа и прогрева в вакууме в течение 1ч, после насыщения дейтерием из газа и прогрева в газе H_2 при давлении $8 \cdot 10^{-2}$ Па в течение 1ч

На рисунке 46 показаны спектры десорбции H_2 из насыщенных дейтерием образцов, не подвергавшихся облучению Н-плазмой и облученных Н-плазмой. После облучения Н-плазмой образцов, содержащих дейтерий, на ТДС-спектрах при температуре около 570 К наблюдается пик протия, который отсутствует на спектрах образцов, не облучавшихся Н-плазмой. На спектрах десорбции из образцов после облучения D-плазмой (Рисунок 23) при температуре 600 К наблюдался пик дейтерия. Поскольку пики протия и дейтерия наблюдаются при близких температурах, это подтверждает, что протий занимает в стали позиции, в которых ранее находился дейтерий.

Так как на ТДС-спектрах образцов, насыщенных дейтерием, отсутствуют высокотемпературные пики, на рисунке 46 высокие десорбционные потоки водорода в высокотемпературной области спектра не связаны с выделением водорода из образцов. Поскольку водород – доминирующая компонента остаточного газа в высоковакуумных установках, он присутствует повсеместно в материалах и на поверхностях, окружающих образец. При прогреве образца нагреваются окружающие элементы вакуумной камеры, из материалов которых десорбируется водород.

а)



б)

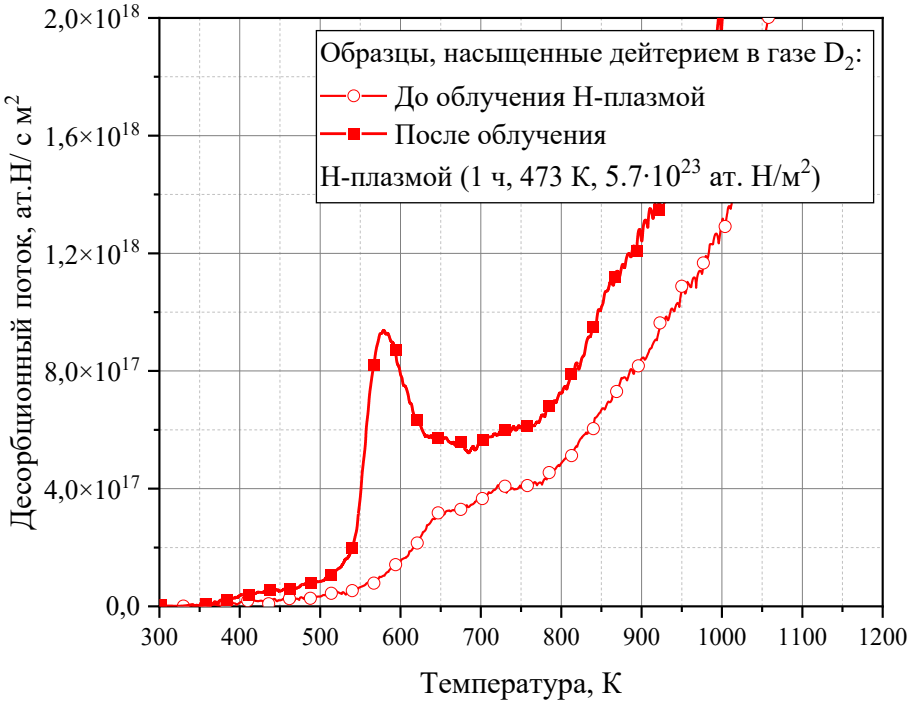


Рисунок 46 – Сравнение спектров десорбции H_2 из образцов, не облучавшихся H-плазмой и после облучения H-плазмой: а) образцы, облученные D-плазмой ($1\cdot10^{25}$ ат. D/м^2, 473 К); б) образцы, насыщенные дейтерием путем выдержки в газе (473 К, 0,5 МПа, 25 ч)

4.4. Удаление дейтерия из стали ЭК-181 путем прогрева в газообразном водороде

Образцы толщиной 0,5 мм, насыщенные дейтерием из газа (25 ч, 473 К, 0,5 МПа), экспонировались в газообразном протии при разных давлениях в модуле насыщения. Содержание дейтерия в образцах определялось методом термодесорбционной спектроскопии. В таблице 8 представлены условия выдержки образцов в газообразном протии.

Таблица 8 – Условия экспозиции образцов в газе H_2

Температура образца при прогреве в газе, К	Давление водорода, Па	Время экспонирования в газообразном водороде, ч
473	$5\cdot10^3$	2
	$5\cdot10^4$	
	$1\cdot10^5$	
	$5\cdot10^5$	
473	$1\cdot10^5$	1
373	$1\cdot10^5$	

На рисунке 47 представлены спектры десорбции дейтерия из образцов после выдержки в газе H_2 при давлениях $5\cdot10^4$ – $5\cdot10^5$ Па при температуре 473 К в течение 2 часов. Дейтерий десорбируется преимущественно в составе HD, выход дейтерия в составе D_2 на порядок ниже.

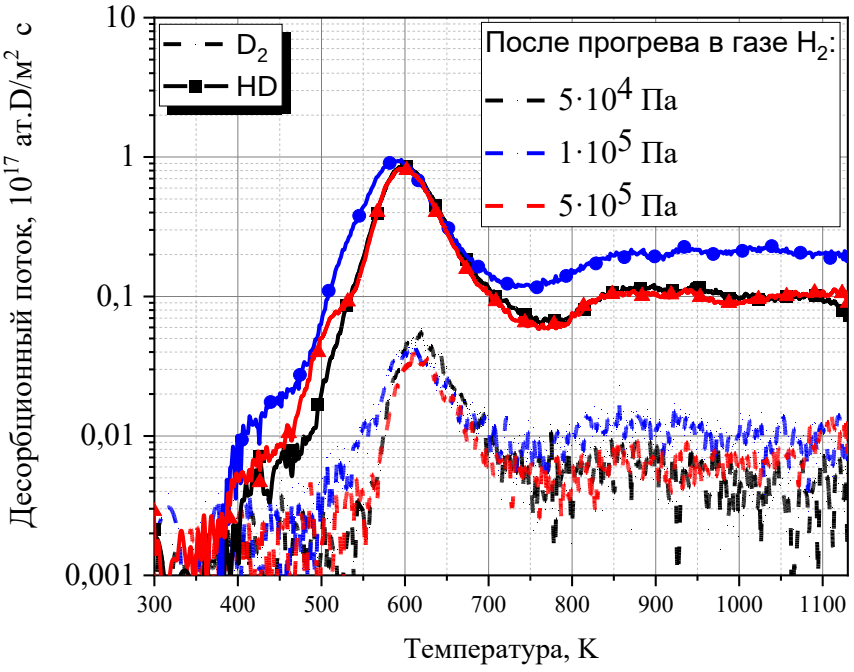


Рисунок 47 – Спектры десорбции дейтерия в составе D_2 и HD после прогрева при температуре 473 К в течение 2 часов в газе H_2 при различных давлениях

Сравнение содержания дейтерия в образцах представлено на рисунке 48. Прогрев в H_2 при давлении $5 \cdot 10^3$ Па в течение 2 часов не привел к снижению содержания дейтерию по сравнению с прогревом в вакууме при той же температуре. В то же время увеличение давления до $5 \cdot 10^4$ Па обеспечило снижение содержания дейтерия в образце в ~5 раз. Дальнейшее увеличение давления газа H_2 не привело к снижению десорбции дейтерия из образцов.

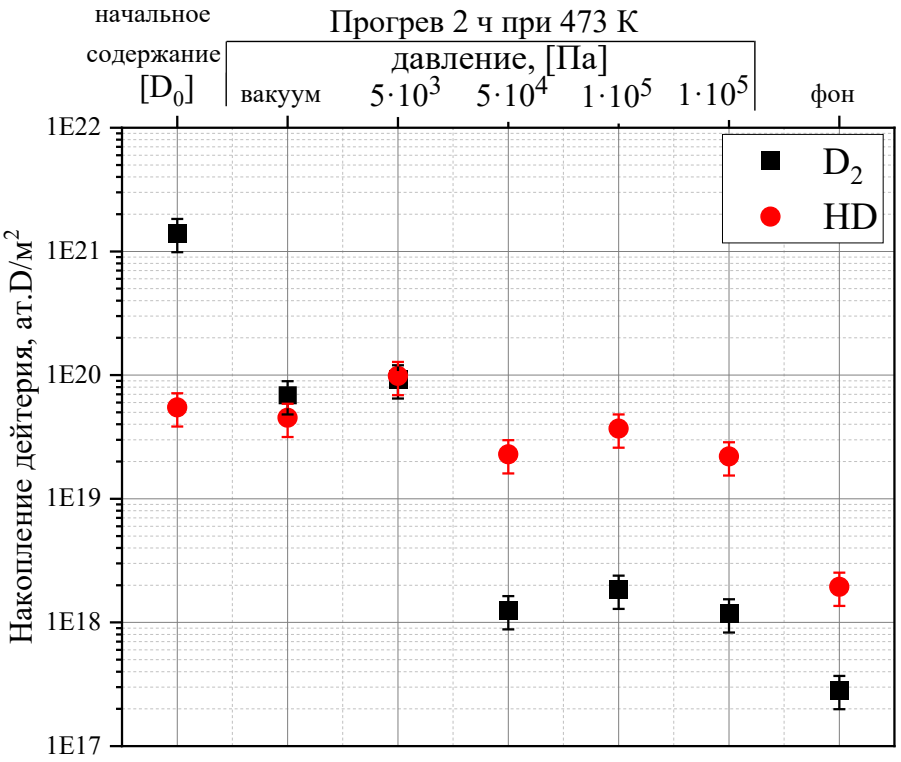


Рисунок 48 – Содержание дейтерия в образцах стали ЭК-181 толщиной 0,5 мм, насыщенных дейтерием в газе (473 К, 0,5 МПа, 25 ч), после последующего прогрева при температуре 473 К в течение 2 часов в вакууме и в газе H_2 при различных давлениях

Выход дейтерия после прогрева в газе H_2 при температуре 473 К сравнивался с выходом дейтерия после прогрева при более низкой температуре. Два образца, предварительно насыщенные дейтерием (473 К, 0,5 МПа, 25 ч), выдерживались в газе H_2 при давлении $1 \cdot 10^5$ Па в течение 1 часа. Один образец выдерживался при температуре 473 К, второй образец – при 373 К. Спектры десорбции дейтерия из этих образцов представлены на рисунке 49 в сравнении со спектром образца после насыщения в газообразном дейтерии. Прогрев в газе H_2 при 373 К в течение 1 ч не привел к снижению содержания дейтерия. В то же время прогрев в газе H_2 при 473 К позволил существенно снизить выход дейтерия из образца.

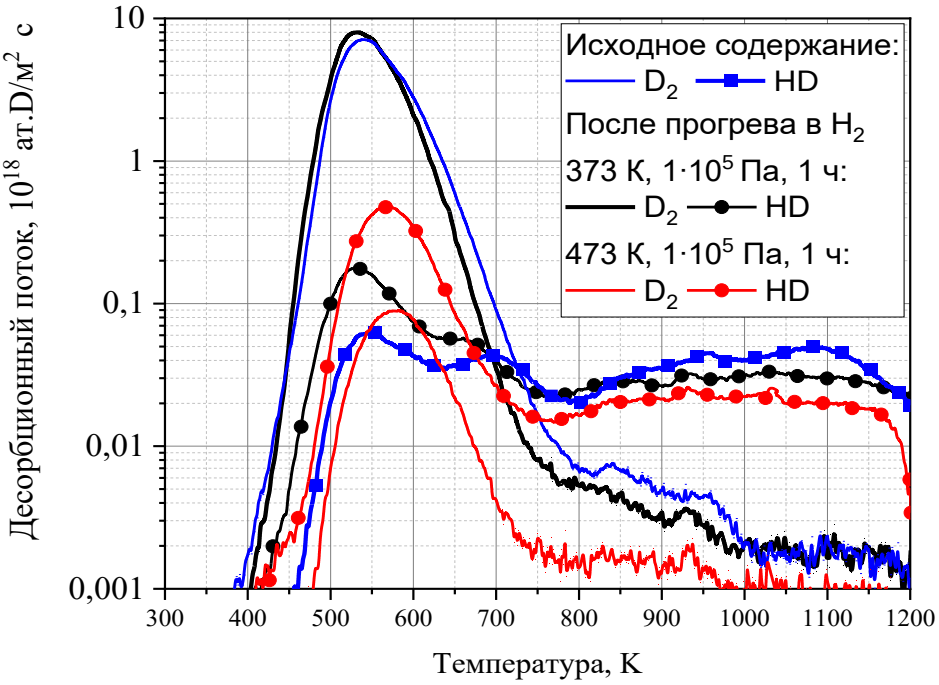


Рисунок 49 – ТДС-спектры для образцов стали ЭК-181: насыщенного в газе D_2; насыщенного в газе D_2 и прогретого в газе H_2 (1 ч, $1{\cdot}10^5$ Па) при 473 К; насыщенного в газе D_2 и прогретого в газе H_2 (1 ч, $1{\cdot}10^5$ Па) при 373 К

Чтобы исключить воздействие атмосферы между процедурами изотопного обмена и термодесорбции, изотопное замещение дейтерия в образцах толщиной 1 мм проводили в шлюзовой камере ТДС-стенда, отсеченной от основной камеры шиберным затвором. Образцы предварительно были насыщены дейтерием из газа (25 ч, 473 К, 0,5 МПа) в модуле насыщения.

Для удаления дейтерия один образец прогревался в шлюзовой камере ТДС-стенда в вакууме при температуре 473 К в течение 2 ч, второй и третий образцы – при давлениях протия $5{\cdot}10^3$ Па и $1{\cdot}10^4$ Па при той же температуре и длительности прогрева.

В ходе процедур удаления дейтерия образец размещался в держателе образцов. После напуска газа H_2 в шлюзовую камеру образец нагревался за счет излучения нихромового нагревателя. Нагрев образца до температуры 473 К занимал ~15 минут. Далее образец выдерживался при фиксированной температуре 473 К в течение 2 часов. После двухчасовой выдержки при 473 К образец остывал в газе до температуры, близкой к комнатной. После откачки газа из шлюзовой камеры держатель с образцом перемещался в основную камеру для проведения термодесорбционного анализа. Таким образом между прогревом в шлюзовой камере и ТДС-анализом образцы не контактировали с атмосферой.

На рисунке 50 показано остаточное содержание дейтерия в образцах толщиной 1 мм после указанных процедур удаления. Для сравнения на рисунке также представлено исходное содержание дейтерия в образце. Из рисунка 50 видно, что прогрев в газе H_2 при давлении $1{\cdot}10^4$ Па,

также как и при $5 \cdot 10^3$ Па не привел к более низкому содержанию дейтерия в образце по сравнению с прогревом в вакууме при той же температуре и при той же длительности. Данный результат не противоречит полученному для образцов толщиной 0,5 мм, которые контактировали с атмосферой между процедурами удаления дейтерия и ТДС-анализа.

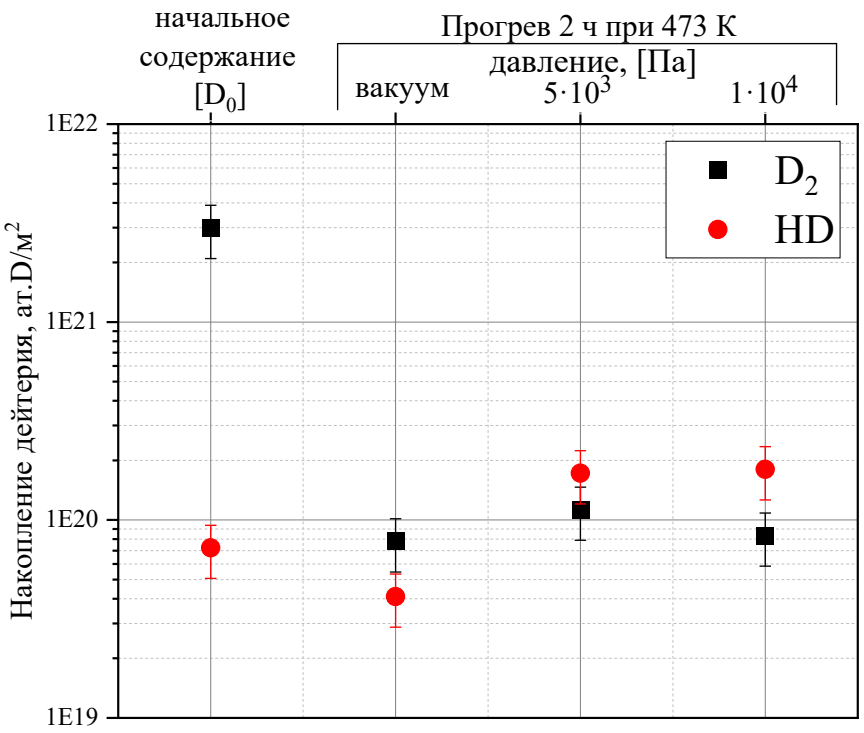


Рисунок 50 - Содержание дейтерия в образцах стали ЭК-181 толщиной 1 мм, насыщенных дейтерием в газе (473 К, 0.5 МПа, 25 ч), после последующего прогрева при температуре 473 К в течение 2 часов в вакууме и в газе H_2

4.5. Обсуждение результатов

На рисунке 51 показано содержание дейтерия в образцах стали ЭК-181 толщиной 0,5 мм после насыщения в газе D_2 (0,5 МПа, 473 К, 25 ч) и после последующих процедур удаления дейтерия. Облучение протиевой плазмой при температуре 473 К в течение 1 ч обеспечивает более высокую степень извлечения по сравнению с прогревом в вакууме и прогревом в газообразном водороде при тех же значениях температуры и длительности процесса. Более высокая эффективность плазменного облучения может быть связана с тем, что при плазменном облучении ионы термолизуются в образце под поверхностью и на проникновение в объем не оказывает влияния входной барьер. Благодаря этому в приповерхностном слое создаются значительно более высокие концентрации, чем при взаимодействии с газообразным протием при том же давлении. Кроме того в ходе облучения плазмой с поверхности образцов удаляется обладающий барьерными свойствами оксид вследствие распыления поверхности, что упрощает выход дейтерия.

Прогрев в газе H_2 при давлениях $\leq 5 \cdot 10^3$ Па и температуре 473 К не приводит к заметному снижению содержания дейтерия по сравнению с прогревом в вакууме при той же температуре. В то же время после прогрева в газе H_2 при давлении $\geq 5 \cdot 10^4$ Па содержание дейтерия заметно ниже по сравнению с прогревом в вакууме при той же длительности прогрева (2 ч).

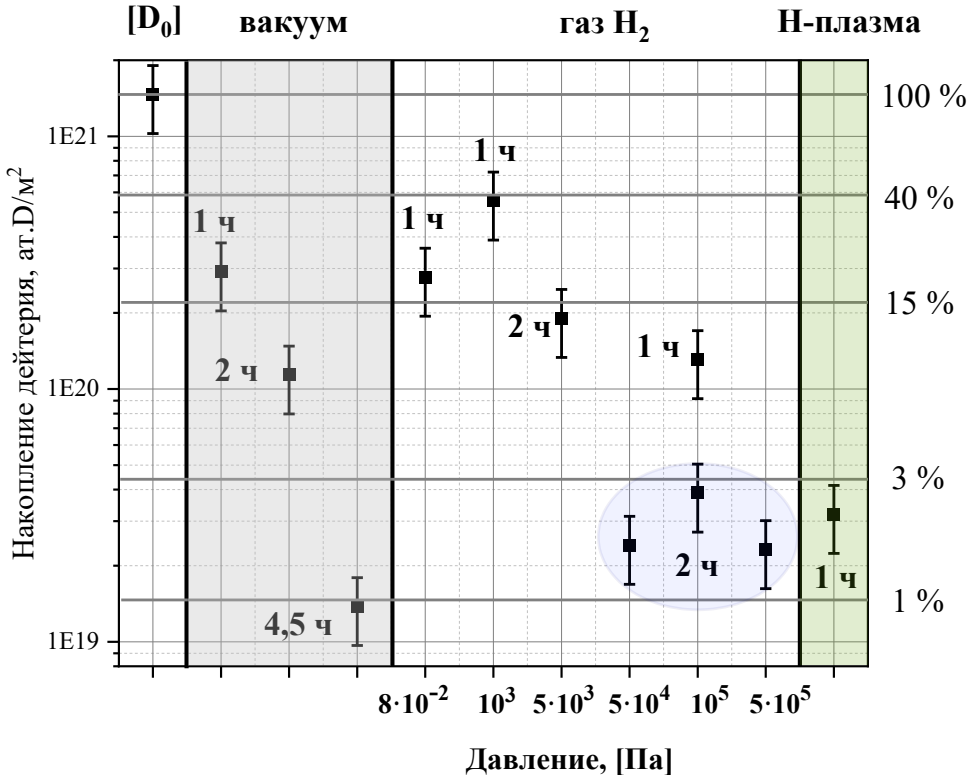


Рисунок 51 – Содержание дейтерия в образцах стали ЭК-181 толщиной 0,5 мм после насыщения в газе D_2 (473 К, 25 ч, 0,5 МПа) и после последующих процедур удаления дейтерия (прогрева в вакууме, прогрева в газе H_2, облучения Н-плазмой)

Согласно литературным данным для аустенитной стали 316L [121] и для китайских малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей CLAM и CLF-1 [134] воздействие протия в виде газа не является более эффективным способом удаления по сравнению с прогревом в вакууме и на атмосфере. В [121] показано, что из нержавеющей стали 316L при прогреве в водороде при давлении $5 \cdot 10^4$ Па и при прогреве в воздухе при температуре 570 К в течение 5 часов было удалено 78% и 75% трития, соответственно. В [134] путем прогрева при 473 К в вакууме и в водороде при давлении $5 \cdot 10^4$ Па из образцов стали CLAM удалили 97,3% и 98,4% дейтерия, а из образцов CLF-1 удалили 84,5 % и 87,8% дейтерия, соответственно. В этих работах не обсуждался захват протия при изотопном замещении тяжелых изотопов водорода.

В настоящей работе методом термодесорбционной спектроскопии определяли содержание изотопов водорода в образцах до и после изотопного замещения. На рисунке 52 представлены термодесорбционные спектры протия после выдержки в газе H_2 при разных давлениях, а также представлен спектр для образца, который не насыщался водородом («пустой» образец). Из рисунка 52 видно, что после прогрева в H_2 на десорбционных спектрах наблюдается пик, амплитуда которого возрастает с увеличением давления, при котором осуществлялось изотопное замещения дейтерия протием.

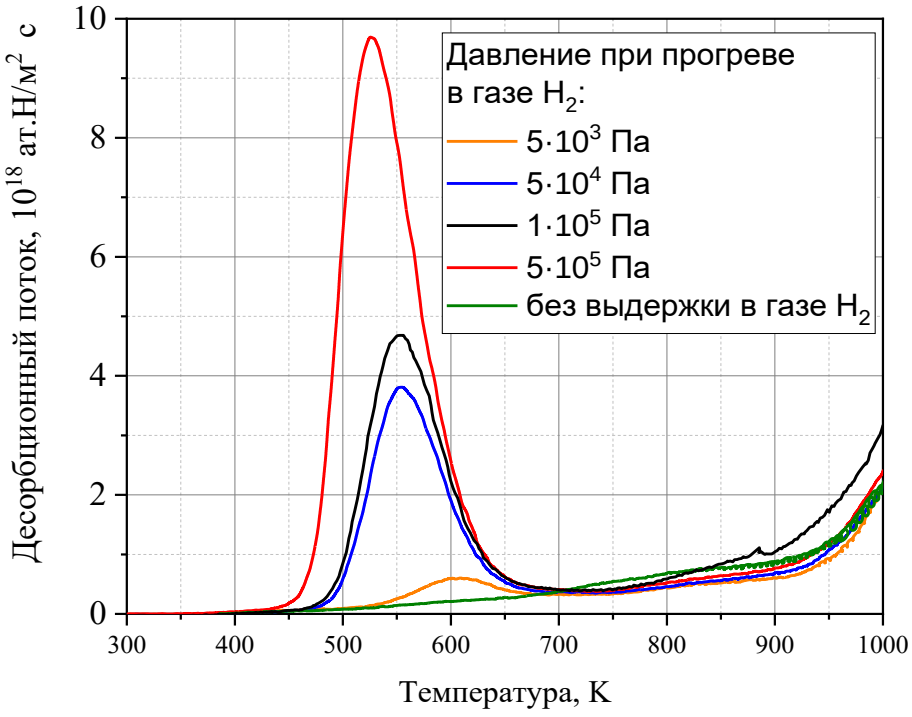


Рисунок 52 – Спектры десорбции протия из стали ЭК-181 после выдержки в газе H_2 при 473 К в течение 2 ч

Выделение протия при температурах выше 700 К, вероятно, связано с десорбцией из материалов установки, поскольку в области спектра выше 700 К десорбционные потоки протия для образцов, выдержанных в газе H_2, совпадают с результатами анализа «пустого» образца (рисунок 52). Поэтому для сравнения интегрального накопления протия в образцах спектры десорбции были проинтегрированы в диапазоне температур от комнатной (300 К) до 700 К. Спектр десорбции протия из «пустого» образца также был проинтегрирован в интервале температур 300-700 К. На рисунке 53 представлена зависимость содержания протия, поглощенного при изотопном замещении, от корня из давления H_2, при котором осуществлялось изотопное замещение. Поскольку в образцах изначально вследствие технологии изготовления присутствует некоторое количество протия, интеграл спектра «пустого» образца в интервале температур 300-700 К вычитали из интегралов спектров образцов, выдержанных в газе H_2. При изотопном замещении накопление протия в образцах прямо пропорционально корню из давления водорода при выдержке в газе, что согласуется с законом Сивертса (10).

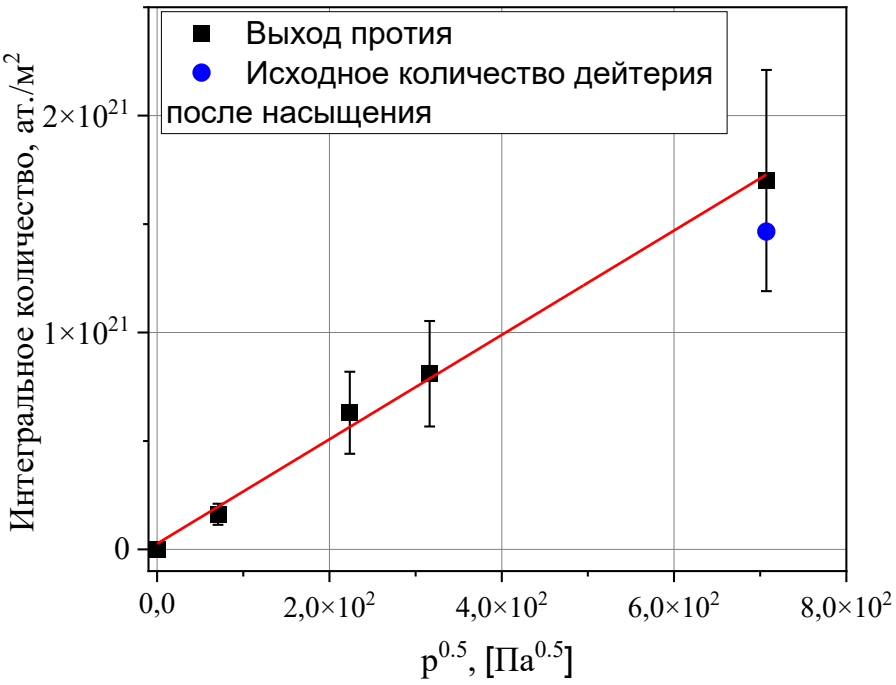


Рисунок 53 – Зависимость содержания протия в стали ЭК-181 от давления H_2 при изотопном замещении дейтерия

На рисунке 53 также показано исходное содержание дейтерия в образце, насыщенном в газе. Так как при условиях насыщения дейтерием (473 К, 0,5 МПа, 25 ч) достигалось максимальное накопление при этих температуре и давлении, то суммарное количество атомов

протия и дейтерия после выдержки в газообразном H_2 при тех же самых значениях температуры и давления не может значительно превышать исходного содержания дейтерия.

Помещение образца в газообразный H_2 приводит к диффузии протия в объем образца. Выдержка образца в газообразном H_2 при повышенных давлениях обеспечивает более высокую вероятность того, что междоузлия кристаллической решетки будут заняты атомами протия, а не атомами дейтерия. Также выдержка образца в газообразном протии по сравнению с выдержкой в вакууме обеспечивает более высокую плотность атомов изотопов водорода на поверхности, тем самым повышая вероятность рекомбинации с последующей десорбцией. Кроме того с увеличением количества атомов в вакансии средняя энергия связи атомов изотопа водорода в вакансии уменьшается, вследствие чего присутствие в ловушке дополнительных атомов водорода упрощает извлечение дейтерия из неё.

4.6. Выводы по главе 4

1. В работе было исследовано влияние температуры при прогреве в вакууме на удаление дейтерия из стали ЭК-181. Показано, что степень извлечения дейтерия из образца стали ЭК-181 толщиной 0,5 мм при прогреве в вакууме в течение 1 ч возрастает с ростом температуры прогрева и составляет при 473 К – 88 %, при 523 К – 96 %, а при 573 К – 98 %.

2. Исследовалось изотопное замещение дейтерия протием в стали ЭК-181 при облучении Н-плазмой. Образцы последовательно облучались дейтериевой и протиевой плазмой до дозы $1 \cdot 10^{25}$ ат./м^2 при 473 К при величине вытягивающего потенциала -100 В. Термодесорбционный анализ содержания дейтерия показал, что после воздействия Н-плазмы количество дейтерия снизилось в ~25 раз.

3. Чтобы разделить эффекты от облучения плазмой и прогрева при плазменном облучении, сравнивалась эффективность удаления дейтерия путем облучения протиевой плазмой и путем прогрева в вакууме при одинаковых значениях длительности и температуры (473 К, 1 ч). После облучения протиевой плазмой содержание дейтерия существенно ниже по сравнению с образцом, выдержанном в вакууме при тех же условиях: выход дейтерия в виде D_2 ниже на 2 порядка, в виде HD – ниже в ~2 раза.

4. Чтобы разделить эффекты от облучения плазмой и воздействия газа при плазменном облучении, сравнивалось содержание дейтерия после облучения Н-плазмой и прогрева в газе H_2 при тех же значениях давления, температуры и длительности, что и плазменное облучение (~10^{-1} Па, 473 К, 1 ч). Воздействие водорода в виде газа при указанных условиях менее эффективно удаляет дейтерий по сравнению с облучением Н-плазмой. Остаточное содержание дейтерия после облучения Н-плазмой ниже почти на порядок.

5. После прогрева в газе H_2 при давлении $\geq 5 \cdot 10^4$ Па в течение 2 ч содержание дейтерия в образцах толщиной 0,5 мм ниже в 3-5 раз по сравнению с прогревом в вакууме, при этом остаточное содержание дейтерия не зависит от давления газа H_2 в диапазоне $5 \cdot 10^4$ - $5 \cdot 10^5$ Па.

6. Из рассмотренных способов удаления дейтерия из стали ЭК-181 изотопное замещение протием при плазменном облучении – наиболее эффективный способ, требующий меньше времени, чем прогрев в вакууме и выдержка в газообразном водороде, и существенно меньшего расхода газа, чем выдержка в H_2. При температуре 473 К облучение Н-плазмой (1 ч) или выдержка в H_2 (2 ч, давление $\geq 5 \cdot 10^4$ Па) позволяют извлечь 98 % дейтерия от начального содержания. Облучение дейтериевой плазмой может стать эффективным методом удаления трития из стали ЭК-181.

ГЛАВА 5. ПЕРЕНОС ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В МАЛОАКТИВИРУЕМОЙ АУСТЕНИТНОЙ ХРОМОМАРГАНЦЕВОЙ СТАЛИ

5.1. Проникновение дейтерия через МАС без Pd покрытия

В работе проводились измерения потока дейтерия, проникающего через мембрану №1 толщиной 0,26 мм без палладиевого покрытия, при температурах 583 К и 623 К и давлениях на входной стороне $1 \cdot 10^3$ – $5 \cdot 10^4$ Па. Значения сигналов масс-спектрометра 19 а.е.м. и 20 а.е.м. не менялись в процессе измерений, поэтому вклад молекул HDO и D_2O в проникающий поток дейтерия не учитывался. На рисунке 54 показаны зависимости потоков дейтерия, проникающих через мембрану, при температурах образца 583 К (а) и 623 К (б) и пошаговом изменении давления над входной поверхностью мембраны. Из рисунка 54 видно, что во всех случаях после изменения давления над входной поверхностью мембраны проникающий поток достигает максимального значения, после чего снижается.

После 18-часовой выдержки при температуре 623 К и давлении $5 \cdot 10^4$ Па на входной стороне мембраны давление на входе было снижено до $5 \cdot 10^3$ Па (Рисунок 54, б). Значение сигнала D_2 после ~7 ч выдержки входной стороны мембраны при $5 \cdot 10^3$ Па несколько ниже значения сигнала при первой выдержке при том же давлении $5 \cdot 10^3$ Па.

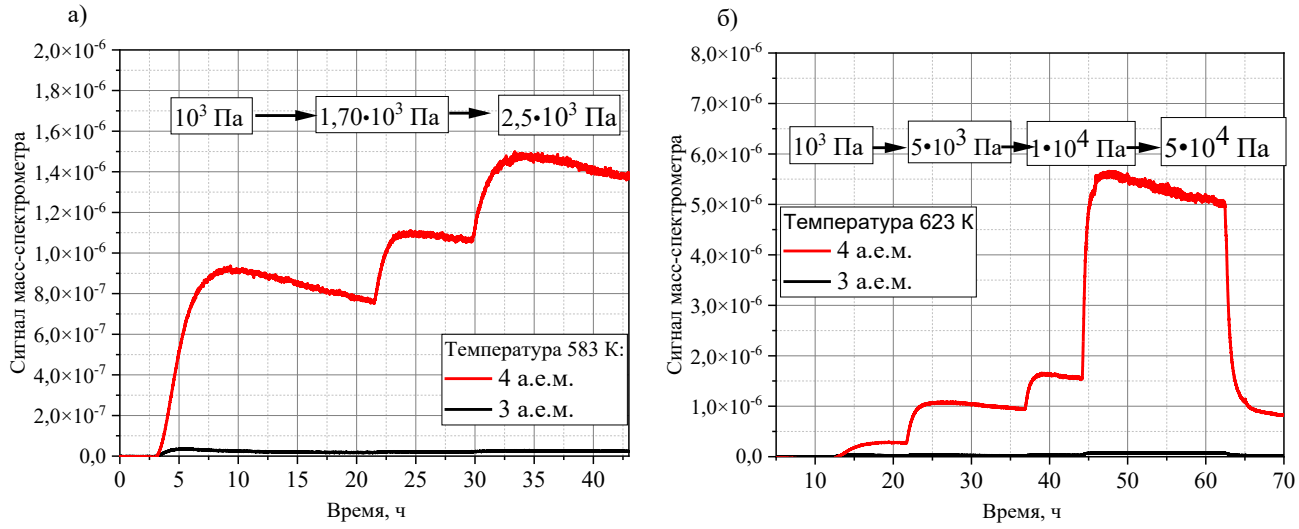


Рисунок 54 – Сигналы QMS при измерении проникающих потоков при температуре мембраны 583 К (слева) и 623 К (справа)

Во всех экспериментах с этой мембраной проникающий поток не выходил на стационарное значение.

5.2. Влияние состояния поверхности на транспорт дейтерия в стали МАС

Снижение проникающего потока через мембрану, не покрытую палладием, при постоянных значениях температуры и давления может быть связано с изменением состояния одной из поверхностей или обеих поверхностей. В процессе длительных измерений может происходить формирование оксидных пленок на поверхности. Такие пленки на поверхностях ряда металлов являются барьером для переноса водорода [85], [150].

Проницаемость оксидов существенно ниже по сравнению с водородопроницаемостью сталей [151]. Из-за низкой проницаемости по водороду оксиды металлов рассматриваются в качестве барьерных покрытий для конструкционных материалов, в том числе в термоядерной энергетике [151], [152]. Если трактовать перенос через окисленный образец не как проникновение сквозь многослойную мишень, а как транспорт через мембрану с постоянными по глубине транспортными параметрами, это приведет к занижению коэффициента диффузии.

Для точного определения коэффициента диффузии дейтерия в новой стали надлежит обеспечить условия, при которых изменения на поверхности перестанут оказывать влияние на сорбцию и десорбцию дейтерия. Достичь этого можно, покрыв обе поверхности мембраны металлом, для которого характерны малая величина энергетического барьера диссоциативной адсорбции и малая отрицательная теплота растворения [153]. Зачастую в экспериментах по газовой проницаемости мембраны покрывают тонким слоем палладия, толщиной от десятков нанометров до микрометра [79], [81], [88], [154]. При переносе водорода через палладий лимитирующей стадией, как правило, является диффузия, в то время как процессы на поверхности лимитируют только при очень низком парциальном давлении водорода на входе, при наличии значительного загрязнения поверхности или при низких температурах [155].

В настоящей работе мембрану-фланец №2 толщиной 0,27 мм с двух сторон покрыли слоем палладия толщиной 100 нм путем магнетронного распыления, предварительно удалив оксид с поверхности. На рисунке 55 показаны потоки дейтерия через мембраны без покрытия и с палладиевым покрытием при температурах 583 К (а) и 623 К (б) и давлении дейтерия на входной поверхности $5 \cdot 10^3$ Па. Потоки, проникающие через мембрану, покрытую палладием, на порядок выше, чем через мембрану без покрытия. Поток, проникающий через мембрану, покрытую палладием, выходит на стационарное значение существенно быстрее, чем через мембрану без покрытия.

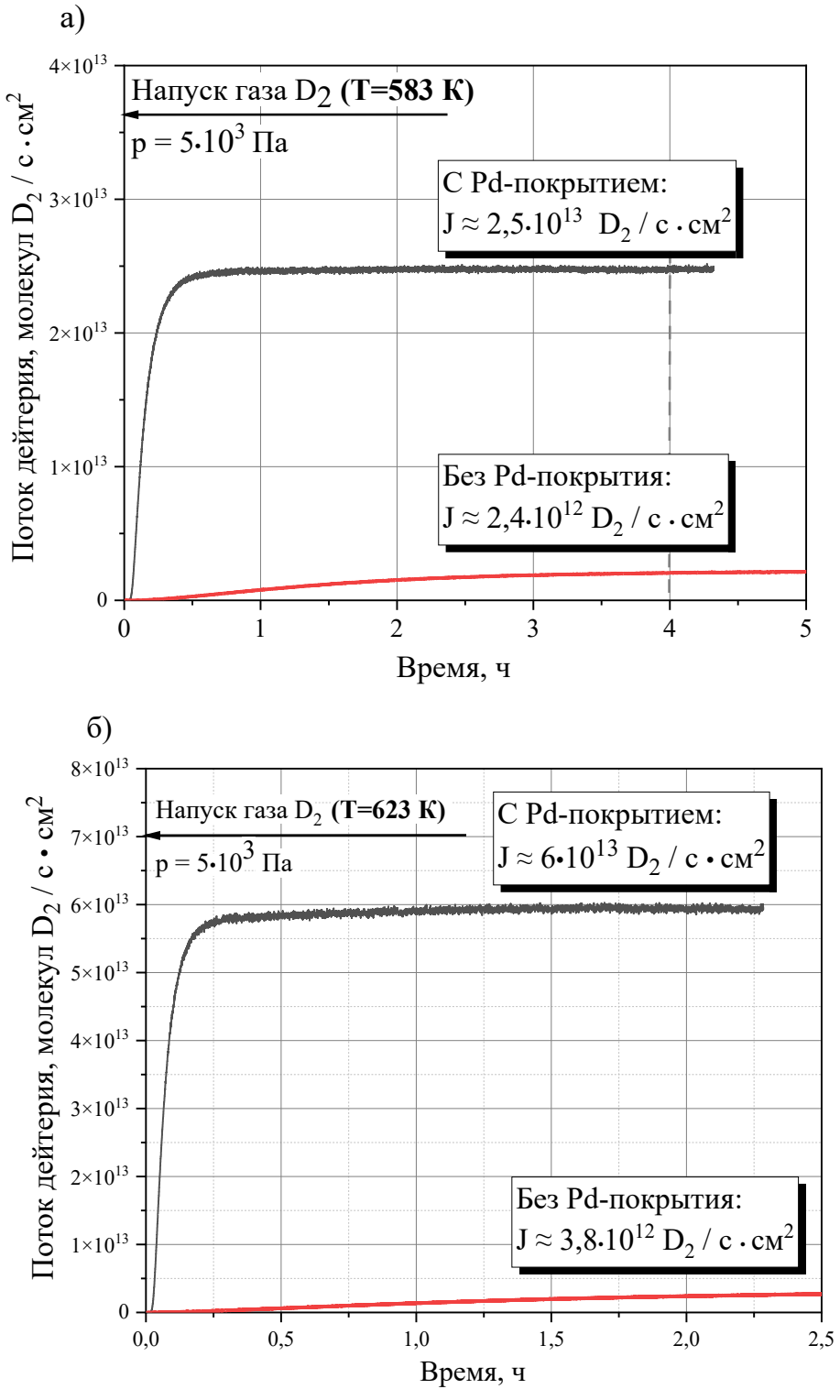


Рисунок 55 – Потоки дейтерия, проникающие через исследуемую мембрану из МАС при температуре 583 К (а) и 623 К (б)

5.3. Определение параметров переноса изотопов водорода в стали МАС

Проницаемость покрытой палладием мембраны исследовалась в диапазоне температур 468 – 653 К и давлениях на входной стороне $1 \cdot 10^3$ – $5 \cdot 10^4$ Па. На рисунке 56 приведена зависимость проникающего потока дейтерия от времени при температуре 583 К и пошаговом изменении давления над входной поверхностью. При фиксированных температуре и давлении поток дейтерия с течением времени достигает максимального значения, после чего не меняется.

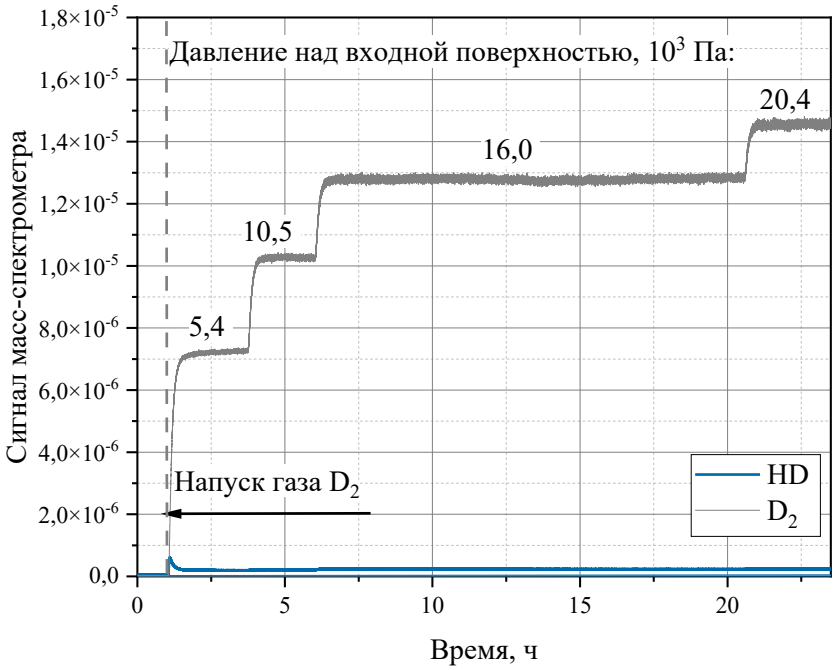


Рисунок 56 - Сигналы масс-спектрометра при измерении проникающих потоков при температуре мембраны 583 К

Для определения режима проницаемости потоки, проникающие через мембрану, измерялись при нескольких давлениях дейтерия над входной поверхностью при фиксированной температуре в интервале 468 – 653 К. При каждом значении температуры проводилось от трех до шести измерений проникающего потока.

На рисунке 57 представлены зависимости стационарных значений проникающего через мембрану потока дейтерия от давления D_2 над входной поверхностью. Проникающий поток дейтерия увеличивается с ростом температуры и с ростом давления. При рабочих температурах в диапазоне 468 – 653 К и давлениях на входе p в диапазоне $1 \cdot 10^3$ – $5 \cdot 10^4$ Па стационарный поток $J \sim p^k$, где k=0,49 – 0,55, что свидетельствует о достижении DLR-режима. В этом режиме можно определить коэффициент диффузии, пользуясь формулой (27).

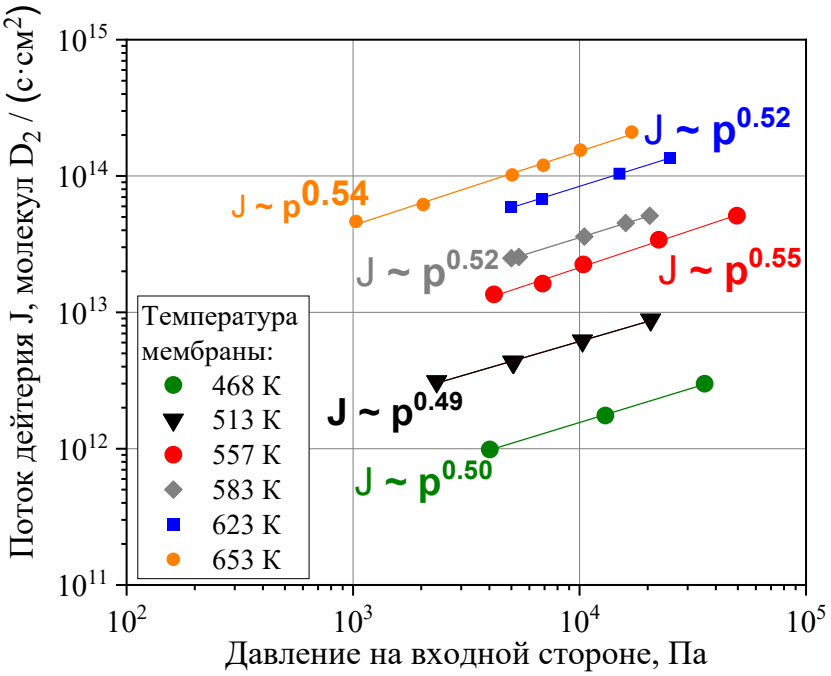


Рисунок 57 – Зависимости потока, проникающего через мембрану из стали МАС, от давления над входной поверхностью мембраны при различных температурах

В работе также исследовалось проникновение протия через мембрану с Pd-покрытием. На рисунке 58 представлены результаты измерений проникающих потоков в экспериментах с протием и дейтерием. В обоих случаях измерения проводились при температуре мембраны 583 К и давлении на входе ~ $5 \cdot 10^3$ Па.

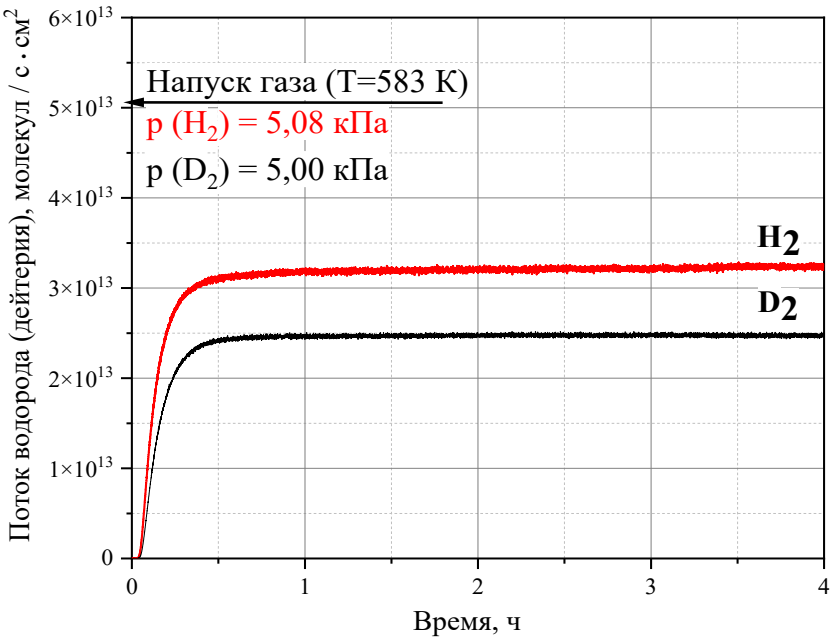


Рисунок 58 – Потоки протия и дейтерия, проникающие через исследуемую мембрану при температуре 583 К и давлении $5 \cdot 10^3$ Па

В работе проводилось определение растворимости, проницаемости и коэффициента диффузии изотопов водорода. Чтобы получить зависимости проникающего потока от времени для определения коэффициента диффузии, мембрана предварительно прогревалась для удаления ранее попавшего дейтерия до выхода сигналов дейтерийсодержащих масс на уровень фона. Аналогичная процедура десорбции мембраны проводилась в экспериментах с протием. Нормированные кривые аппроксимировали выражением (27), в котором коэффициент диффузии подбирался для обеспечения наилучшего совпадения экспериментальных значений с расчетными данными. На рисунке 59 проиллюстрирована аппроксимация нормированной зависимости проникающего через мембрану №2 потока дейтерия от времени при температуре 583 К и давлении над входной поверхностью $5 \cdot 10^3$ Па. Значения проницаемости и растворимости рассчитывались по формулам (17) и (12), соответственно.

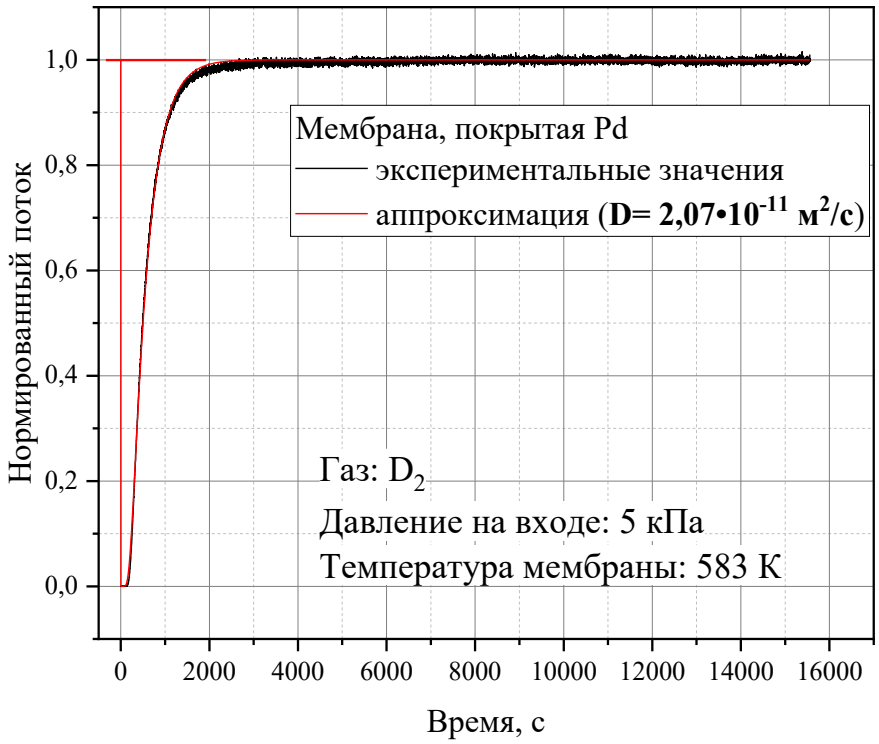


Рисунок 59 – DLR аппроксимация нормированной зависимости проникающего потока от времени

По рассчитанным для каждой температуры средним значениям параметров переноса дейтерия и протия построены температурные зависимости, представленные на рисунках 60-62. Проницаемость, растворимость и коэффициент диффузии для водорода выше, чем для дейтерия.

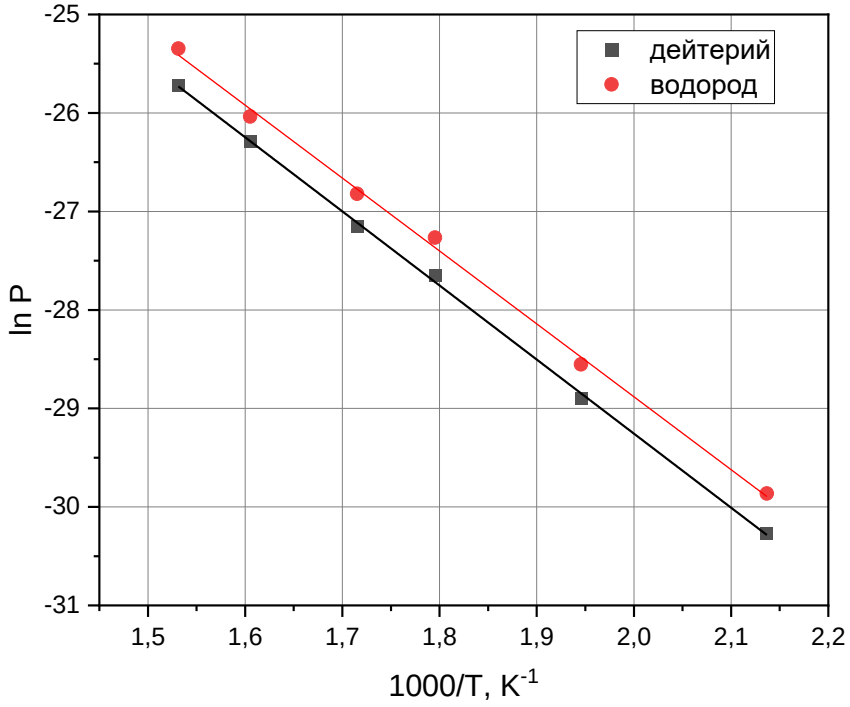


Рисунок 60 – Температурные зависимости проницаемостей протия и дейтерия для стали МАС

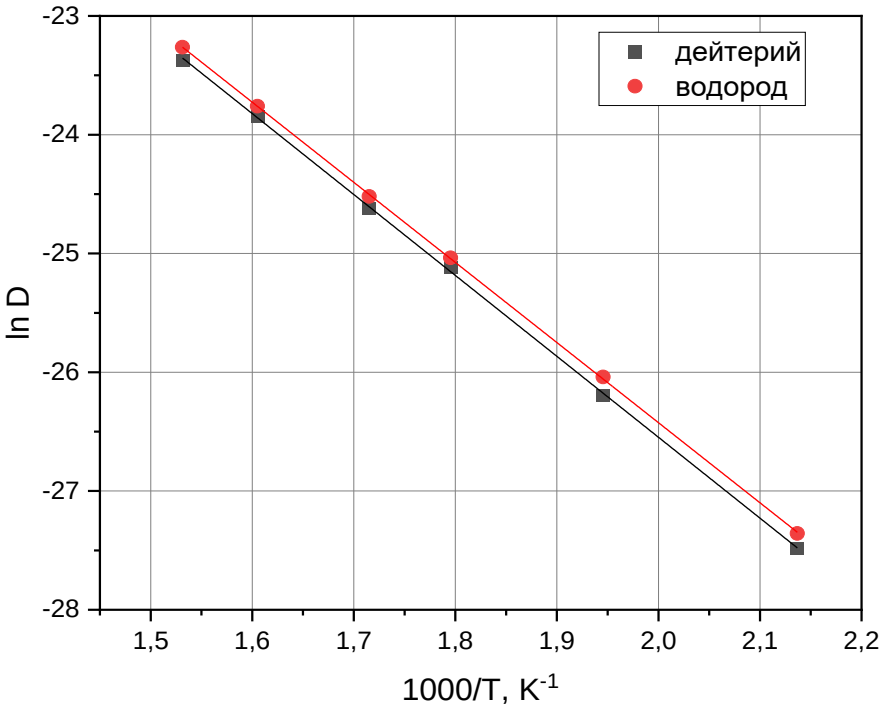


Рисунок 61 – Температурные зависимости коэффициентов диффузии протия и дейтерия для стали МАС

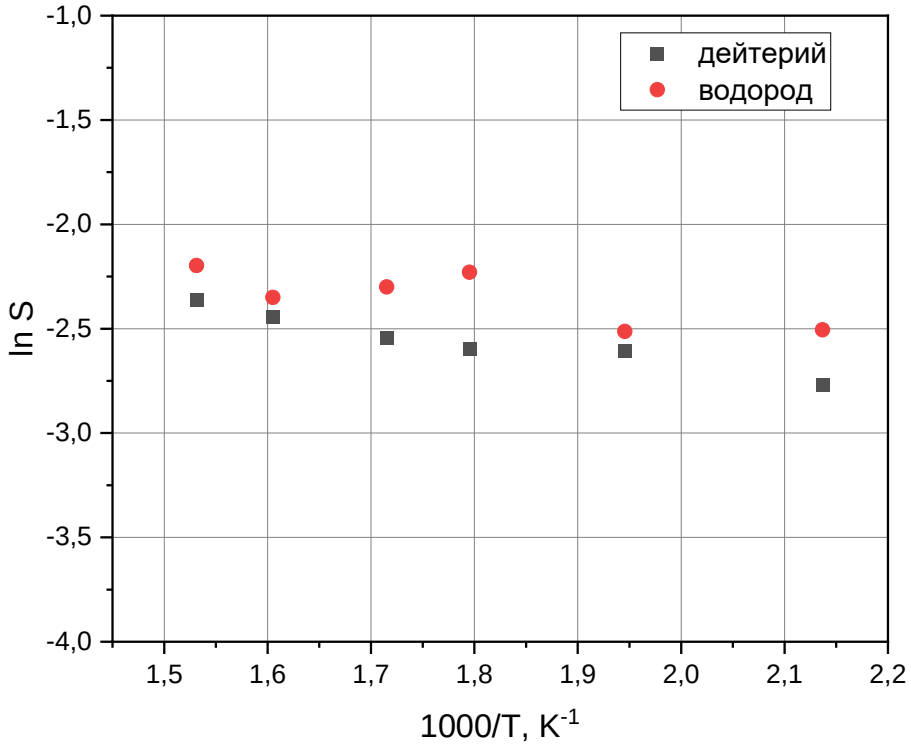


Рисунок 62 – Температурные зависимости растворимостей протия и дейтерия для стали МАС, рассчитанных из значений коэффициентов проницаемости и диффузии

С помощью линейной аппроксимации экспериментальных данных в соответствии с уравнения Аррениуса были рассчитаны энергии активации и предэкспоненциальные множители для температурных зависимостей проницаемостей и коэффициентов диффузии. Температурные зависимости растворимости протия и дейтерия были рассчитаны по формуле:

$$S = \frac{P}{D} = \frac{P_0}{D_0}\exp\left(\frac{E_D - E_P}{RT}\right) \quad (29)$$

Рассчитанные температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемостей и растворимостей протия и дейтерия для стали МАС:

$$P_D = 6{,}5\cdot10^{-7}\exp(-62{,}3\times10^3/RT), \quad (30)$$

$$P_H = 6{,}7\cdot10^{-7}\exp(-60{,}8\times10^3/RT), \quad (31)$$

$$D_D = 2{,}4\cdot10^{-6}\exp(-56{,}4\times10^3/RT), \quad (32)$$

$$D_H = 2{,}4\cdot10^{-6}\exp(-55{,}8\times10^3/RT), \quad (33)$$

$$S_D = 0{,}27\exp(-5{,}9\times10^3/RT), \quad (34)$$

$$S_H = 0{,}28\exp(-5{,}0\times10^3/RT), \quad (35)$$

где D – коэффициент диффузии [м^2/с], P – проницаемость [моль D_2 (H_2) ·м$^{-1}$·с$^{-1}$·Па$^{-1/2}$], S – коэффициент растворимости [моль D_2 (H_2) · м$^{-3}$·Па$^{-1}$].

В формулах (30) – (35) энергии активации выражены в Дж/моль.

В таблице 9 представлены рассчитанные отношения транспортных параметров протия и дейтерия: коэффициентов диффузии (D_H/D_D), проницаемостей (P_H/P_D) и растворимостей (S_H/S_D) при разных температурах. Значения растворимости, представленные в таблице 9, рассчитывались из значений проницаемости и коэффициентов диффузии для каждой температуры.

Таблица 9 – Коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости водорода и дейтерия для МАС

T, K	Коэффициенты диффузии D, $м^2/с$		D_H/D_D	Проницаемость P, моль·$м^{-1}$·$с^{-1}$·$Па^{-1/2}$		P_H/P_D	Растворимость S, моль·$м^{-3}$·$Па^{-1}$		S_H/S_D
	H_2	D_2		H_2	D_2		H_2	D_2	
468	$1{,}32\cdot10^{-12}$	$1{,}16\cdot10^{-12}$	1,14	$1{,}07\cdot10^{-13}$	$7{,}17\cdot10^{-14}$	1,50	0,081	0,062	1,31
514	$4{,}91\cdot10^{-12}$	$4{,}22\cdot10^{-12}$	1,16	$3{,}98\cdot10^{-13}$	$2{,}81\cdot10^{-13}$	1,41	0,081	0,067	1,21
557	$1{,}34\cdot10^{-11}$	$1{,}24\cdot10^{-11}$	1,08	$1{,}44\cdot10^{-12}$	$9{,}84\cdot10^{-13}$	1,46	0,108	0,079	1,35
583	$2{,}25\cdot10^{-11}$	$2{,}04\cdot10^{-11}$	1,10	$2{,}25\cdot10^{-12}$	$1{,}61\cdot10^{-12}$	1,40	0,100	0,079	1,27
623	$4{,}80\cdot10^{-11}$	$4{,}39\cdot10^{-11}$	1,09	$4{,}93\cdot10^{-12}$	$3{,}83\cdot10^{-12}$	1,29	0,103	0,087	1,18
653	$7{,}89\cdot10^{-11}$	$7{,}07\cdot10^{-11}$	1,12	$9{,}29\cdot10^{-12}$	$6{,}74\cdot10^{-12}$	1,38	0,108	0,095	1,24

В интервале температур 468 – 653 К отношения коэффициентов диффузии и проницаемости протия и дейтерия не зависят от температуры. По данным из таблицы 9 были рассчитаны средние значения отношений транспортных параметров, составившие:

$$P_H/P_D = 1{,}41 \pm 0{,}08, \quad (36)$$

$$D_H/D_D = 1{,}12 \pm 0{,}03, \quad (37)$$

$$S_H/S_D = 1{,}23 \pm 0{,}10. \quad (38)$$

Среднее значение P_H/P_D согласуется с предсказанным классической теорией диффузии корнем из отношения масс протия и дейтерия. В то же время среднее значение рассчитанных отношений D_H/D_D и S_H/S_D ниже предсказанного классической теорией 1,41. Причина этого заключается в том, что проницаемость рассчитывается непосредственно из измеряемой величины проникающего потока, а коэффициент диффузии был получен путем аппроксимации экспериментальной кривой рядом (27), что снижает точность получаемой величины. Поскольку растворимость рассчитывается как отношение проницаемости к коэффициенту диффузии, неточность определения коэффициента диффузии оказывает влияние на определяемую растворимость. В литературном обзоре было показано, что в большинстве работ отношения P_H/P_D, D_H/D_D и S_H/S_D отклоняются от классического значения 1,41. Вопрос о справедливости

классической теории диффузии в отношении изотопов водорода в литературе является дискуссионным [156]. Тем не менее полученные результаты могут использоваться при оценках параметров переноса трития.

5.4. Сравнение параметров переноса изотопов водорода через сталь МАС с литературными данными для других сталей

На рисунке 63 представлены полученные в настоящей работе для МАС проницаемости протия и дейтерия в зависимости от температуры в сравнении с литературными данными для аустенитных хромоникелевых сталей, полученных также методом газовой проницаемости. Сравнение с литературными данными полученных коэффициентов диффузии представлено на рисунке 64, температурных зависимостей растворимостей - на рисунке 65. Проницаемости и растворимости дейтерия и протия для хромомарганцевой стали выше, чем для рассмотренных аустенитных хромоникелевых сталей. Коэффициенты диффузии хорошо согласуются со значениями для аустенитных хромоникелевых сталей.

Сравнение с литературными данными показывает, что полученные значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей близки к диапазону значений для аустенитных хромоникелевых сталей, представленных в таблице 2. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель в температурной зависимости коэффициента диффузии близки к значениям, представленным в работе [35] (Nemanič V. et al.; 2019), где исследовали перенос протия в аустенитной хромоникелевой стали 316LN в температурном диапазоне 473-673 К. Полученные в [35] значения E_A и D_0 составили 59,7 кДж/моль и $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ м^2/с. Для сравнения: в настоящей работе значения данных параметров для исследуемого диапазона 463-653 К составили 55,8 кДж/моль и $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ м^2/с.

Для сравнения на рисунках 64 – 66 также представлены параметры переноса протия в стали ЭК-181, взятые из работы [4]. Коэффициенты диффузии изотопов водорода в стали ЭК-181 на порядок выше по сравнению со сталью МАС в диапазоне температур 468 – 653 К, в то время как растворимость в стали ЭК-181 ниже. В литературном обзоре обсуждалось, что ферритно-мартенситные стали характеризуются меньшей растворимостью и более высокими коэффициентами диффузии водорода по сравнению с аустенитными сталями. По значениям проницаемости в температурном диапазоне 468-653 К сталь МАС находится между рассмотренными аустенитными никелевыми сталями и сталью ЭК-181 (рисунок 63). Поскольку и аустенитные, и ферритно-мартенситные стали в настоящее время используются или предлагаются к использованию в качестве конструкционного материала ТЯР, то можно заключить, что по параметрам переноса МАС подходит для ТЯР не в меньшей степени, чем ЭК-181 и аустенитные хромоникелевые стали.

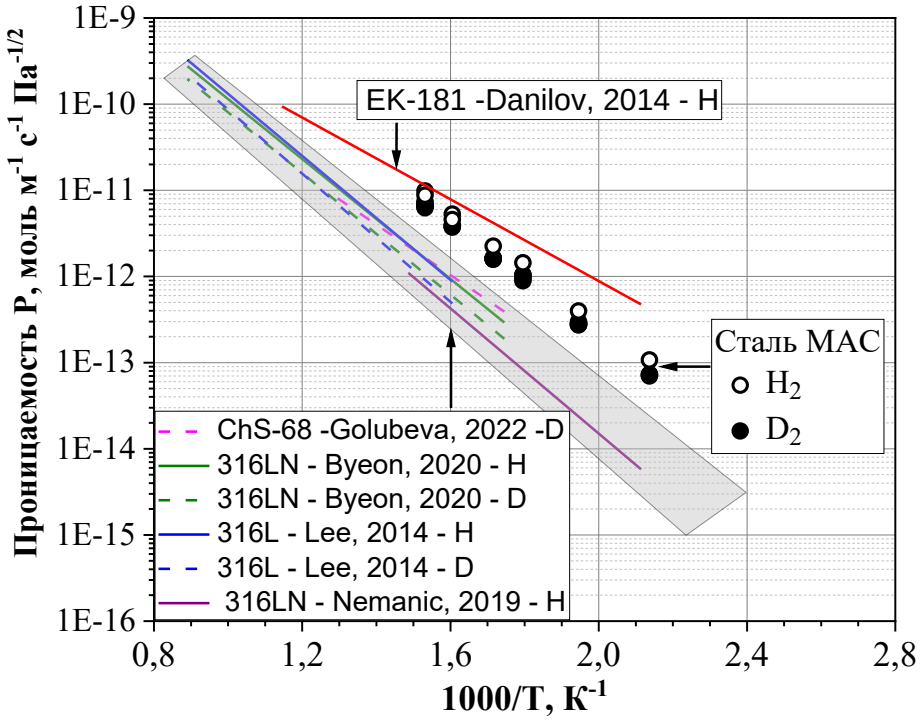


Рисунок 63 – Сравнение с литературными данными [4], [35], [37], [82] коэффициентов проницаемости протия и дейтерия через сталь МАС

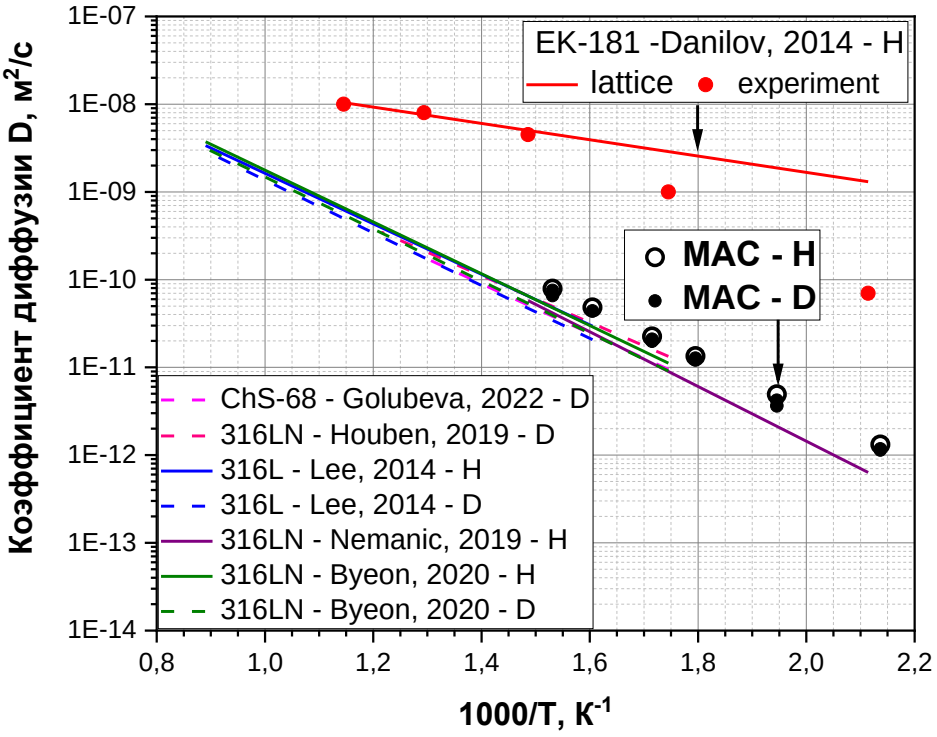


Рисунок 64 – Сравнение с литературными данными [4], [35], [37], [80], [82] коэффициентов диффузии протия и дейтерия в стали МАС

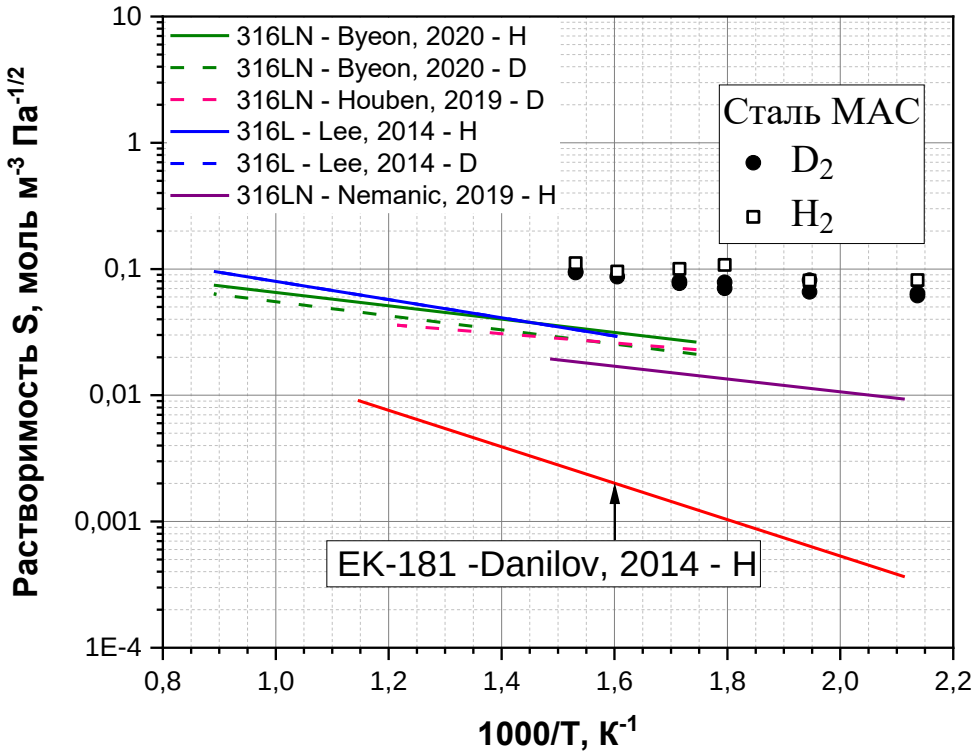


Рисунок 65 – Сравнение с литературными данными растворимости протия и дейтерия в стали МАС [4], [35], [37], [80], [82]

5.5. Влияние оксида на поверхности на проникновение дейтерия через МАС

Исследовался перенос дейтерия через мембрану №3, покрытую с обеих сторон палладием без предварительной ионной очистки поверхностей (поверх естественного оксидного слоя). Проникновение дейтерия через мембрану №3 исследовалось при температурах 468 К, 583 К и 623 К и давлении над лицевой поверхностью мембраны в диапазоне $1{,}7 \cdot 10^3$ – $5 \cdot 10^4$ Па. В экспериментах достигалось стационарное значение проникающего потока как и для мембраны №2. Зависимость стационарного потока от давления над лицевой поверхностью близка к корневой (рисунок 66), что свидетельствует о достижении DLR-режима.

Тем же способом, что и в экспериментах с мембраной №2, получены проницаемость и коэффициент диффузии дейтерия. Полученные коэффициенты совпадают с определенными в экспериментах с мембраной №2 (рисунок 67 и рисунок 68).

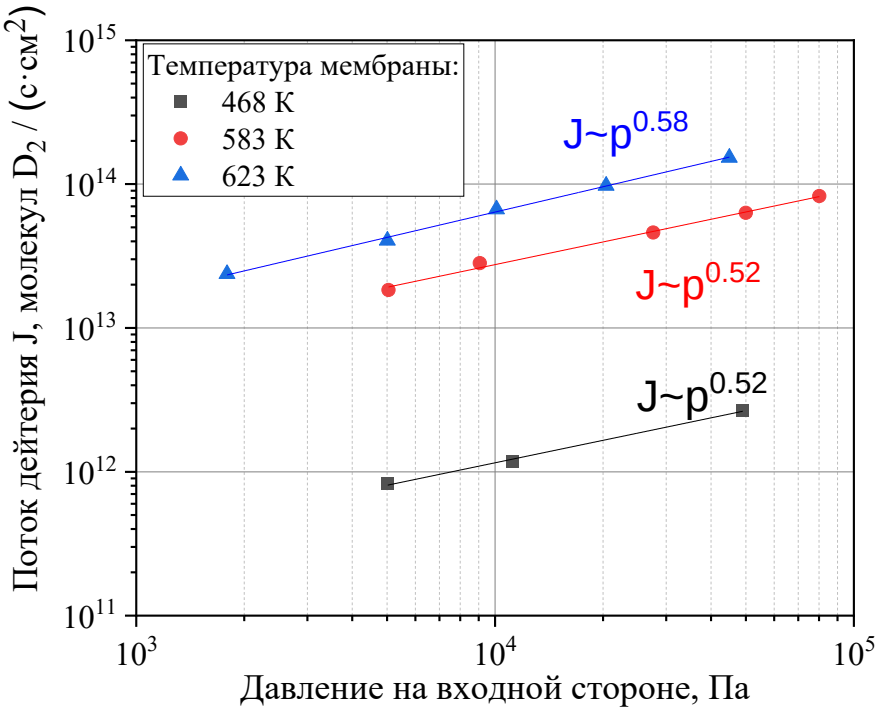


Рисунок 66 – Зависимости потока дейтерия, проникающего через мембрану №3, от давления над входной поверхностью мембраны при температурах 468 К, 583 К и 623 К

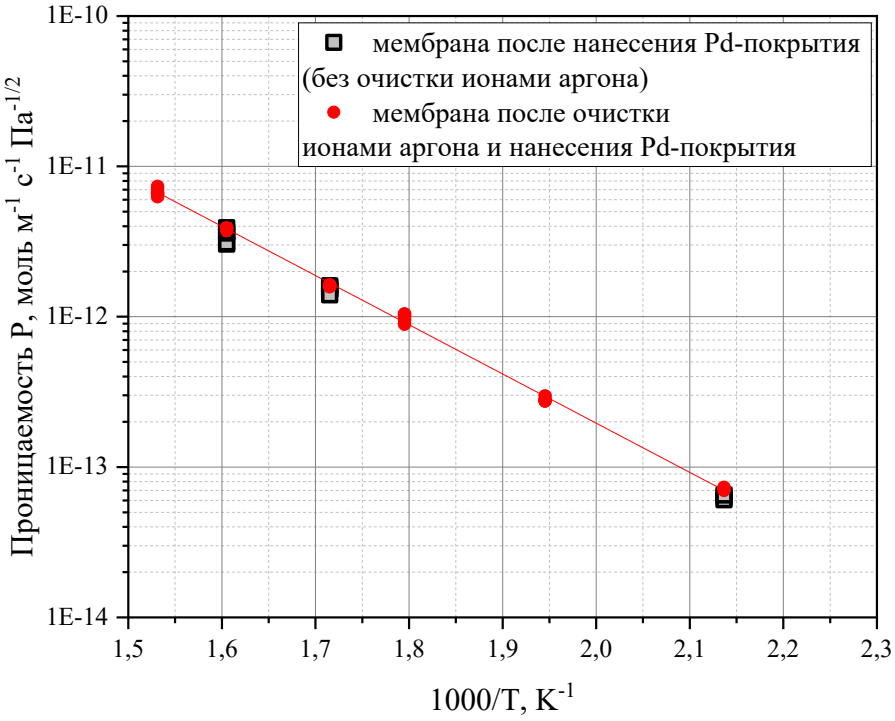


Рисунок 67 – Температурные зависимости коэффициентов проницаемости дейтерия через мембраны из стали МАС

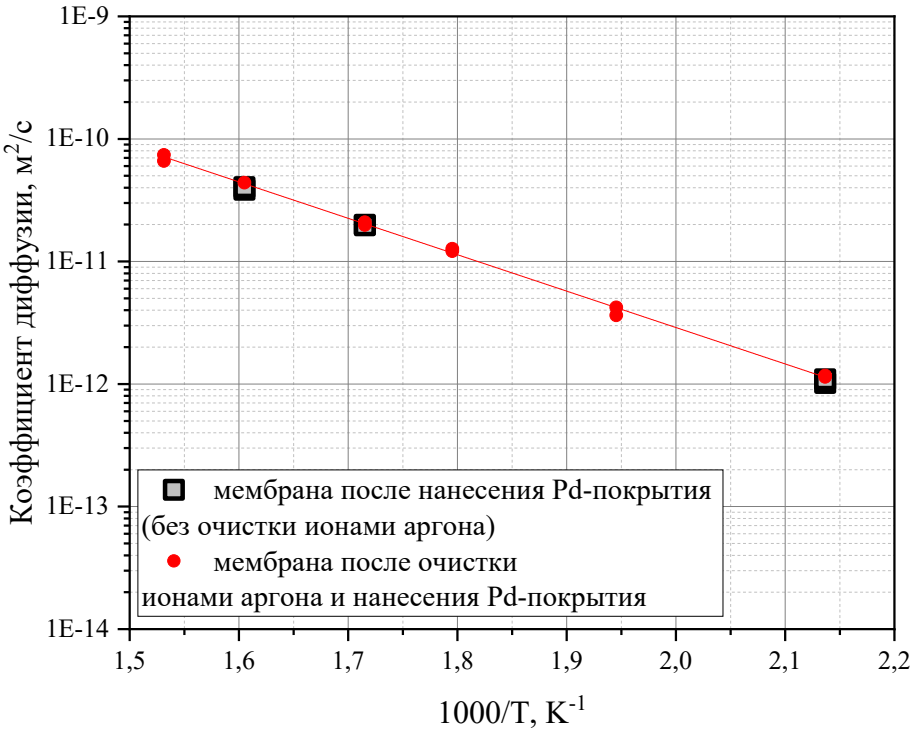


Рисунок 68 – Температурные зависимости коэффициентов диффузии дейтерия в стали МАС, полученные в экспериментах с разными мембранами

Можно заключить, что наличие оксидного слоя между сталью МАС и нанесенным палладиевым покрытием не оказывает заметного влияния на определяемые параметры переноса. Аналогичный эффект наблюдался в работе [88] для аустенитных сталей 309S, A-286 и 21-6-9. При нанесении палладиевого покрытия методом магнетронного напыления для последующих измерений проницаемости материала нет необходимости в предварительной ионной очистке поверхностей мембраны.

5.6.Выводы по главе 5

1. Исследована водородопроницаемость малоактивируемой хромомарганцевой стали при взаимодействии с газом. Для определения транспортных параметров изотопов водорода для стали МАС было необходимо обеспечить стабильные условия, при которых процессы сорбции и десорбции водорода на поверхностях происходят гораздо быстрее, чем перенос водорода сквозь мембрану. Это было достигнуто путем нанесения тонкого палладиевого покрытия (~100 нм) на обе поверхности мембраны.

2. Установлено, что удаление оксидных слоев на поверхностях МАС и нанесение на них Pd-покрытий толщиной 0,1 мкм существенно (до 10 раз) повышает проникающий поток при давлении $5 \cdot 10^3$ Па и температурах 583 – 623 К.

3. В работе исследовано проникновение дейтерия и протия через покрытую палладием мембрану из стали МАС. В диапазоне температур 468-653 К и давлений на входной стороне $1 \cdot 10^3$ – $5 \cdot 10^4$ Па получены величины коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости протия и дейтерия. Коэффициенты диффузии протия и дейтерия находятся в диапазоне значений, полученных для аустенитных хромоникелевых сталей другими исследователями. Коэффициенты проницаемости и растворимости дейтерия и протия для хромомарганцевой стали выше, чем для аустенитных хромоникелевых сталей. Проницаемость стали МАС в температурном диапазоне 468-653 К выше, чем проницаемость аустенитных никелевых сталей и ниже, чем проницаемость стали ЭК-181. Полученные параметры переноса изотопов водорода в МАС не исключают возможности её применения в ТЯР.

4. Отношение полученных коэффициентов проницаемостей протия и дейтерия составляет 1,41 ± 0,08, что соответствует значению, предсказываемому классической теорией диффузии. Отношение полученных коэффициентов диффузии протия и дейтерия составляет 1,12 ± 0,03, что ниже предсказываемого классической теорией диффузии 1,41.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено исследование процессов взаимодействия изотопов водорода с отечественными малоактивируемыми сталями ЭК-181 (Fe-12Cr-2W-V-Ta-B) и МАС (Fe-11Cr-23Mn-W-V-Ti). На основании проведенного исследования были сделаны следующие выводы**:**

1. Показано, что степень извлечения дейтерия из стали ЭК-181 при прогреве в вакууме в течение 1 ч возрастает с ростом температуры прогрева и составляет при 473 К – 88 %, при 523 К – 96 %, а при 573 К – 98 %.

2. Изотопное замещение дейтерия протием при плазменном облучении – эффективный способ удаления дейтерия из стали ЭК-181, требующий меньше времени, чем прогрев в вакууме и чем выдержка в газообразном протии, и существенно меньшего расхода газа, чем выдержка в H_2. Для образцов толщиной 0,5 мм, насыщенных в D_2, и облучение Н-плазмой (473 К, 1 ч, вытягивающий потенциал -100 В), и выдержка в H_2 (473 К, 2 ч, давление $\geq 5 \cdot 10^4$ Па) позволяют извлечь 98 % дейтерия от начального содержания.

3. Полученные коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости протия и дейтерия для МАС при температурах мембраны 468 – 653 К и давлениях на входной стороне 10^3 – $5 \cdot 10^4$ Па близки к параметрам переноса изотопов водорода в аустенитных хромоникелевых сталях. Полученные параметры переноса изотопов водорода в МАС не исключают возможности её применения в ТЯР.

4. Установлено, что удаление оксидных слоев на поверхностях МАС и нанесение на них Pd-покрытий толщиной 0,1 мкм существенно (до 10 раз) повышает проникающий поток при давлении $5 \cdot 10^3$ Па и температурах 583 – 623 К.

Перспективы дальнейших исследований связаны с рассмотрением возможности использования МАС как материала ТЯР и гибридных реакторов и могут включать в себя:

1) изучение влияния состава МАС на параметры переноса изотопов водорода в этой стали;

2) определение эффективности удаления дейтерия из МАС путём термодесорбции и изотопного обмена.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность научным руководителям – Розенкевичу М.Б. и Голубевой А.В. за неоценимую помощь в подготовке диссертационной работы, непрерывную поддержку и долготерпение.

Огромную благодарность автор выражает всем сотрудникам кафедры технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д.И. Менделеева за вклад в образование и формирование научного потенциала.

Автор благодарен за поддержку, конструктивную критику и ценные рекомендации коллективу Отделения перспективных проектов и технологий Курчатовского комплекса термоядерной энергетики и плазменных технологий (НИЦ «Курчатовский институт») и особенно Субботину М.Л., Будаеву В.П., Шпанскому Ю.С., Чернову В.М., Сиваку А.Б.

Автор признателен Степанову Н.О., Козлову Д.А., Черкезу Д.И. за помощь в выполнении экспериментов и бесценный опыт практической работы, а также Бобырю Н.П., Спицыну А.В., Ананьеву С.С., Янченкову С.В. за плодотворное сотрудничество и чуткое отношение. Автор благодарен Иванову Б.В. за поддержку первых шагов в научной деятельности и моральную поддержку.

Автор благодарен сотрудникам Лаборатории электрохимической физики (НИЦ «Курчатовский институт») за помощь в нанесении палладиевого покрытия, Ефимову В.С. за проведение анализа содержания дейтерия на установке термодесорбционного анализа в НИЯУ МИФИ, сотрудникам Физико-энергетического института им. А.И. Лейпунского за проведение анализа содержания дейтерия методом ядерных реакций.

Автор благодарен Национальному центру физики и математики за поддержку научных исследований.

Автор выражает благодарность всем родным и близким, и особенно бабушке Федоровой З.Н. за поддержку и заботу.

Особая благодарность и признательность – мужу, Шишкову Е.С., за вдохновение и безусловную любовь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalinin G., Barabash V., Fabritsiev S. et al. ITER R&D: Vacuum Vessel and In-vessel Components: Materials Development and Test // Fusion Engineering and Design. – 2001. – V. 55. – I. 2–3. – P. 231-246.

2. Muroga T., Gasparotto M., Zinkle S.J. Overview of materials research for fusion reactors // Fusion Engineering and Design. – 2002. – V. 61–62. – P.13-25.

3. Editor: J How, Project Integration Document (PID), Technical report, ITER Organisation, – 2007.

4. Данилов И.В., Капышев В.К., Коваленко В.Г. и др. Стенд для исследований проницаемости конструкционных материалов по изотопам водорода // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. – 2014. – Т.37. – Вып.2. – С.38-44.

5. Vu A.T., de Vries P.C., Carannante G. et al. Progress in the ITER Plasma Control System design // Fusion Engineering and Design. – 2026. – V. 222. – P. 115501.

6. Велихов Е.П., Ковальчук М.В., Азизов Э.А. и др. Гибридный термоядерный реактор для производства ядерного горючего с минимальным радиоактивным загрязнением топливного цикла // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. – 2014 - Т.37 – Вып. 4. – С. 5-10.

7. Азизов Э.А., Ананьев С.С., Беляков В.А. и др. Токамак ДЕМО-ТИН: концепция электромагнитной системы и вакуумной камеры // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. – 2005. – Т.38. – Вып 2. – С.5-18.

8. Mamun A. Assessment of the annual effective dose and lifetime cancer risks associated with tritium in groundwater within different age groups // HydroResearch. – 2025. – V.8. – P. 41-48.

9. Калистратова В.С., Беляев И.К., Жорова Е.С., Парфенова И.М., Тищенко Г.С. «Радиобиология инкорпорированных радионуклидов». Под ред. В.С. Калистратовой. Изд. 2-е, переработанное. ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 2016 – 556 с.

10. Tanabe T. Tritium issues to be solved for establishment of a fusion reactor // Fusion Engineering and Design. – 2012. – V. 87. – P. 722–727.

11. Pearson R.J., Antoniazzi A.B., Nuttall W.J. Tritium supply and use: a key issue for the development of nuclear fusion energy // Fusion Engineering and Design. – 2018. – V. 136. Part B. – P.1140-1148.

12. Kovari M., Coleman M., Cristescu I. and Smith R. Tritium resources available for fusion reactors // Nuclear Fusion. – 2017. – V.58. – P. 026010.

13. ITER [Электронный ресурс] URL: https://www.iter.org/machine/blanket (Дата обращения 01.06.2025).

14. Merola M., Escourbiac F., Raffray R., Chappuis P., Hirai T., Martin A. Overview and status of ITER internal components // Fusion Engineering and Design. – 2014. – V. 89. – I.7-8. – P. 890–895.

15. Данилов И.В., Лешуков А.Ю., Размеров А.В. и др. Несущая конструкция первой стенки модуля бланкета ИТЭР // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. – 2013. – Т.36. – Вып. 1. – С.17-43.

16. Boccaccini L.V., Arbeiter F., Arena P. et al. Status of maturation of critical technologies and systems design: Breeding blanket // Fusion Engineering and Design. – 2022. – V. 179. – P.113116.

17. Federici G., Boccaccini L.V., Cismondi F. et al. An overview of the EU breeding blanket design strategy as an integral part of the DEMO design effort // Fusion Engineering and Design. – 2019. – V.141. – P. 30-42.

18. Готт Ю.В., Курнаев В.А. На пути к энергетике будущего: Учебное пособие. М.: НИЯУ МИФИ, 2017. -292 с.

19. Pitts R.A., Bardin S., Bazylev B. et al. Physics conclusions in support of ITER W divertor monoblock shaping // Nuclear Materials and Energy. – 2017. – V.12. – P. 60-74.

20. Голубева А.В. Проблема выбора материалов первой стенки и дивертора термоядерных реакторов // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM´23 Junior: сборник докладов 16-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова / Под редакцией доктора технических наук А. А. Юхимчука. – Саров: РФЯЦВНИИЭФ, 2024. – С.250-283.

21. Мирнов С.В. Физические процессы в плазме токамака. - М.:Энергоатомиздат, 1983. С. 184.

22. Tukhmeneva E., Tolstyakov S.Yu., Kurskiev G.S. et al. Plasma effective charge diagnostics at the Globus-M2 tokamak // Journal of Physics Conference Series. – 2019. – V.1383. – P.012001.

23. Ando T., Kodama K., Yamamoto M., Arai T. et al. Quality evaluation of graphites and carbon/carbon composites during production of JT-60U plasma facing materials // J. Nuclear Materials. – 1992. – V. 191–194. – Part B. – P.1423-1427.

24. Baron-Wiecheca A., Heinola K., Likonen J. et al. Thermal desorption spectrometry of beryllium plasma facing tiles exposed in the JET tokamak // Fusion Engineering and Design. – 2018. – V.133. – P.135-141.

25. Aymar R., ITER Joint Central Team, Home Teams. Present status and future prospect of the ITER project // Journal of Nuclear Materials. – 1998. – V.258-263. – P. 56-64.

26. Филов В.А. Бериллий и его соединения: окружающая среда, токсикология, гигиена // Рос.хим.ж. (Ж.Рос.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2004. – Т.49. – №2. – С. 76-86.

27. Barrett T.R. et al. Progress in the Engineering Design and Assessment of the European DEMO First Wall and Divertor Plasma Facing Components // 12th International Symposium on Fusion Nuclear Technology (ISFNT). Korea, 2015.

28. Ren C., Fang Z., Koopman M., Butler B. et al. Methods for improving ductility of tungsten — a review // Intern. J. of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – V.75. P.170—183.

29. Голубева А.В., Черкез Д.И. Накопление водорода в разработанных для термоядерных установок сплавах вольфрама (Обзор) // ВАНТ, Серия термоядерный синтез. – 2018. – Т. 41. – Вып. 4. – С.26-37.

30. Pitts R.A., Loarte A., Wauters T. et al. Plasma-wall interaction impact of the ITER re-baseline // Nuclear Materials and Energy. – 2025. – V.42. – P.101854.

31. Gallo A., Moreau Ph., Douai D. Wall conditions in WEST during operations with a new ITER grade, actively cooled divertor // Nuclear Materials and Energy. – 2024. – V.41. – P. 101741.

32. Martinez J.-M., Jun C. H., Portafaix C. et al. Structural analysis of the ITER Vacuum Vessel regarding 2012 ITER Project-Level Loads // Fusion Engineering and Design. – 2014. – V. 89. – P.1836–1842.

33. ITER technical basis, ITER EDA documentation series No. 24, IAEA,VIENNA, 2002, https://www.iaea.org/publications/6492/iter-technical-basis.

34. Garner F. A. Radiation Damage in Austenitic Steels // Comprehensive Nuclear Materials. – 2012. P.33–95.

35. Nemanič V., Žumer M., Kovač J. Hydrogen permeability of AISI 316 ITER grade stainless steel // Journal of Nuclear Materials. – 2019. – V. 521. – P. 38–44.

36. Barabash V., Peacock A., Fabritsiev S. et al. Materials challenges for ITER – Current status and future activities // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – V. 367–370. – P. 21–32.

37. Byeon W. J., Lee S. K., Noh S. J. Transport of hydrogen and deuterium in 316LN stainless steel over a wide temperature range for nuclear hydrogen and nuclear fusion applications // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V.45. – I.15. – P. 8827-8832.

38. Блохин А.И., Чернов В.М. Ядерно-физические свойства аустенитных никелевых и марганцевых сталей при нейтронных облучениях в ядерных реакторах деления (быстрых) и синтеза. ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. – 2020. – Т.43. – Вып. 3. – С.11-23.

39. Компаниец Т.Н. К проблеме выбора сталей для реактора ДЕМО // ВАНТ. Сер. Терм. Синтез. – Вып.3. – 2009. – С.16-24.

40. Компаниец Т.Н. Перспективы применения низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей в реакторе ДЕМО // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-09 JUNIOR. Сборник докладов Пятой Международной Школы молодых ученых и специалистов. Под ред. д.т.н. А. А. Юхимчука – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2010. – С. 35.

41. Колотов В.П. Теоретические и экспериментальные подходы к решению задач активационного анализа, гамма-спектрометрии и создания малоактивируемых материалов: дисс.д.хим.наук. М., 2007.

42. Qiao L., Zhang X., He R., Zhang H., Wang P. Influences of displacement damage due to heavy ion irradiation on deuterium retention in CLF-1 steel // Nuclear Materials and Energy. – 2020. – P. 100794.

43. Roth J., Sugiyama K., Alimov V., Höschen T. et al. EUROFER as wall material: Reduced sputtering yields due to W surface enrichment // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – V. 454. – I. 1–6. – P.1.

44. Bolt H., Barabash V., Federici G., Linke J., Loarte A., Roth J., Sato K. // Journal of Nuclear Materials. – 2002. – V. 307–311. – P. 43.

45. Tan L., Snead L.L., Katoh Y. Development of new generation reduced activation ferritic-martensitic steels for advanced fusion reactors // Journal of Nuclear Materials. – 2016. – V.478. – P.42–49.

46. Полехина Н.А., Литовченко И.Ю., Аккузин С.А. и др. / Особенности деформированной микроструктуры и механизмы разрушения малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 после термических воздействий// Физическая мезомеханика. – 2024. – Т. 27. – № 3. – С. 45–57.

47. Chen Z., Hu X., Ye M., Wirth B.D. Deuterium transport and retention properties of representative fusion blanket structural materials // Journal of Nuclear Materials. – 2021. – V.549. – P.152904.

48. Serra E.E., Perujo A., Benamati G. Influence of traps on the deuterium behaviour in the low activation martensitic steels F82H and Batman // Journal of Nuclear Materials. – V.245. – I.2-3. – P.108–114.

49. Arredondo R., Balden M., Schwarz-Selinger T. et al. Comparison experiment on the sputtering of EUROFER, RUSFER and CLAM steels by deuterium ions // Nuclear Materials and Energy. – 2022. – V. 30. – P. 101118.

50. Suzuki Y., Saida T., Kudough F. Low activation austenitic Mn-steel for in-vessel fusion materials // Journal of Nuclear Materials. – 1998. – V. 258-263. P.1687–1693.

51. Литовченко И.Ю., Аккузин С.А., Полехина Н.А. и др. Особенности микроструктуры и температурная зависимость механических свойств новой малоактивируемой хромомарганцевой аустенитной стали // Актуальные проблемы прочности (АПП-2023): Материалы LXVI Международной конференции, Зеленогорск, Санкт-Петербург, 23–27 сентября 2023 года. – Санкт-Петербург: ООО "Издательство ВВМ", 2023. – С. 26.

52. Патент на изобретение № RU 2821535 C1 Российская Федерация. Малоактивируемая хромомарганцевая аустенитная сталь: заявл. 28.11.2023 : опубл. 25.06.2024 / Литовченко И.Ю., Полехина Н.А., Аккузин С.А., Спиридонова К.В. и др.

53. Голубева А.В., Литовченко И.Ю., Чернов В.М., Субботин М.Л. Российские конструкционные материалы для промышленных термоядерных установок // ВАНТ. Серия Термоядерный синтез. – 2026. Готовится к публикации.

54. Golubeva A. V., Shishkova T. A., Litovchenko I. Yu. et al. Interaction of Deuterium with Low-Activation Austenitic Chromium–Manganese Steel // Plasma Physics Reports. 2026. V. 52, No. 7. P. 830–843

55. Chen J.M., Chernov V.M., Kurtz R.J., Muroga T. Overview of the vanadium alloy researches for fusion reactors // Journal of Nuclear Materials. – 2011. – V.417. – I.1–3. – P.289-294.

56. Белозерова А.Р., Белозеров С.В. Анализ композиционных эффектов ядерной трансмутации при облучении ванадиевых сплавов // Физика металлов и металловедение. – 2023. – Т.124. – №2. – С.233-238.

57. Колотов В.П., Платов Ю.М., Симаков С.В., Цепелев А.Б., Филяев И.Н. Параметры активации и ползучесть малоактивируемых сплавов на основе ванадия // Перспективные материалы. – 2004. – №6. – С.23- 29..

58. Houben A., Scheuer J., Rasiński M., Kreter A., Unterberg B., Linsmeier C. Hydrogen permeation and retention in deuterium plasma exposed 316L ITER steel // Nuclear Materials and Energy. – 2020. – V.25. – P.100878.

59. Проницаемость водорода через металлы: учебное пособие для студентов высших учебных заведений / А. А. Писарев [и др.]; Федеральное агентство по образованию, Московский инженерно-физ. ин-т (гос. ун-т). - Москва: МИФИ, 2008. - 143 с.

60. Pick M.A., Sonnenberg K. A. model for atomic hydrogen-metal interactions - application to recycling, recombination and permeation // Journal of Nuclear Materials. – 1985. – V.131. – P.208-220.

61. Бекман И. Н. Высшая математика: математический аппарат диффузии: учебник для вузов / И. Н. Бекман. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2023. — 459 с.

62. Хрипунов Б.И., Койдан В.С., Рязанов А.И. и др. Исследование материалов ТЯР в потоке дейтериевой плазмы: радиационные повреждения, модификация поверхности, эрозия // ВАНТ. Сер.Термоядерный синтез. – 2020. – Т.43. – Вып.1. – С.47-54.

63. Голубева А.В., Хвостов Р.П., Черкез Д.И. и др. Стенд для исследования проницаемости мембран при взаимодействии с газообразным водородом // Приборы и техника эксперимента. – 2022. – № 5. – С.132-144.

64. Esteban G.A., Perujo A., Douglas K., Sedano L.A. Tritium diffusive transport parameters and trapping effects in the reduced activating martensitic steel OPTIFER-IVb// J. Of Nuclear Materials. – 2000. – V. 281. – № 1. – P. 34.

65. Birnbaum H.K., Wert H. K. Diffusion of Hydrogen in Metals // Ber. Bunsenges. Physik. Chem. – 1972. – V.76. – P. 806-816.

66. Xu Y. et al. Bi-directional hydrogen isotopes permeation through a reduced activation ferritic steel F82H // Fusion Engineering and Design. – 2017. – V.125. – P.343–348.

67. Zhou H., Hirooka Y., Ashikawa N. et al. Gas- and plasma-driven hydrogen permeation through a reduced activation ferritic steel alloy F82H // Journal of Nuclear Materials. – V.455. – № 1–3. – 2014. – P. 470-474.

68. Tanabe T. Interactions of hydrogen with fusion reactor materials. Moscow: MEPhI, 2019. – 152 p.

69. Byeon W. J., Yoon S.-W., Seo H. et al. Hydrogen-isotope transport in Ti-added reduced activation ferritic/martensitic steel // Fusion Engineering and Design. – 2020. – V.158. – P. 111849.

70. Kulsartov T. V. et al. Investigation of hydrogen isotope permeation through F82H steel with and without a ceramic coating of Cr2O3–SiO2 including CrPO4 (out-of-pile tests) // Fusion Engineering and Design. – 2006. – V. 81. – №1-7. – P.701–705.

71. Dolinsky Y. N. et al. Permeation of deuterium and tritium through the martensitic steel F82H // Journal of Nuclear Materials. – 2002. – V. 307-311. – P. 1484–1487.

72. Noh S. J., Lee S. K., Byeon W. J., Chun Y. B., Jeong Y. H. Transport of hydrogen and deuterium in the reduced activation martensitic steel ARAA // Fusion Engineering and Design. – 2014. – V. 89. – I.11. – P.2726–2731.

73. Forcey K. S., Ross D. K., Simpson J. C. B., Evans, D. S. Hydrogen transport and solubility in 316L and 1.4914 steels for fusion reactor applications // Journal of Nuclear Materials. – 1988. – V.160. – I. 2-3. – P. 117–124.

74. Serra E., Perujo, A. Influence of the surface conditions on permeation in the deuterium–MANET system // Journal of Nuclear Materials. – 1997. – V.240. – I. 3. – P.215–220.

75. Dolinski Y., Lyasota I., Shestakov A., Repritsev Y., Zouev Y. Heavy hydrogen isotopes penetration through austenitic and martensitic steels // Journal of Nuclear Materials. – 2000. – V. 283-287. – P. 854–857.

76. Perujo A., Alberici S., Camposilvan J., Reiter F. Hydrogen in the Martensitic Steel Manet: Diffusivity and Solubility Measurements // Fusion Technology. – 1992. – V.21. – P.800-805.

77. Aiello A., Ricapito I., Benamati G., Valentini R. Hydrogen isotopes permeabillity in EUROFER 97 martensitic steel // Fusion Sci. Technol. – 2002. – V.41. – P. 872–876.

78. Esteban G. A., Peña A., Legarda F., Lindau R. Hydrogen transport and trapping in ODS-EUROFER // Fusion Engineering and Design. – 2007. – V.82. – I.15-24. – P.2634–2640.

79. Quick N. R., Johnson H. H. Permeation and diffusion of hydrogen and deuterium in 310 stainless steel, 472 K to 779 K // Metallurgical Transactions A. – 1979. – V.10. – №1. – P. 67 –70.

80. Houben A., Engels J., Rasinski M., Linsmeier C. Comparison of the hydrogen permeation through fusion relevant steels and the influence of oxidized and rough surfaces // Nucl Mater Energy. – 2019. – V. 19. – P.55-58.

81. Sun X., Xu J., Li Y. Hydrogen permeation behaviour in austenitic stainless steels // Mater Sci Eng, A. – 1989. – V. 14. – P. 179-187.

82. Lee S. K., Yun S.-H., Joo H. G., Noh S. J. Deuterium transport and isotope effects in type 316L stainless steel at high temperatures for nuclear fusion and nuclear hydrogen technology applications // Current Applied Physics. – 2014. – V.14. – P.1385–1388.

83. Reiter F., Camposilvan J., Caorlin M. et al. Interaction of Hydrogen Isotopes with Stainless Steel 316 L // Fusion Technology. – 1985. – V. 8. – P.2344-2351.

84. Shiraishi T. et al. Permeation of multi-component hydrogen isotopes through austenitic stainless steels // Journal of Nuclear Materials. – 1999. – V.273. – P.60-65.

85. Tanabe T., Yamanishi Y., Sawada K., Imoto S. Hydrogen transport in stainless steels // Journal of Nuclear Materials. – 1984. – V.123. – P.1568–1572.

86. Katsuta H., Furukawa K. Hydrogen and Deuterium Transport through Type 304 Stainless Steel at Elevated Temperatures // Journal of Nuclear science and technology. – 1981. – V.18(2). – P.143-151.

87. Kass W. J., Andrzejewski W. J. : AEC Rep. Sc-DR-72-0136, 1972.

88. Swansiger W.A., Bastasz R. Tritium and deuterium permeation in stainless steels: influence of thin oxide films // Journal of Nuclear Materials. – 1979. – V.85-86. – P.335-339.

89. Urrestizala M., Azkurreta J., Alegría N., Peñalva I. // Isotope effect of hydrogen and deuterium permeability and diffusivity in fusion reactor materials. A literature review // Fusion Engineering and Design. – 2023. – V.194. – P.113915.

90. Шишкова Т.А., Голубева А.В., Розенкевич М.Б.. Изотопный эффект при взаимодействии водорода с материалами термоядерных реакторов // Журнал физической химии. – 2023. – Т.97. – №10. – С.1371-139.

91. Шишкова Т.А., Голубева А.В., Розенкевич М. Б. Сравнение изотопного эффекта при взаимодействии изотопов водорода с ферритно-мартенситными и аустенитными сталями // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM´23 Junior: сборник докладов 16-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова / Под редакцией доктора технических наук А. А. Юхимчука. – Саров: РФЯЦВНИИЭФ, 2024. – 425 с., ил. - С.182-196.

92. Volkl J., Alefeld G. Diffusion of Hydrogen in Metals // Hydrogen in Metals I. – 1978. – P.321-348.

93. Esteban G.A., Legarda F., Perujo A.Isotope Effect in Hydrogen Transport in BCC-Structured Materials: Polycrystalline Tungsten and Reduced Activation Ferritic-Martensitic Steel // Fusion Science & Technology. – 2005. – V.48. – P.617-620.

94. Noh S.J., Byeon W.J., Shin H.W. et al. Hydrogen-isotope transport in an ELBRODUR G CuCrZr alloy for nuclear applications in heat sinks // Journal of Nuclear Materials. – 2016. – V.473. – P.112–118.

95. Serra E., Perujo A. Hydrogen and deuterium transport and inventory parameters in a Cu–0.65Cr–0.08Zr alloy for fusion reactor applications // Journal of Nuclear Materials. – 1998. – V.258-263. – P.1028–1032.

96. Wedig F., Jung P. Effects of irradiation and implantation on permeation and diffusion of hydrogen isotopes in iron and martensitic stainless steel // Journal of Nuclear Materials. – 1997. – V.245. – P.138-146.

97. Kappatou A. et al. Overview of the third JET deuterium-tritium campaign // Plasma Phys. Control. Fusion. – 2025. – V.67. – P.045039.

98. Skinner C.H., Haasz A.A., Alimov V.Kh. et al. Recent Advances on Hydrogen Retention in ITER's Plasma-Facing Materials: Beryllium, Carbon, and Tungsten // Fusion Science & Technology. – 2008. – V. 54. – I 4. – P. 891-945.

99. Roth J. Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER // Journal of Nuclear Materials. – 2009. – V.390–391. – P.1–9.

100. Roth J., Tristrone E., Loarer Th. et al al. Tritium inventory in ITER plasma-facing materials and tritium removal procedures // Plasma Phys. Control. Fusion. – 2008. – V.50. – P. 103001.

101. Roth J., Schwarz-Selinger T., Alimov V.Kh., Markina E. Hydrogen isotope exchange in tungsten: Discussion as removal method for tritium // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – V.432. – №1-3. – P.341-347.

102. Kawan C., Brezinsek S., Wüst E. et al. Depth-resolved deuterium retention profiles in displacement-damaged tungsten measured via picosecond-laser-induced ablation quadrupole mass spectrometry // Nuclear Materials and Energy. – V.46. – 2026. – P.102059.

103. Asakura N., Hoshino K., Kakudate S. et al. Recent progress of plasma exhaust concepts and divertor designs for tokamak DEMO reactors // Nuclear Materials and Energyy. – V. 35. – 2023. – P.101446..

104. Shimada M., Hatano Y., Oya Y. et al. Overview of the US–Japan collaborative investigation on hydrogen isotope retention in neutron-irradiated and ion-damaged tungsten // Fusion Engineering and Design. – 2012. – V. 87. I.7-8. – P.11.

105. Oya M., Shimada M., Taylor Ch. et al. Deuterium retention in tungsten irradiated by high-dose neutrons at high temperature // Nuclear Materials and Energy. – 2021. – V.27. – P.100980.

106. Tavassoli A.-A.F., Diegele E., Lindau R. Current status and recent research achievements in ferritic/martensitic steels // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – V. 455. I.1–3. – P. 269-276.

107. Alimov et al. Influence of displacement damages on deuterium retention in reduced activation ferritic/martensitic steels F82H and Eurofer97 // Fusion Engineering and Design. – V.113. – 2016. – P. 336-339.

108. Alimov V. K., Hatano Y., Sugiyama K., Balden M., Höschen T., Oyaidzu M., Yamanishi T. Surface modification and deuterium retention in reduced activation ferritic martensitic steels exposed to low-energy, high flux D plasma and D2gas // Physica Scripta. – 2014. – V.159. – P.014049.

109. Theodorou A. et al. Annealing of hydrogen trap sites in displacement-damaged EUROFER // Nuclear Materials and Energy. – 2024.– V. 38. – 101595.

110. Theodorou A., Zibrov M. et al. Annealing of He-related defects and their influence on deuterium retention in displacement-damaged EUROFER97 // Nuclear Materials and Energy. – 2025. – V. 44. – P. 101970.

111. Alimov V. Kh., Ogorodnikova O.V., Hatano Y. et al. Surface modification and deuterium retention in reduced-activation steels exposed to low-energy, high-flux pure and helium-seeded deuterium plasmas // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – V. 502. – P.1-8.

112. Martynova Y., Möller S., Rasiński M. et al. Deuterium retention in RAFM steels after high fluence plasma exposure // Nuclear Materials and Energy. 2017. V.12. P. 648-654.

113. Nishijima D., Tokitani M., Patino M.I., Nagata D., Golubeva A.V., Doerner R.P., Impact of seeded plasma impurities on D retention in RAFM steels. Nuclear Materials and Energy. – 2020. – V. 23 – P.100740.

114. Yakushiji K., Lee H. T., Oya M. et al. Influence of helium on deuterium retention in reduced activation ferritic martensitic steel (F82H) under simultaneous deuterium and helium irradiation // Phys. Scripta. – 2016. – V.T167. – P.014067.

115. Ogorodnikova O.V., Harutyunyan Z., Gasparyan Yu., Efimov V.. Helium and deuterium retention in Eurofer97 under sequential irradiation at low fluxes // Journal of Nuclear Materials. – 2022. – V. 568. – P.153871.

116. Yamauchi Y., Gotoh K., Nobuta Y. et al. Deuterium retention and desorption behavior of reduced activated ferritic steel with surface damage due to high energy helium ion irradiation // Fusion Engineering and Design. – 2010. – V. 85. – I. 10–12. – P.1838-1840.

117. Rosanvallon S., Benchikhoune M., Ciattaglia S. et al. Management of Tritium in ITER Waste // Fusion Science and Technology. – 2011. – V. 60. – P. 855-860.

118. De Temmerman G., Baldwin M. J., Anthoine D. et al. Efficiency of thermal outgassing for tritium retention measurement and removal in ITER // Nuclear Materials and Energy. – 2017. – V. 12. – P. 267–272.

119. Heinola K. et al Long-term fuel retention and release in JET ITER Like Wall at ITER-relevant baking temperatures // Nucl. Fusion . – 2017. – V.57. P.1086024

120. Matveev D., Douai D., Wauters T. et al. Tritium removal from JET-ILW after T and D–T experimental campaigns // Nucl. Fusion. – 2023. – V. 63. – P.112014.

121. Perevezentsev A., Bell A. et al. Experimental Trials of Methods for Metal Detritiation for JET // Fusion Science and Technology. – 2007. – V.52. – P.84-99.

122. Nobuta Y., Hatano Y., Torikai Y., Nakayama M. Effects of baking in deuterium atmosphere on tritium removal from tungsten // Fusion Engineering and Design. – 2018. – V.136. P. – 674-677.

123. Nobuta Y., Hatano Y., Lee S. E., Nakayama M. Hydrogen isotope exchange in tungsten during heating in hydrogen isotope gas atmosphere // Fusion Engineering and Design. – 2020. – V.157. – P.111703.

124. Крат С.А., Васина Я.А., Пришвицын А.С. и др. Замещение тяжёлых изотопов водорода в вольфрамовых слоях при выдержке в газе // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. – 2020. – Т. 43. – С.71-78.

125. Ahlgren T., Jalkanen P., Mizohata K. et al.Hydrogen isotope exchange in tungsten during annealing in hydrogen atmosphere // Nucl. Fusion. – 2019. – V.59. – P.026016.

126. Wang Zh., Chen C.A., Xiang X. et al. Trace tritium removal in China reduced activation ferritic-martensitic steels through thermal desorption with/without hydrogen isotope exchange // Fusion Engineering and Design. – 2019. – V.149. – P.111330.

127. Alimov V.Kh., Tyburska-Püschel B. et al. Hydrogen isotope exchange in tungsten irradiated sequentially with low-energy deuterium and protium ions // Phys. Scr. – 2011. – V.145. – P.014037.

128. Watanabe T., Kaneko T., Matsunami N. et al. In-situ measurement of deuterium retention in W under plasma exposure // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – V.463. – P.1049-1052.

129. Takagi I., Nomura S., Minamimoto T. et al. Hydrogen–deuterium exchange on plasma-exposed W and SS surface // Journal of Nuclear Materials. – V.463. – P.1125.

130. Vuoriheimo T., Jalkanen P., Liski A.et al. Hydrogen isotope exchange mechanism in tungsten studied by ERDA // Phys. Scr. – 2020. – V.171. – P.014056.

131. Markelj S., Založnik A., Schwarz-Selinger T. et al.In situ NRA study of hydrogen isotope exchange in self-ion damaged tungsten exposed to neutral atoms // Journal of Nuclear Materials. – 2016. – V.469. – P.133-144.

132. Bobyr N.P., AlimovV.K., Khripunov B.I. et al. Influence of helium on hydrogen isotope exchange in tungsten at sequential exposures to deuterium and helium–protium plasmas // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – V.463. – P.1122-1124.

133. Alimov V.Kh., Tyburska-Püschel B. et al. Hydrogen isotope exchange in tungsten irradiated sequentially with low-energy deuterium and protium ions // Phys. Scr. – 2011. – V.145. – P.014037.

134. Wang Z., Chen C.A., Song Y. et al. Deuterium retention removal in China reduced activation ferritic-martensitic steels through thermal desorption and hydrogen isotope exchange // Fusion Engineering and Design. – 2018. – V.126. – P.139-146.

135. Blewer R.S., Behrisch R., Scherzer B.M.U., Schulz R..Trapping and replacement of 1–14 keV hydrogen and deuterium in 316 stainless steel // Journal of Nuclear Materials. – 1978. – V. 76–77. – P.305-312.

136. Schmid K., von Toussaint U., Schwarz-Selinger T. Transport of hydrogen in metals with occupancy dependent trap energies // Journal of Applied Physics. – 2014. – V.116. – P.134901.

137. Маренков Е.Д., Крашенников С.И., Гаспарян Ю.М. Влияние захвата в многоместные ловушки на транспорт водорода в твердом теле // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2016. – №12. – С.22-27.

138. Ahlgren T., Jalkanen P., Mizohata K. et al. Hydrogen isotope exchange in tungsten during annealing in hydrogen atmosphere // Nuclear Fusion. – 2018. – V.59. – P. 026016

139. Голубева А.В., Черкез Д.И., Спицын А.В., Янченков С.В. Установка для исследования проницаемости материалов при плазменном облучении // Приборы и техника эксперимента. – 2017. – № 6. – С. 67–77.

140. Крат С.А., Пришвицын А.С., Сорокин И.А. и др. Сравнение удержания дейтерия в вольфрамовых пленках различной толщины // Ядерная физика и инжиниринг. – 2024. Т.15(3). – С.218-223.

141. Zhao M., Jacob W., Gao L. et al. Deuterium retention behavior of pure and Y2O3-doped tungsten investigated by nuclear reaction analysis and thermal desorption spectroscopy // Nuclear Materials and Energy. – 2018. – V.15. – P. 32-42.

142. Alexeeva O. K., Fateev V. N. Application of the magnetron sputtering for nanostructured electrocatalysts synthesis // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – V.41. – P. 3373-3386.

143. Русинов А. А., Гаспарян Ю. М., Перелыгин С. Ф. и др. Стенд для термодесорбционных измерений // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – № 6. – С. 116–121.

144. Бобырь Н.П., Голубева А.В., Черкез Д.И., Ефимов В.С., Спицын А.В., Гаспарян Ю.М. Влияние температуры на накопление дейтерия в низкоактивируемой стали ЭК-181 (Русфер) при облучении дейтериевой плазмой // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, – 2015. – Т. 38. – Вып. 2.

145. Голубева А.В., Алимов В.Х., Ефимов В.С. и др. Динамика выхода дейтерия из сталей ЭК-181 и Еврофер в зависимости от условий хранения // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2025. – № 5. – С. 47–55.

146. Голубева А.В., Персианова А.П., Ефимов В.С. и др. Захват дейтерия в материале сварного шва малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 // Физика металлов и металловедение. – 2025. – Т. 126. – № 2. – С. 239–248.

147. Голубева А.В. Взаимодействие ионов дейтерия с вольфрамовыми материалами для термоядерных установок дис. канд.ф-м. наук : [01.04.08] : защищена [дата] / Голубева А.В. – Москва, 2006. – 147..

148. Currie L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. // Anal. Chem. – 1968. – V. 40. – P. 586.

149. Shishkova T.A., Golubeva A.V., Stepanov N.O., Cherkez D.I., Bobyr N.P., Kozlov D.A., Chernov V.M., Rozenkevich M.B. Deuterium Removal from EK-181 Steel by Plasma Irradiation // Physics of Atomic Nuclei. – 2025. – V.88. Suppl 2. – S236–S243.

150. Lyu Y.-M., Xu Y.-P., Liu H.-D. et al. Effects of oxidation on the deuterium permeation behavior of the SIMP steel // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V.44. – P.18265–18271.

151. Serra E., Kelly P. J., Ross D. K., Arnell R. D. Alumina sputtered on MANET as an effective deuterium permeation barrier // Journal of Nuclear Materials. – 1998. – V.257. – P.194–198.

152. Engels J., Houben A., Linsmeier Ch. Hydrogen isotope permeation through yttria coatings on Eurofer in the diffusion limited regime // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – V.46. – P.13142–13149.

153. Borgschulte A., Westerwaal R.J., Rector J.H. et al. Catalytic activity of noble metals promoting hydrogen uptake // Journal of Catalysis. – 2006. – V. 239. – P.263–271.

154. Shan C., Wu A., Li Y. // The behavior of diffusion and permeation of tritium through 316L stainless steel // Journal of Nuclear Materials. – 1991. V. 179–181. P. 322.

155. Ward T. L., Dao T. Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes // Journal of Membrane Science. – 1999. – V. 153. – P.211-231.

156. Urrestizala M. et al.Experimental verification of the classical theoretic isotope ratio of protium and deuterium permeability in Eurofer-97 and AISI 316 steels // Fusion Engineering and Design. – 2025. – V.218. – P.115129.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Публикации в изданиях, рекомендуемых ВАК и индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science

1. Shishkova T.A. Isotope effect in the interaction between hydrogen and fusion reactor materials / **Shishkova T.A.**, Golubeva A.V., Rozenkevich M.B. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2023. – V. 97. - № 10. – P. 2079-2098. DOI: 10.1134/S0036024423100205.

2. Shishkova T.A. Deuterium Removal from EK-181 Steel by Plasma Irradiation / **Shishkova T.A.**, Golubeva A.V., Stepanov N.O., Cherkez D.I., Bobyr N.P., Kozlov D.A., Chernov V.M., Rozenkevich M.B. // Physics of Atomic Nuclei. – 2025. – V.88 – Suppl 2. – S236–S243. DOI: 10.1134/S1063778825140133.

3. Golubeva A.V. Dynamics of Deuterium Release from EK-181 and Eurofer Steels Depending on Storage Conditions / Golubeva A.V., Alimov V.Kh., Efimov V.S., Persianova A.P., Bobyr N.P., **Shishkova T.A.**, Terentyev D., Chernov V.M. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2025. – V.19. – P.582–589. DOI: 10.1134/S1027451025700867.

Публикации в материалах всероссийских и международных научных мероприятий

1. **Шишкова Т.А.**, Голубева А.В., Розенкевич М. Б. Сравнение изотопного эффекта при взаимодействии изотопов водорода с ферритно-мартенситными и аустенитными сталями // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM´23 Junior: сборник докладов 16-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова / Под редакцией доктора технических наук А.А. Юхимчука. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2024. – 424 с., ил. – ISBN 978-5-9515-0578-1. – С.182-196.

2. Golubeva A.V., **Shishkova T.A.**, Stepanov N.O., Aleshin A.E., Persianova A.P., Kozlov D.A., Cherkez D.I., Litovchenko I.Yu, Chernov V.M. Deuterium interaction with low–activated chromium-manganese austenitic steel with increased content of carbide particles // 30th IAEA Fusion Energy Conference (IAEA FEC 2025). URL: https://conferences.iaea.org/event/392/papers/36234/files/13399-Manuscript_FEC%202025%20Golubeva%20A.pdf

3. **Анфимова Т.А.** Изотопный эффект во взаимодействии водорода с материалами ТЯР // РАДИОЭЛЕКТРОНИКА, ЭЛЕКТРОТЕХНИКА И ЭНЕРГЕТИКА: Двадцать восьмая Междунар. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов (17–19 марта 2022 г., Москва): Тез. докл. – М.: ООО «Центр полиграфических услуг "Радуга"», 2022. – 1000 с. – ISBN 978-5-907292-54-3. – С.614.

4. **Шишкова Т.А.**, Черкез Д.И., Голубева А.В., Степанов Н.О., Бобырь Н.П., Козлов Д.А., Дугин Д.С., Федин П.А., Чернов В.М., Розенкевич М.Б. Изотопный обмен водорода в стали

ЭК-181 // Современные проблемы теплофизики и энергетики : Материалы IV международной конференции, Москва, 21–25 октября 2024 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский университет МЭИ, 2024. – 460 с. – ISBN 978-5-7046-3072-2. – С.296-297.

5. Голубева А.В., Алимов В.Х., Ефимов В.С., **Шишкова Т.А.**, Черкез Д.И., Степанов Н.О., Козлов Д.А., Персианова А.П., Бобырь Н.П., Чернов В.М. Выход дейтерия из малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 с течением времени // Современные проблемы теплофизики и энергетики: Материалы IV международной конференции, Москва, 21–25 октября 2024 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский университет МЭИ, 2024. – 460 с. – ISBN 978-5-7046-3072-2. – С.290-291.

6. **Шишкова Т.А.**, Голубева А.В., Степанов Н.О., Черкез Д.И., Бобырь Н.П., Козлов Д.А., Чернов В.М., Розенкевич М.Б. Удаление дейтерия из стали ЭК-181 методами термодесорбции и изотопного обмена // Взаимодействие плазмы с поверхностью: Сборник научных трудов XXIX Международной конференции, Москва, 05–06 февраля 2026 года. – Москва: Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, 2026. – 92 с. – ISBN 978-5-7262-3227-0. – С.87.

7. **Анфимова Т.А.**, Голубева А.В. Изотопный эффект при взаимодействии водорода с материалами ТЯР // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM´22 Junior. Сборник тезисов Пятнадцатой Международной Школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова, Окуловка, 3-9 июля 2022 г. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2022. С.49-51.

8. **Шишкова Т.А.**, Голубева А.В., Розенкевич М.Б. Изотопный обмен как метод детритизации материалов в термоядерных реакторах – обзор // Курчатовская междисциплинарная молодёжная научная школа: Сборник аннотаций, Москва, 20–23 марта 2023 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 2023. – 366 с. – С.356.

9. **Шишкова Т.А.**, Голубева А.В., Розенкевич М.Б. Методы детритизации материалов в термоядерных реакторах // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM´23 Junior. Сборник тезисов Шестнадцатой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова. Под редакцией доктора технических наук А.А. Юхимчука – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2023. – С.154-156.

10. **Шишкова Т.А.**, Черкез Д.И., Голубева А.В., Степанов Н.О., Бобырь Н.П., Козлов Д.А., Дугин Д.С., Розенкевич М.Б., Чернов В.М. Изотопный обмен водорода в стали ЭК-181 // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM´24. Сборник

тезисов 8-й Международной и 17-й Международной Школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова / Под редакцией доктора технических наук А.А. Юхимчука – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2024. – 214 с.: ил. – С.66-68.

11. Черкез Д.И., Степанов Н.О., Козлов Д.А., **Шишкова Т.А.**, Дугин Д.С., Спицын А.В. Установки для исследования взаимодействия с материалами ЛВГПМ НИЦ «Курчатовский институт» // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM´24. Сборник тезисов 8-й Международной и 17-й Международной Школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова / Под редакцией доктора технических наук А.А. Юхимчука – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2024. – 214 с.: ил. – С.162-165.

12. Алёшин А.Е., **Шишкова Т.А.**, Голубева А.В., Литовченко И.Ю., Чернов В.М. Проникновение дейтерия через малоактивируемую хромомарганцевую аустенитную сталь // XVIII Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа: Сборник аннотаций, Москва, 27–30 мая 2025 года. – Москва: НИЦ "Курчатовский институт", 2025. – 192 с. – С.121.

13. **Шишкова Т.А.**, Голубева А.В., Степанов Н.О., Черкез Д.И., Козлов Д.А., Бобырь Н.П., Розенкевич М.Б., Чернов В.М. Удаление дейтерия из стали ЭК-181 методами термодесорбции и изотопного обмена // XVIII Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа: Сборник аннотаций, Москва, 27–30 мая 2025 года. – Москва: НИЦ "Курчатовский институт", 2025. – 192 с. – С.169.

14. **Шишкова Т.А.**, Голубева А.В., Степанов Н.О., Черкез Д.И., Козлов Д.А., Розенкевич М.Б., Чернов В.М., Литовченко И.Ю. Изотопное замещение дейтерия в малоактивируемых сталях // LII Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу: Сборник тезисов докладов, Звенигород, 17–21 марта 2025 года. – Москва: Научно-технологический центр ПЛАЗМАИОФАН, 2025. – 333 с. – ISBN 978-5-6042115-3-3. – С.95.

15. Голубева А.В., **Шишкова Т.А.**, Литовченко И.Ю., Персианова А.П., Степанов Н.О., Алёшин А.Е., Козлов Д.А., Черкез Д.И., Чернов В.М. Захват и проникновение дейтерия сквозь малоактивируемую хромомарганцевую аустенитную сталь с повышенным содержанием карбидных частиц // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM´25. Сборник тезисов 18-й Международной школы Национального центра физики и математики для молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова / Под редакцией доктора технических наук А. А. Юхимчука. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2025. – 77 с.: ил. – С.43.

16. **Шишкова Т.А.**, Голубева А.В., Степанов Н.О., Черкез Д.И., Козлов Д.А., Бобырь Н.П., Розенкевич М.Б., Чернов В.М. Удаление дейтерия из стали ЭК-181 // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM´25. Сборник тезисов 18-й Международной школы Национального центра физики и математики для молодых ученых и

специалистов им. А. А. Курдюмова / Под редакцией доктора технических наук А. А. Юхимчука. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2025. – 77 с.: ил. – С.49.

17. Голубева А.В., **Шишкова Т.А.**, Персианова А.П., Степанов Н.О., Алёшин А.Е., Козлов Д.А., Черкез Д.И., Литовченко И.Ю., Чернов В.М. Взаимодействие дейтерия с малоактивируемой хромомарганцевой аустенитной сталью – первые результаты // LII Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу: Сборник тезисов докладов, Звенигород, 17–21 марта 2025 года. – Москва: Научно-технологический центр ПЛАЗМАИОФАН, 2025. – 333 с. – ISBN 978-5-6042115-3-3. – С.137.

18. **Шишкова Т.А.**, Голубева А.В., Степанов Н.О., Черкез Д.И., Козлов Д.А., Бобырь Н.П., Чернов В.М. Сравнение эффективности удаления дейтерия из стали ЭК-181 различными методами // LIII Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу: Сборник тезисов и докладов, Звенигород, 16–20 марта 2026 года. – Москва: Научно-технологический центр ПЛАЗМАИОФАН, 2026. – 352 с. – ISBN 978-5-6042115-5-7. – С.124.

19. Голубева А.В., **Шишкова Т.А.**, Алешин А.Е., Персианова А.П., Степанов Н.О., Козлов Д.А., Литовченко И.Ю., Чернов В.М. Малоактивируемая аустенитная хромомарганцевая сталь как перспективный материал термоядерных установок // LIII Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу: Сборник тезисов и докладов, Звенигород, 16–20 марта 2026 года. – Москва: Научно-технологический центр ПЛАЗМАИОФАН, 2026. – 352 с. – ISBN 978-5-6042115-5-7. – С.156.

20. **Шишкова Т.А.**, Голубева А.В., Розенкевич М.Б. Изотопные эффекты при взаимодействии водорода с малоактивируемыми сталями // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM´26. Сборник тезисов 9-й Международной конференции и 19-й Международной школы Национального центра физики и математики для молодых ученых и специалистов им.А.А. Курдюмова / Под редакцией доктора технических наук А.А. Юхимчука.– Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2026. – 95 с.: ил. – С.30.

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2026610367 Российская Федерация, Программа для вычисления потоков термодесорбции изотопов водорода из материалов / Степанов Н.О., **Шишкова Т.А.**, Черкез Д.И.; Правообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт». - № 2025697067; заявл.23.12.2025; опубл. 13.01.2026, Бюл. №. 1.