*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 10, с. 1371–1392*

## ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*УДК 621.039.61*

# ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДОРОДА С МАТЕРИАЛАМИ ТЕРМОЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

**© 2023 г. Т. А. Шишкова[a,b,*], А. В. Голубева[a], М. Б. Розенкевич[b]**

[a] *НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия*

[b] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

**e-mail: anfimova_t_a@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.
После доработки 14.04.2023 г.
Принята к публикации 18.04.2023 г.

Представлено суммирование результатов исследований по изучению транспортных характеристик изотопов водорода в ряде материалов термоядерных реакторов – ферритно-мартенситных сталях, аустенитных сталях, CuCrZr-бронзе. Параметры транспорта трития в материалах получают, опираясь на экспериментально измеренные параметры переноса водорода и дейтерия в тех же материалах, в рамках классической теории диффузии. В работе обсуждается применимость такого подхода. Показано, что значительная часть экспериментальных данных не согласуется с предположениями, основанными на классической теории диффузии. Для точного предсказания потоков трития через материалы термоядерных установок требуются иные подходы.

*Ключевые слова:* водород, дейтерий, тритий, диффузия, растворимость, проницаемость, изотопный эффект

**DOI:** 10.31857/S0044453723100205, **EDN:** XZVKSX

## ВВЕДЕНИЕ

В термоядерном реакторе (ТЯР) энергия будет вырабатываться в результате синтеза более тяжелых элементов из легких ядер. Проще всего осуществить реакцию на смеси тяжелых изотопов водорода

$$D + T = {}^4He + n + 17.6\ МэВ. \quad (1)$$

Производство в реакции (1) нейтронов с энергией 14.1 МэВ осложняет эксплуатацию термоядерного реактора, поскольку элементы конструкции внутри камеры реактора будут активированы и их обслуживание персоналом напрямую станет невозможным. Однако получаемые в реакции (1) нейтроны могут быть использованы для поддержания ядерных реакций в гибридном реакторе синтез-деление, расширяя, таким образом, возможности ядерной энергетики путем вовлечения изотопов, которые в настоящее время являются отходами при производстве ядерного топлива [1].

В термоядерных и гибридных реакторах реакция (1) будет протекать внутри вакуумной камеры в горячей плазме, изолированной от стенок камеры магнитным полем. Для того чтобы не допустить повреждение камеры при облучении поверхностей ионами пристеночной плазмы, а также в ходе срывов плазмы, стенки защищают специальной облицовкой. Материалы корпуса вакуумной камеры называют конструкционными, а материалы защитной облицовки – обращенными к плазме.

Обращенные к плазме материалы будут подвержены воздействию значительных потоков тепла и нейтронов, образующихся в реакции (1), а также облучению ионами пристеночной плазмы ($D^+$, $T^+$, $He^+$). Стенки вакуумной камеры будут взаимодействовать с газообразной смесью дейтерия, трития и гелия. К обращенным к плазме и конструкционным материалам выдвигаются жесткие требования. Необходимо, чтобы под нейтронным облучением их активация была минимальной, и они долго сохраняли свои термомеханические свойства. Перечень материалов, рассматриваемых для применения в различных термоядерных установках, включает в себя:

– Be, W, Li, C в качестве обращенных к плазме материалов;

– аустенитные стали, низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали, сплавы ванадия в качестве конструкционных материалов;

– CuCrZr – бронзы в качестве теплоотводящего материала.

Во время работы ТЯР дейтерий и радиоактивный тритий будут взаимодействовать с обращенными к плазме и конструкционными материалами. С точки зрения экономики и радиационной безопасности потоки трития за пределы установки, в том числе сквозь материалы, необходимо контролировать и, насколько возможно, снизить. Поэтому изучению переноса водорода через материалы ТЯР уделяется особое внимание. Различия во взаимодействии изотопов водорода с материалами необходимо учитывать с точки зрения поддержания баланса топлива.

Параметры переноса изотопов водорода в материалах термоядерных реакторов становились предметом исследований во многих работах. В большинстве экспериментальных исследований использовались дейтерий и протий. Весьма ограниченное количество данных по диффузии трития в материалах ТЯР связано с его высокой стоимостью и трудностями организации работы с радиоактивным веществом. Чаще всего предположения о транспортных свойствах трития делают на основании экспериментов с протием и дейтерием.

В связи со значительным разбросом экспериментальных данных о транспорте протия и дейтерия в материалах ТЯР имеется насущная необходимость суммирования и анализа литературных данных по данному вопросу.

Растворенный в металле водород находится в междоузлиях кристаллической решетки. Перемещение растворенного водорода из одного междоузлия в другое является основным механизмом диффузии водорода в металлах и сплавах. По сравнению с другими элементами взаимодействие водорода с металлами характеризуется высокой диффузионной подвижностью. Ключевой характеристикой перемещения водорода в металле является коэффициент диффузии $D$, который представляет собой количественную характеристику скорости диффузии. Коэффициент диффузии отражает количество вещества, проходящее в единицу времени через участок единичной площади (например, 1м$^2$) при градиенте концентрации, равном единице (1 моль/л на единицу длины) [2]. Коэффициент диффузии измеряют в м$^2$/с или см$^2$/с. В соответствии с классической теорией диффузии предполагается, что коэффициенты диффузии различных изотопов соотносятся как корень из обратного отношения масс соответствующих изотопов. Если это соотношение выполняется, то на основании коэффициентов диффузии $H$ и $D$, полученных в идентичных условиях, можно было бы предсказать коэффициент диффузии трития.

Цель данной работы – на основании доступных литературных данных ответить на вопрос, могут ли полученные из экспериментов транспортные параметры для легких изотопов водорода в металлах быть использованы для расчета соответствующих характеристик трития в рамках классической теории диффузии.

Учитывая поставленную цель, литературный поиск был сосредоточен на работах, в которых в идентичных условиях исследовались транспортные параметры различных изотопов водорода в конкретном материале.

## ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С МЕТАЛЛАМИ В РАМКАХ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ДИФФУЗИИ

В вакуумной камере ТЯР водород будет находиться в молекулярном, атомарном и ионном состоянии. При взаимодействии газа с металлом молекулы водорода, адсорбированные на поверхности, диссоциируют на атомы, которые могут преодолеть поверхностный барьер и перейти из хемосорбированного состояния в состояние раствора в металле. Более высокие концентрации водорода в материале достигаются при ионном облучении, при котором частицы преодолевают поверхностный барьер и термолизуются на некоторой глубине под поверхностью. Водород, в той или иной степени растворимый во всех металлах [3], может удерживаться в материале камеры или диффундировать по его объему. По мнению различных авторов, растворенный в кристаллической решетке водород может представлять собой отрицательные ионы, экранированные протоны, атомы [4, 5].

Достигнув предела растворимости в материале, водород образует химические соединения – гидриды – с некоторыми металлами. Способность некоторых металлов поглощать значительное количество водорода и образовывать гидриды нашла применение в системах хранения изотопов водорода в топливном цикле [6]. Однако ставя цель насколько возможно снизить захват трития в реакторных элементах и учитывая, что формирование гидридов твердых металлов сопровождается снижением пластичности и трещиностойкости, способность образовывать гидриды для материалов ТЯР является недостатком. Несмотря на то, что кандидатные материалы ТЯР (железо, вольфрам и т.д.) в реакторных условиях не будут образовывать гидриды, данный процесс должен учитываться при рассмотрении возможности ис-

пользования в контакте с тритием лития [7], ванадиевых сплавов [8], цирконий содержащих сплавов (бронзы CuCrZr) [9].

Температурная зависимость коэффициента диффузии описывается уравнением Аррениуса [10–12]:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT), \quad (2)$$

где $D$ – коэффициент диффузии при температуре $T$, м$^2$/с; $D_0$ – предэкспоненциальный фактор, м$^2$/с; $E_D$ – энергия активации диффузии, Дж/моль; $R$ – универсальная газовая постоянная, Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$; $T$ – температура, К. При взаимодействии большинства металлов с газообразным водородом образуются твердые растворы, при этом равновесная концентрация $C$ водорода в материалах подчиняется закону Сивертса [13]:

$$C = Sp^{1/2}, \quad (3)$$

где $C$ – концентрация водорода в материале, моль м$^{-3}$; $S$ – растворимость водорода в металле, моль м$^{-3}$ Па$^{-1/2}$; $p$ – давление водорода над поверхностью металла, Па. Растворимость характеризует способность вещества к образованию твердых растворов с металлами. Температурная зависимость растворимости также аррениусовская [13]:

$$S = S_0 \exp(-E_S/RT), \quad (4)$$

где $S$ – растворимость водорода при температуре $T$, моль м$^{-3}$ Па$^{-1/2}$; $S_0$ – предэкспоненциальный фактор, моль м$^{-3}$ Па$^{-1/2}$; $E_S$ – теплота растворения, Дж/моль; $R$ – универсальная газовая постоянная, Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$; $T$ – температура, К.

Водород, растворенный в объеме металла, диффундирует через кристаллическую решетку до тех пор, пока не достигнет ловушки, или пока не будет достигнута поверхность, на которой атом может перейти в хемосорбированное состояние, рекомбинировать с другим атомом и десорбироваться в составе молекулы.

Коэффициент диффузии и растворимость определяют диффузионный перенос водорода через объем материала, который характеризуется проницаемостью $P$ [13]:

$$P = DS = D_0S_0 \exp[-(E_D + E_S)/RT], \quad (5)$$

где $P$ – проницаемость, моль м$^{-1}$ с$^{-1}$ Па$^{1/2}$.

Дефекты в материале могут служить ловушками для водорода, и потому оказывают влияние на процесс переноса водорода в материале. При наличии незаполненных активных ловушек водорода экспериментально определяемый коэффициент диффузии описывает так называемый эффективный коэффициент диффузии, который меньше нормального (истинного) коэффициента диффузии из-за захвата водорода при переносе [14].

Эффективный коэффициент диффузии $D_{eff}$ (м$^2$/с) описывается уравнением [15]:

$$D_{eff} = \frac{D}{1 + \frac{N_t}{N_L}\exp(-E_t/RT)}, \quad (6)$$

где $D$ – истинный коэффициент диффузии, отражающий перемещение атомов водорода в междоузлиях кристаллической решетки, м$^2$/с; $N_t$ – концентрация ловушек, м$^{-3}$; $N_L$ – концентрация возможных мест расположения атомов в решетке, м$^{-3}$; $E_t$ – энергия захвата водорода ловушкой, Дж/моль.

Отличия масс изотопов водорода определяют отличия в их транспортных свойствах. Классическая теория диффузии связывает коэффициенты диффузии с частотами колебаний атомов, которые в свою очередь обратно пропорциональны квадратному корню из масс атомов [16]. Коэффициент диффузии растворенных атомов по междоузельному механизму в кубической решетке и соответствующий ему предэкспоненциальный множитель (называемый также частотным фактором) описываются следующими уравнениями [12, 17]:

$$D = ga^2\nu \exp\left(\frac{S^M}{R}\right)\exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (7)$$

$$D_0 = ga^2\nu \exp\left(\frac{S^M}{R}\right), \quad (8)$$

где $g$ – геометрический фактор, который зависит от геометрии решетки и от типа междоузлий, занимаемых атомами растворенного вещества; $a$ – параметр кубической решетки, м; $S^M$ – энтропия междоузельной миграции, Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$; $\nu$ – частота колебаний растворенного атома в междоузельном положении, с$^{-1}$; $E_D$ – энергия активации диффузии, Дж/моль; $R$ – универсальная газовая постоянная, Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$; $T$ – температура, К.

По междоузельному механизму атом перемещается из одного междоузлия в соседнее с частотой [17]:

$$\nu = \left(\frac{E}{2m\lambda^2}\right)^{1/2}, \quad (9)$$

где $E$ – высота потенциального барьера (принимается равной энергии активации), Дж; $\lambda$ – расстояние между междоузлиями, м; $m$ – масса растворенного атома, кг.

Из уравнений (8) и (9) следует, что предэкспоненциальный множитель обратно пропорционален квадратному корню из массы атома:

$$D_0 \sim v \sim \left(\frac{1}{m}\right)^{1/2}. \quad (10)$$

Таким образом, отношение коэффициентов диффузии изотопов водорода равно квадратному корню из обратного отношения масс изотопов:

$$\frac{D_A}{D_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}, \quad (11)$$

где подстрочные индексы A и B относятся к различным изотопам водорода, $D$ – коэффициент диффузии соответствующего изотопа, $m$ – его масса.

Тогда коэффициенты диффузии для протия, дейтерия и трития связаны следующим выражением:

$$D_H = \sqrt{2}D_D = \sqrt{3}D_T, \quad (12)$$

то есть протий диффундирует в металле быстрее, чем дейтерий, а тот, в свою очередь – быстрее, чем тритий.

Классическая теория диффузии предполагает, что растворимость одинакова для трех изотопов водорода, так как определяется теплотой растворения, не зависящей от массы изотопов.

Поскольку коэффициенты диффузии и проницаемости связаны выражением (5), соотношение коэффициентов проницаемости двух изотопов также обратно пропорционально корню из соотношения их масс.

В классическом подходе предполагается, что энергия активации диффузии и проницаемости не зависит от массы изотопа, а квадратному корню из обратного отношения масс равно отношение предэкспоненциальных множителей [16]. В этом приближении величины $D_A/D_B$ и $P_A/P_B$ являются постоянными для материала и не зависят от температуры.

С методиками определения коэффициентов диффузии методом газовой проницаемости можно ознакомиться в [18]. В большинстве экспериментальных работ, представленных в литературе, исследуемая мембрана разделяет два вакуумных объема. В первый объем подается газообразный водород и затем поддерживается постоянное давление. Во втором объеме – приемнике – регистрируется поток изотопа водорода, проникающий сквозь мембрану. В большинстве рассмотренных ниже работ эксперименты проводили дифференциальным методом, в котором объем приемника непрерывно откачивается. В этом случае за счет поступления проникающего потока давление в камере растет до некоторой величины, после чего остается неизменным, что свидетельствует об установлении стационарного значения проникающего потока.

После достижения стационарного состояния поток диффузанта через мембрану $J$ определяется градиентом концентрации у поверхностей:

$$J = D\frac{C_1 - C_2}{L}, \quad (13)$$

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

Как правило, экспериментаторы стараются достичь диффузионно-ограниченный режим проникновения (diffusion-limited regime, DLR). Он имеет место, если диффузия сквозь мембраны происходит существенно медленнее, чем процессы сорбции-десорбции на поверхностях. Этот режим реализуется, если обе поверхности условно чистые, не содержат активных примесей, в первую очередь окислов. В режиме DLR стационарное значение проникающего потока $J_{ст}$ описывается следующей формулой:

$$J_{ст} = \frac{SD\sqrt{p_{вход}}}{L} = \frac{P\sqrt{p_{вход}}}{L}, \quad (14)$$

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

Уравнение (14) позволяет найти значение коэффициента проницаемости $P$.

Для определения коэффициента диффузии водорода зачастую используется метод временной задержки (так называемый метод time-lag). Для этого на временной зависимости интегрального потока определяется время запаздывания (рис. 1а).

Коэффициент диффузии рассчитывают по формуле [2]:

$$t_L = L^2/6D, \quad (15)$$

где $t_L$ – время запаздывания, с; $L$ – толщина мембраны, м; $D$ – коэффициент диффузии, $м^2/с$.

Также коэффициент диффузии можно определить по ряду особых точек на кривой зависимости проникающего потока от времени при измерениях дифференциальным методом (рис. 1б): время достижения половинного значения стационарного потока, время точки перегиба, время запаздывания, время достижения стационарного потока.

По любой из особых точек можно рассчитать различными способами значение коэффициента диффузии $D$ [2].

С учетом уравнения (5) полученные значения проницаемости и коэффициента диффузии позволяют рассчитать растворимость.

Для определения эффективного коэффициента диффузии также используют десорбционный метод (gas-phase isovolumetric desorption technique) [19]. 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. Непосредственное измерение заключается в регистрации повышения давления в камере, обусловленное десорбцией водорода из образца и характеризующее эффективный диффузионный поток.

Результаты экспериментальных исследований зачастую характеризуются значительным разбросом данных, что особенно часто наблюдается для металлов и сплавов с низкой растворимостью водорода. Это обусловлено влиянием на процесс диффузии различных параметров, в первую очередь, микроструктуры исследуемых образцов и состояния поверхностей мембраны. Настоящий обзор сосредоточен на рассмотрении результатов экспериментальных исследований. Однако следует упомянуть, что помимо экспериментальных методов, для определения транспортных параметров изотопов водорода также используется компьютерное моделирование, которое позволяет исследовать характер взаимодействия атомов водорода с модельной металлической решеткой, ограничиваясь некоторым набором параметров. Как правило, модельное описание дает упрощенное представление о дефектной структуре и химических процессах на поверхностях, но в ряде случаев позволяет удовлетворительно предсказать транспортные параметры водорода в материале. Например, в работе [20] температурные зависимости коэффициентов диффузии изотопов водорода (H, D, T) в ОЦК-железе рассчитывали методом молекулярной динамики. Рассчитанная зависимость для протия согласуется с экспериментальными данными для протия в чистом рекристаллизованном железе в интервале температур 290–350 K [21].

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Будучи защищенными от облучения плазмой, конструкционные материалы вакуумной камеры находятся во взаимодействии с газообразными

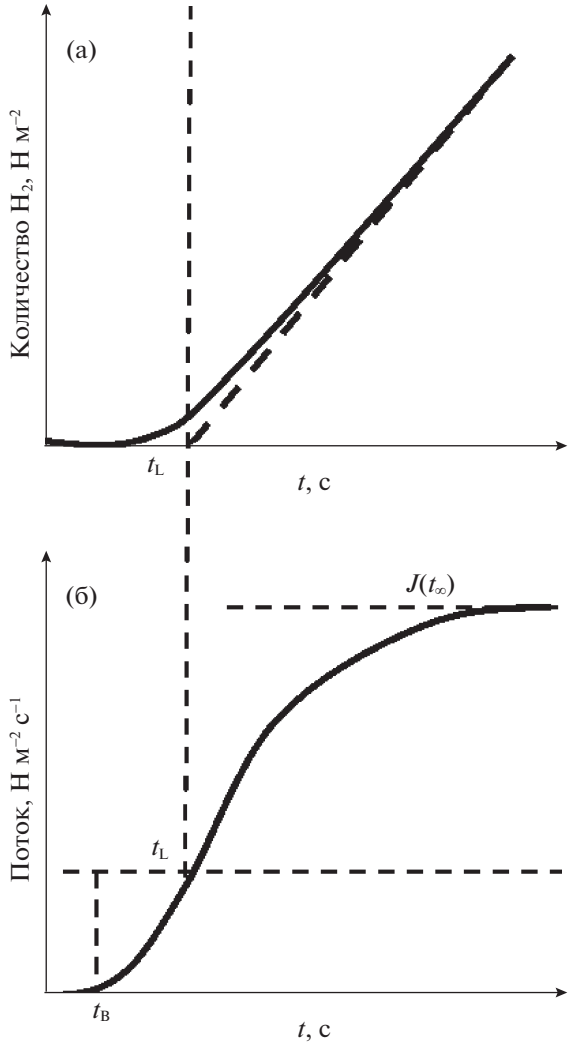


**Рис. 1.** Иллюстрация определения коэффициента диффузии интегральным методом (а) и дифференциальным методом (б).

дейтерием и тритием. Для высокоэнергетичных нейтральных частиц потенциальными местами проникновения к элементам, не обращенным непосредственно к плазме, являются места зазоров и портов [22].

Наиболее вероятными конструкционными материалами вакуумной камеры на данный момент являются аустенитные и ферритно-мартенситные стали. Сплавы ванадия как материалы стенки камеры ТЯР имеют существенный недостаток, связанный со способностью ванадия к поглощению водорода [23]. Поэтому в данном разделе мы ограничиваемся рассмотрением аустенитных и ферритно-мартенситных сталей, а также CuCrZr бронзы. Последнюю мы рассматриваем в силу того, что этот материал будет использован в качестве теплоотводящего внутри вакуумной камеры строящегося реактора ИТЭР и

**Таблица 1.** Составы ферритно-мартенситных сталей со сниженной активацией (мас. %)

| Элемент | F82H [30] | Batman [30] | OPTIFER-IVb [19] | Eurofer 97 [33] | G91 [33] |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 0.09 | 0.12 | 0.12 | 0.11 | 0.08 |
| Cr | 7.8 | 8.67 | 8.3 | 8.82 | 8.6 |
| Ni | 0.04 | 0.02 | – | – | 0.09 |
| Mo | <0.01 | 0.01 | – | – | 0.9 |
| V | 0.16 | 0.2 | 0.22 | 0.2 | 0.2 |
| Nb | <0.01 | 0.002 | – | – | 0.07 |
| Si | 0.13 | 0.025 | – | 0.04 | 0.1 |
| Mn | 0.18 | 0.52 | 0.34 | 0.47 | 0.37 |
| S | 0.003 | 0.002 | – | – | – |
| B | <0.001 | 0.0064 | – | – | – |
| N | 0.006 | 0.0057 | 0.03 | 0.022 | 0.055 |
| P | 0.004 | 0.006 | – | – | – |
| O | – | – | – | 0.001 | – |
| Ta | 0.02 | – | 0.06 | 0.13 | – |
| Al | <0.01 | 0.0084 | – | 0.009 | – |
| Cu | <0.007 | 0.0084 | – | – | – |
| W | 2 | 1.43 | 1.4 | 1.09 | – |
| Ti | <0.02 | 0.07 | – | 0.005 | – |
| Fe | balance | balance | balance | balance | balance |

будет находиться в контакте с D-T-смесью в щелях между элементами припаянной к ней защитной облицовки.

### *Ферритно-мартенситные стали с быстрым спадом наведенной активности*

Ферритно-мартенситные стали с быстрым спадом активности, наведенной нейтронным облучением, в настоящее время предлагаются к использованию в качестве конструкционных материалов ТЯР, в частности, в проекте DEMO [24, 25]. К этим сталям относятся Эк-181 (Русфер), F82H и Eurofer97, составы которых приведены в табл. 1. Эти стали имеют большую теплоемкость (почти в 3 раза [26]), меньший коэффициент термического расширения и более высокую теплопроводность в сравнении с аустенитными сталями, которые будут использованы в реакторе ИТЭР. Их достоинством является быстрый спад наведенной активности под облучением термоядерными нейтронами в сравнении с аустенитными сталями. Предполагается, что через ~100 лет после вывода установки из эксплуатации, остаточный уровень активности достигнет безопасного уровня [27].

В работах, упоминаемых в данном разделе (кроме [19]) эксперименты проводились методом газовой проницаемости. В большинстве перечисленных случаев авторы исследовали проницаемость материалов в режиме, ограниченном диффузией. В работе [19] данные получены десорбционным методом (gas-phase isovolumetric desorption technique). В табл. 2 суммированы рассмотренные в данном обзоре литературные данные о параметрах диффузии, проницаемости и растворимости изотопов водорода в сталях этого класса. Графически литературные данные из табл. 2 о температурных зависимостях коэффициентов диффузии, растворимости и проницаемости представлены на рис. 2–4.

В работе [28] исследовали проникновение водорода и дейтерия через ферритную сталь F82H при температурах 573–873 K и давлениях в диапазоне $10^2$–$10^3$ Па. Энергии активации диффузии, проницаемости, растворимости протия и дейтерия могут считаться равными с учетом доверительных интервалов: например, энергия активации диффузии для протия составляет 8.0 ± ± 0.8 кДж/моль, для дейтерия – 7.8 ± 0.8. Значения предэкспоненциальных множителей коэффициентов диффузии и проницаемости для протия также соответствуют данным,

**Таблица 2.** Литературные данные о параметрах взаимодействия изотопов водорода с ферритно-мартенситными сталями

| Сталь | $T$, K | Изотоп | $D_0$, $10^{-8}$ м$^2$/с | $E_D$, кДж/моль | $P_0$, $10^{-8}$ моль м$^{-1}$ с$^{-1}$ Па$^{-1/2}$ | $E_P$, кДж/моль | $S_0$, моль м$^{-3}$ Па$^{-1/2}$ | $E_S$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| F82H [28] | 573–873 | H | 2.8 ± 0.2 | 8.0 ± 0.8 | 10.5 ± 1 | 41 ± 4 | | 33 ± 4 |
| | | D | 2.3 ± 0.2 | 7.8 ± 0.8 | 9.7 ± 1 | 44 ± 4 | | 36 ± 4 |
| F82H [29] | 523–773 | H | 9.9 | 13.5 | 10.0 | 44.4 | 1.0 | 30.9 |
| | | D | 7.2 | 13.5 | 6.8 | 44.4 | 0.94 | 30.9 |
| F82H [31] | D: 523–793<br>P: 423–793 | H | 7.5 | 13.5 | 2.3 | 37.6 | 0.31 | 24.1 |
| | 423–523 | | | 47.7 | | | | |
| F82H [30] | 523–743 | D | 10.7 | 13.95 | 3.9 | 40.71 | 0.377 | 26.88 |
| Batman [30] | P: 373–743<br>D: 523–743 | D | 19 | 15.19 | 4.7 | 40.98 | 0.198 | 24.7 |
| F82H [34] | 490–1000 | D | 3.9 | 8.0 | 4.4 | 41.6 | 1.20 | 33.8 |
| | | T | 3.3 | 7.8 | 3.4 | 41.0 | 1.13 | 33.0 |
| OPTIFER-IVb [19] | 423–892 | H | 5.489 ± 0.089 | 10.6 ± 0.1 | 1.8 ± 0.189 | 39.6 ± 0.6 | 0.328 ± 0.025 | 29.0 ± 0.5 |
| | | D | 4.613 ± 0.098 | 11.3 ± 0.1 | 1.5 ± 0.132 | 40.3 ± 0.5 | 0.325 ± 0.026 | 29.0 ± 0.5 |
| Eurofer 97 [33] | 623–823 | D | 3.15 | 6 | 1.26 | 35.2 | 0.4 | 29.2 |
| G91 [33] | 623–823 | D | 22.8 | 23.4 | 0.664 | 32.4 | 0.0291 | 9.0 |

Исследования, представленные в работах [29] и [31], проводились на одной установке VEHICLE-1.

полученным для дейтерия, с учетом указанных авторами погрешностей.

Авторы [29] также исследовали параметры переноса водорода и дейтерия через сталь F82H. В диапазоне температур 423–773 K и давлений $10^3$–$10^5$ Па были получены температурные зависимости коэффициентов проницаемости, диффузии, растворимости легких изотопов водорода. Температурные зависимости коэффициентов диффузии различны в температурных интервалах 393–523 и 523–773 K. В области низких температур энергия активации для коэффициента диффузии $D_{eff}$ выше, что отражается в изменении угла наклона прямой на зависимости от обратной температуры в логарифмическом масштабе (рис. 2). Для интервала 523–773 K авторами были получены выражения температурных зависимостей параметров переноса. Энергии активации проницаемости водорода и дейтерия по результатам эксперимента равны в пределах экспериментальной погрешности, а отношение предэкспоненциальных коэффициентов составляет 1.47, что близко к теоретическому значению 1.41. Аналогичные результаты получены для коэффициентов диффузии – энергии активации не зависят от массы изотопа, отношение предэкспоненциальных множителей равно 1.38, что близко к отношению предэкспоненциальных множителей для проницаемости. Как следствие, растворимость, рассчитанная как частное от проницаемости и диффузии, не зависит от массы изотопа, что согласуется с классической теорией.

Другие исследователи также наблюдали изменение температурной зависимости диффузии при температуре близкой к 523 K. В работе [30] изучалось проникновение дейтерия сквозь стали F82H и Batman в интервале температур 373–743 K. При температуре ~523 K наблюдали изменение температурной зависимости коэффициента диффузии. В области низких температур (373–523 K) энергия активации выше, чем в области высоких температур. Для более высокого диапазона температур для сталей F82H и Batman авторы привели математическое выражение температурной зависимости коэффициента диффузии. Значения предэкпоненциального множителя и энергии активации диффузии представлены в табл. 2.

Изменение температурной зависимости коэффициента диффузии при данной температуре отмечено также в работе [31] (рис. 2), где представлены параметры проницаемости, растворимости и диффузии водорода в стали F82H, измеренные в диапазоне температур от 423 до 793 K. Измене-

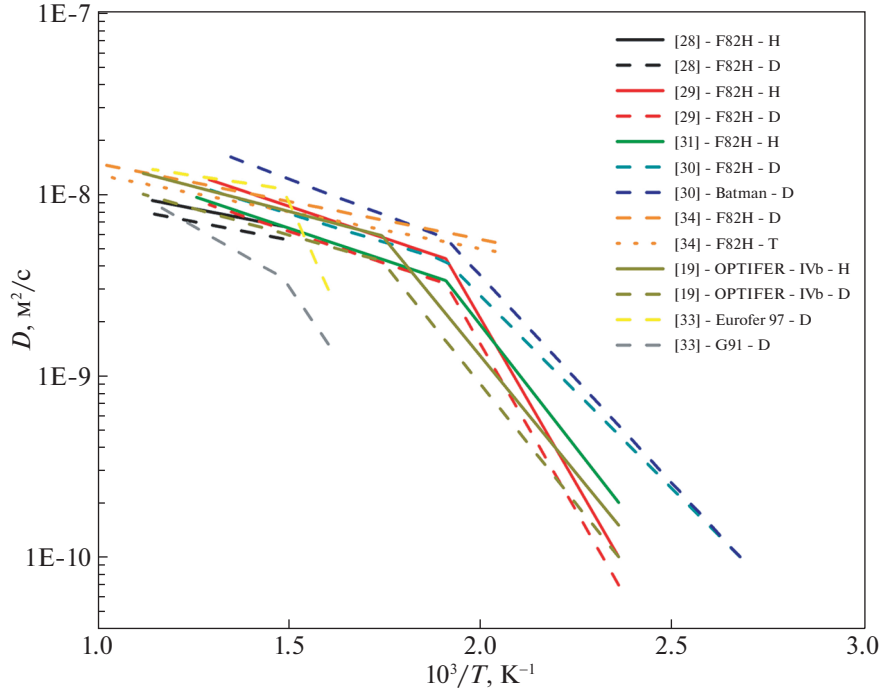


**Рис. 2.** Температурная зависимость коэффициентов диффузии для ферритно-мартенситных сталей (сплошные линии – водород, пунктирные линии – дейтерий).

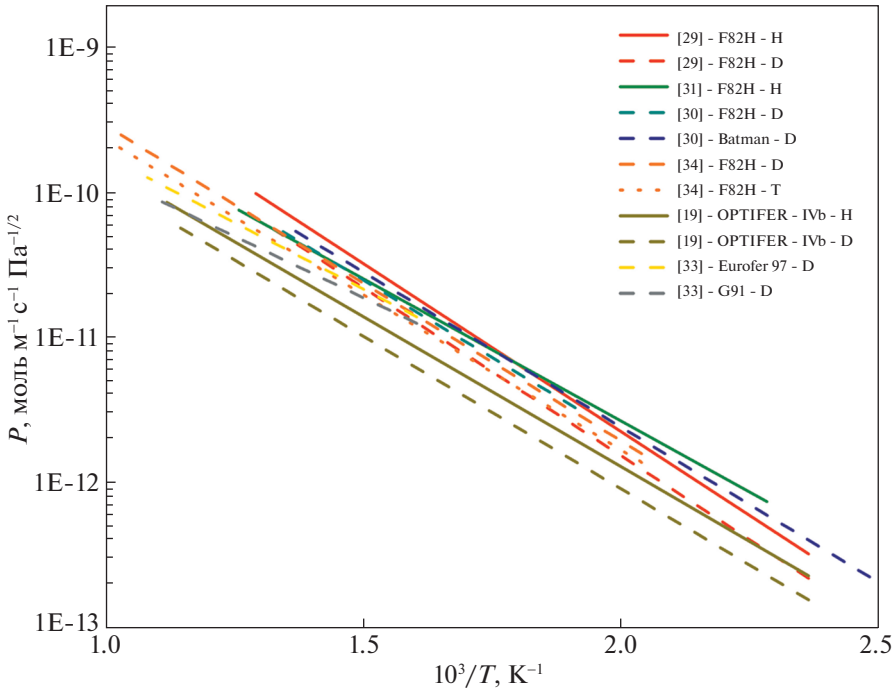


**Рис. 3.** Температурные зависимости проницаемости для ферритно-мартенситных сталей (сплошные линии – водород, пунктирные линии – дейтерий).

ние температурной зависимости коэффициента диффузии при ~573 K наблюдалось также в работе [32] для стали MANET II.

В работе [19] определены параметры диффузионного переноса водорода и дейтерия в диапазоне температур 423–892 K для мартенситной стали

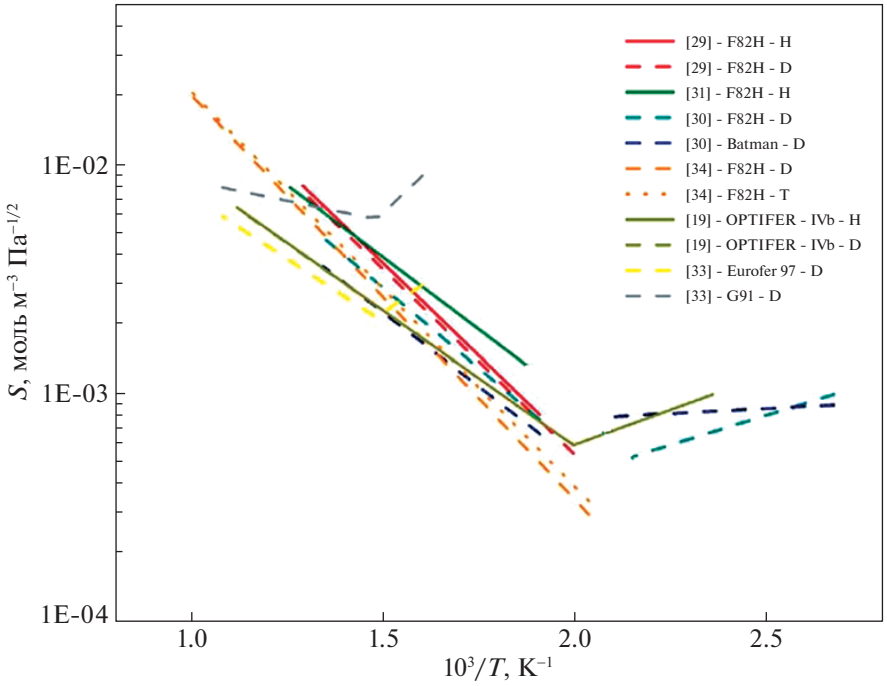


**Рис. 4.** Температурные зависимости растворимости для ферритно-мартенситных сталей (сплошные линии – водород, пунктирные линии – дейтерий).

OPTIFER-IVb (CrWVTa). Представленные результаты (табл. 2) свидетельствуют о том, что растворимость не зависит от массы изотопа, в то время как отношения предэкспоненциальных множителей для коэффициентов диффузии водорода и дейтерия меньше ожидаемого значения 1.41 и составляет ~1.2. В [19] для стали OPTIFER-IVb перегиб на температурной зависимости эффективного коэффициента диффузии в логарифмической шкале (рис. 2) наблюдали при температуре ~573 K, что, по словам авторов, обусловлено влиянием дефектов на захват водорода.

Согласно [33] для низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей Eurofer 97 и G91 температурная зависимость коэффициента диффузии дейтерия изменяется при температуре 673 K, что свидетельствует о значительном влиянии захвата водорода при более низких температурах (<673 K).

Авторы работы [34] отмечают, что температурные зависимости коэффициентов диффузии для стали F82H меняются в зависимости от условий предварительной обработки образцов. Температурная зависимость коэффициентов диффузии хорошо описывается уравнением Аррениуса при предварительном длительном термическом воздействии, что, по мнению авторов, может быть связано со стабилизацией структуры материала (структуры дислокаций, фазового состава, содержания углерода в матрице) при отжиге. В табл. 2 представлены параметры диффузии и проницаемости дейтерия и трития, полученные для стали F82H при взаимодействии с газообразными дейтерием и тритием в диапазоне температур 490–1000 K и при давлении на входной стороне мембраны в диапазоне 800–5300 Па [34]. Предварительная термическая обработка образцов включала отжиг в потоке дейтерия в течение 48 ч при 1080 K и давлениях газа 200 Па и $1 \times 10^{-5}$ Па на входной и выходной сторонах образца, соответственно. Из рис. 2 видно, что полученные в [34] коэффициенты диффузии трития ниже, чем для дейтерия.

Таким образом, перегиб в экспериментальных зависимостях логарифма коэффициента диффузии при температуре близкой к 523 K наблюдали многие исследователи. Изменение наклона в зависимости коэффициента диффузии связывают с тем, что при низких температурах некоторые дефекты захватывают водород, а при высоких – соответствующие ловушки не влияют на захват водорода. При низких температурах экспериментально определяемая энергия активации соответствует сумме энергии связи водорода в дефекте и энергии активации диффузии [14]. С ростом температуры снижается влияние дефектов на удержание водорода и, следовательно, захват дефектов вносит несущественный вклад в экспериментально определяемый эффективный коэффициент диффузии. Влияние дефектов на захват водорода отображается на Аррениусовской зависимости коэффициента диффу-

**Таблица 3.** Отношения коэффициентов проницаемости ($P_H/P_D$) и диффузии ($D_H/D_D$) при различных температурах для стали SS 310 [41]

| $T$, K | $P_H/P_D$ | $D_H/D_D$ |
|---|---|---|
| 779 | 1.51 | |
| 745 | 1.31 | |
| 716 | 1.43 | 1.39 |
| 679 | 1.58 | 1.37 |
| 646 | 1.43 | 1.34 |
| 615 | 1.40 | 1.35 |
| 586 | 1.40 | 1.37 |
| 558 | 1.51 | 1.50 |
| 525 | | 1.49 |
| 496 | 1.41 | 1.33 |
| 472 | | 1.29 |

зии в виде излома. Таким образом, коэффициент диффузии, определяемый экспериментально при более высокой температуре, более близок к истинному.

Влияние дефектов с точки зрения проницаемости отражается только в увеличении времени задержки проницаемости и уменьшении проникающего потока на начальной стадии проникновения, поскольку заполненные в течение времени дефекты уже не являются ловушками для водорода [14]. Проницаемость определяется по установившемуся стационарному потоку, на который не оказывает влияния присутствие дефектов. Поэтому зависимость логарифма коэффициента проницаемости от обратной температуры линейна (рис. 3).

Анализируя данные по растворимости, собранные в табл. 2, можно отметить, что энергии активации растворимости для легких и тяжелых изотопов совпадают, а отношение значений предэкспоненциальных множителей близко к 1. Это согласуется с классической теорией диффузии, согласно которой растворимость не зависит от массы изотопа водорода. При этом, поскольку растворимость рассчитывается из значений коэффициентов диффузии и проницаемости, изломы на температурной зависимости коэффициента диффузии $D$ отражаются на температурной зависимости растворимости $S$ (рис. 4).

### *Аустенитные нержавеющие стали*

В настоящий момент аустенитные стали – основной конструкционный материал токамаков. Эти материалы имеют в основе своей микроструктуры аустенит – гранецентрированную кубическую решетку железа. Для формирования аустенитной фазы в сплав добавляют Ni (нержавеющие стали серии 300) или Mn и N с небольшим добавлением Ni (стали серии 200). С точки зрения применения в токамаках-реакторах достоинством аустенитных сталей является то, что это не магнитные материалы. В строящемся реакторе ИТЭР в качестве основного конструкционного материала вакуумной камеры будет использована сталь SS316LN-IG (IG означает марку ИТЭР, ITER grade) класса 300 [35].

Согласно [36] коэффициенты диффузии водорода в сталях одного класса – SS304, SS316, SS316L – практически одинаковы и совпадают с данными для отечественной стали ЧС-68 того же класса [37]. Коэффициенты диффузии водорода в марганцевых сталях 21–6–9 и 21–9–9 в 2 раза ниже, чем в сталях 300 класса в идентичных условиях.

Рассмотренные в этом разделе исследования проводились методом газовой проницаемости. Авторы работы [38] сравнили коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости водорода и дейтерия в стали SS316LN с результатами работ [36, 39, 40] (стали AISI 316 IG-SS, 316L(N)-IG и 316LN соответственно). Поскольку исследования проводились в разных температурных интервалах, для сравнения использовались данные, полученные путем экстраполяции температурных зависимостей коэффициента проницаемости. Сравнение показывает, что температурные зависимости коэффициентов проницаемости, полученные в работе [38], хорошо согласуются с результатами работ [36, 39, 40] в области высоких температур.

В работе [41] представлены результаты экспериментального определения коэффициентов проницаемости и диффузии водорода и дейтерия в стали SS 310 в интервале температур 472–779 K. Рассчитанные энергии активации проницаемости и диффузии практически не зависят от массы изотопа. В табл. 3 представлены рассчитанные авторами отношения коэффициентов проницаемостей и коэффициентов диффузии при разных температурах.

Из данных, представленных в табл. 3, следует, что в указанном интервале температур отношения коэффициентов проницаемости и диффузии водорода и дейтерия не зависят от температуры. Средние значения рассчитанных отношений $P_H/P_D$ и $D_H/D_D$ составляют $1.44 \pm 0.14$ и $1.38 \pm 0.12$, что соответствует предсказаниям классической теории диффузии. При этом отношения предэкспоненциальных множителей коэффициентов проницаемости и диффузии составляют 1.14 и 1.61, что значительно отличается от теоретических значений. Авторы объясняют данное расхождение тем, что предэкспоненциальные множители коэффициентов проницаемости и диф-

фузии определяются из зависимости вида $\ln P$ (или $\ln D$) $= f(1/T)$ и, как следствие, характеризуются высокой чувствительностью к экспериментальным погрешностям. Следовательно, применение отношений предэкспоненциальных множителей для анализа изотопного эффекта является необоснованным. Принимая, что средние значения $P_H/P_D$ и $D_H/D_D$ составляют 1.44 $\pm$ $\pm$ 0.14 и 1.38 $\pm$ 0.12 соответственно, отношение растворимостей протия и дейтерия с учетом погрешности близко к единице. Следовательно, растворимость не зависела от массы изотопа водорода.

В работе [38] получены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости водорода и дейтерия в стали SS 316LN в широком температурном диапазоне 573–1123 K. Значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации, полученные из температурных зависимостей коэффициентов $P$, $D$, $S$ для водорода и дейтерия, представлены в табл. 6. Отношение предэкспоненциальных множителей в температурных зависимостях $P$, $D$, $S$ составляет 1.28, 1.15 и 1.11 соответственно. Используя данные величины, авторы получили температурные зависимости отношений коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости. Ниже представлены соответствующие выражения:

$$P_H/P_D = 1.28\exp(0.9\times10^3/(RT)), \quad (16)$$

$$D_H/D_D = 1.15\exp(0.3\times10^3/(RT)), \quad (17)$$

$$S_H/S_D = 1.11\exp(0.6\times10^3/(RT)), \quad (18)$$

где $R$ – универсальная газовая постоянная, [Дж моль$^{-1}$ K$^{-1}$]; $T$ – температура, [K].

С ростом температуры значения отношений $P_H/P_D$, $D_H/D_D$, $S_H/S_D$ уменьшаются. Полученные по данным уравнениям величины $P_H/P_D$, $D_H/D_D$, $S_H/S_D$ при минимальной температуре исследуемого диапазона (573 K) составляют 1.55, 1.23 и 1.26 соответственно, а при максимальной температуре (1123 K) – 1.41, 1.19 и 1.18 соответственно. Рассчитанные авторами средние отношения коэффициентов $P_H/P_D$, $D_H/D_D$, и $S_H/S_D$ в исследуемом интервале температур близки к значениям 1.4, 1.2 и 1.2, соответственно.

Аналогичная температурная зависимость авторами работы [38] была получена ранее для стали 316L в работе [42]. Из полученных температурных зависимостей коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости были получены выражения, отражающие зависимость транспортных характеристик от массы изотопа [42]:

$$P_H/P_D = 1.15\exp(2.3\times10^3/(RT)), \quad (19)$$

$$D_H/D_D = 0.90\exp(2.4\times10^3/(RT)), \quad (20)$$

$$S_H/S_D = 1.29\exp(-0.1\times10^3/(RT)), \quad (21)$$

Как и в [38], с ростом температуры значения отношений $P_H/P_D$, $D_H/D_D$ уменьшаются. В соответствии с уравнениями (19) и (20) при температуре 1123 K значение $P_H/P_D$ составляло 1.47, а при 623 K – 1.79, величина отношения $D_H/D_D$ составляла 1.16 при 1123 K и 1.43 при 623 K. Отношение растворимостей $S_H/S_D$ практически не зависело от температуры ввиду приблизительного равенства энергий растворимости водорода и дейтерия. Значения $S_H/S_D$ составляли 1.27 при 1123 K и 1.26 при 623 K. Аналогичная температурная зависимость отношения коэффициентов проницаемости протия и дейтерия в сталях SS 304 и SS 316 была получена в работе [43]. В этой работе исследование проводилось в интервале температур 623–973 K с трубчатой мембраной. Описание экспериментальной методики представлено в работе [44]. Отношения проницаемостей были получены авторами аналогично предыдущим работам – из значений предэкспоненциальных множителей и энергий активации для индивидуальных изотопов [43]:

для стали SS 304:

$$P_H/P_D = 0.87\exp(4.6\times10^3/(RT)), \quad (22)$$

для стали SS 316:

$$P_H/P_D = 1.17\exp(1.4\times10^3/(RT)). \quad (23)$$

При температуре 623 K отношение $P_H/P_D$ составляет 2.12 для стали SS 304 и 1.53 для стали SS 316, при температуре 973 K – 1.54 и 1.39, соответственно. Можно отметить, что температурная зависимость отношения коэффициентов проницаемости менее выражена для стали марки SS 316, чем для SS 304.

Из представленных температурных зависимостей коэффициентов диффузии, проницаемостей и растворимостей следует, что отношения параметров $P$, $D$ и $S$ для протия и дейтерия отличаются от ожидаемых в соответствии с классической теорией диффузии значений в большую или меньшую сторону в зависимости от температуры. Для оценки изотопных эффектов на основании данных зависимостей стоит учитывать погрешность экспериментального определения соответствующих коэффициентов и погрешность построения линейной зависимости на основании экспериментальных данных, поскольку, как было показано в работе [41] для стали SS 310, отношения коэффициентов проницаемости $P_H/P_D$ и диффузии $D_H/D_D$ не характеризуются зависимостью от температуры.

Несмотря на сложность работы с радиоактивным тритием, в литературе имеются экспериментальные данные о транспортных параметрах этого изотопа в аустенитных нержавеющих сталях.

**Таблица 4.** Отношения коэффициентов проницаемости $P_H/P_T$ и диффузии $D_H/D_T$ при различных температурах для стали 316L [45]

| $T$, K | $P_H/P_T$ | $D_H/D_T$ |
|---|---|---|
| 500 | 5.20 | 0.232 |
| 550 | 5.41 | 0.540 |
| 600 | 5.60 | 1.091 |
| 650 | 5.77 | 1.986 |
| 700 | 5.89 | 3.318 |
| 723 | 5.97 | 4.114 |

В работе [45] обсуждаются коэффициенты проницаемости, растворимости и диффузии трития в стали марки 316L, полученные из экспериментов по газовой проницаемости при различных температурах. В экспериментальном исследовании использовались образцы в виде мембраны, покрытые пленкой палладия толщиной 1 мм. Сравнивались температурные зависимости коэффициентов диффузии и проницаемости трития с литературными данными для протия. В табл. 4 представлены рассчитанные авторами значения $P_H/P_T$ и $D_H/D_T$ при разных температурах. Из таблицы видно, что рассчитанные отношения коэффициентов диффузии и проницаемости далеки от теоретического значения, равного квадратному корню из обратного отношения масс трития и протия. Отношение коэффициентов диффузии значительно превышает теоретическое значение 1.73 при более высоких температурах (выше 650 K), в то время как при более низких температурах величины $D_H/D_T$ значительно ниже теоретического. Отношение коэффициентов проницаемости существенно превышает значение квадратного корня из обратного отношения масс во всем исследуемом температурном диапазоне.

На рис. 5 для большей наглядности представлено сравнение результатов работ [45] и [41], в которых изотопный эффект оценивался на основании расчета отношений коэффициентов диффузии и проницаемости для водорода и трития (дейтерия) при определенных температурах. В работе [45] с ростом температуры отношения коэффициентов проницаемости и диффузии изотопов водорода H и T возрастали, в то время как в [41] в исследуемом интервале температур отношения коэффициентов проницаемости и диффузии протия и дейтерия не зависели от температуры. В работах [38, 42, 43], где оценка температурных зависимостей $P_H/P_D$ и $D_H/D_D$ проводилась из расчета отношений предэкспоненциальных множителей $P_0$ (или $D_0$) и энергий активации $E_P$ ($E_D$) соответствующих процессов, наблюдалась обратная зависимость изотопного эффекта от температуры. Отличие результатов работы [45] от предсказаний классической теории диффузии и тенденций, наблюдаемых в работах других авторов, – разительно. К сожалению, в работе [45] отсутствует детальное описание экспериментальной методики при исследовании проницаемости протия, что не позволяет сделать вывод о надежности результатов данной работы.

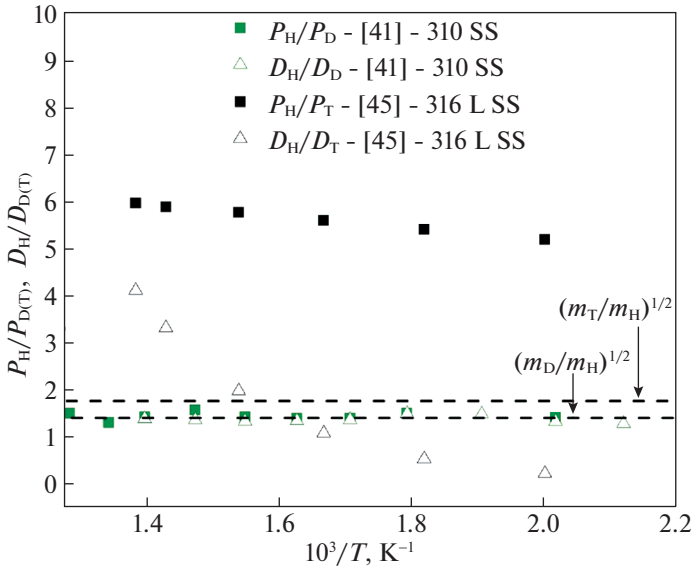


**Рис. 5.** Зависимости отношений коэффициентов диффузии ($D$) и проницаемости ($P$) изотопов водорода от температуры.

**Таблица 5.** Составы аустенитных сталей (мас. %)

| Элемент | SS310 [41] | SS316LN [38] | SS316 [43] | SS304 [43] |
|---|---|---|---|---|
| Al | 0.02 | – | – | – |
| Cr | 25.14 | 17.11 | 16.4 | 18 |
| Co | 0.13 | – | – | – |
| Cu | 0.15 | – | – | – |
| Pb | <0.003 | – | – | – |
| Mn | 1.66 | 1.120 | 1.5 | 2 |
| Mo | 0.07 | 2.210 | 2.5 | – |
| Ni | 19.32 | 10.12 | 13.7 | 8 |
| Si | 0.48 | 0.120 | 0.7 | 1 |
| Sn | <0.003 | – | – | – |
| W | <0.05 | – | – | – |
| V | 0.00 | – | – | – |
| Ti | 0.03 | – | – | – |
| S | 0.010 | 0.021 | <0.01 | <0.01 |
| N | 0.076 | 0.016 | – | – |
| H | 0.0004 | – | – | – |
| O | 0.010 | – | – | – |
| C | 0.035 | 0.022 | <0.05 | <0.08 |
| P | – | 0.010 | <0.03 | <0.05 |
| Cl | – | – | – | – |
| Fe | balance | balance | balance | balance |

**Таблица 6.** Параметры взаимодействия изотопов водорода с аустенитными сталями

| Сталь | $T$, K | Изотоп | $D_0$, $10^{-7}$ м$^2$/с | $E_D$, кДж/моль | $P_0$, $10^{-7}$ моль м$^{-1}$ с$^{-1}$ Па$^{-1/2}$ | $E_P$, кДж/моль | $S_0$, моль м$^{-3}$ Па$^{-1/2}$ | $E_S$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SS310 [41] | 472–779 K | H | 5.15 | 48.82 ± 0.92 | $2.83 \times 10^{-4}$ | 56.56 ± 2.8 | | |
| | | D | 3.20 | 48.07 ± 0.71 | $2.48 \times 10^{-4}$ | 55.84 ± 3.3 | | |
| SS316LN [38] | 573–1123 | H | 15.9 | 56.5 | 3.47 | 66.6 | 0.22 | 10.1 |
| | | D | 13.8 | 56.8 | 2.71 | 67.5 | 0.20 | 10.7 |
| SS316LN [39] | 473–673 | H | 25 | 59.7 | 2.7 | 69.4 | 0.11 | 9.7 |
| SS316LN [40] | 573–823 | D | 6 | 51 | 0.8 | 58 | 0.1 | 7 |
| SS316LN [36] | 473–707 | H | 4.33 | 51.0 | 1.85 | 60.7 | 0.43 | 9.7 |
| 316L SS [42] | 623–1123 | H | 12.4 | 55.1 | 5.25 | 68.9 | 0.42 | 13.8 |
| | | D | 13.8 | 57.5 | 4.56 | 71.2 | 0.33 | 13.7 |
| SS316 [43] | 623–973 | H | | | 4.15 | 67.3 | | |
| | | D | | | 3.54 | 68.7 | | |
| SS304 [43] | 623–973 | H | | | 3.78 | 67.2 | | |
| | | D | | | 4.34 | 71.8 | | |
| SS309 [46] | 475–700 | D | | | 1.2 | 62.3 | | |
| 21-6-9 [46] | 475–700 | D | | | 3.6 | 66.0 | | |
| A-286 [46] | 475–700 | D | | | 1.4 | 62.1 | | |

Примечание. Работы [42] и [38] выполнены на одной установке.

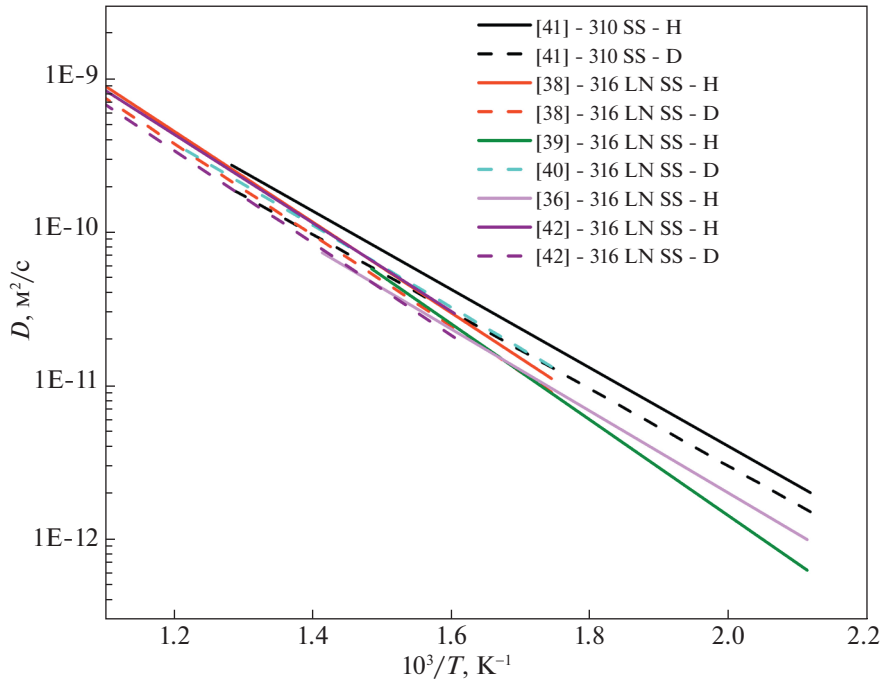


**Рис. 6.** Температурные зависимости коэффициентов диффузии изотопов водорода в аустенитных сталях.

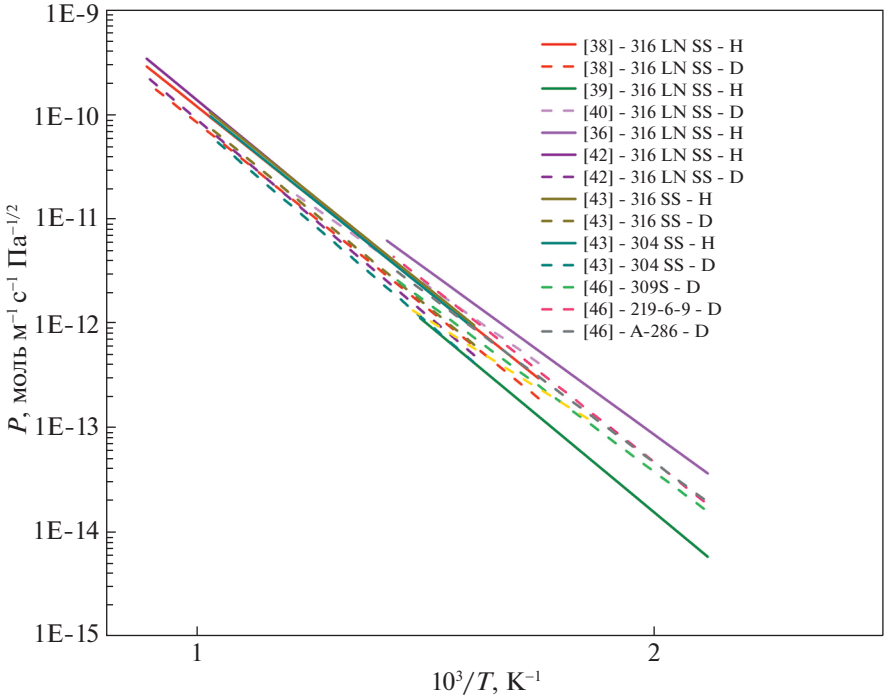


**Рис. 7.** Температурные зависимости коэффициентов проницаемости изотопов водорода для аустенитных сталей.

В табл. 6 суммированы данные о транспортных параметрах изотопов водорода в аустенитных сталях. Рисунки 6–8 иллюстрируют зависимости этих параметров от обратной температуры.

*CuCrZr как теплоотводящий материал*

Ввиду высокой теплопроводности и хорошей стойкости к нейтронному облучению бронза CuCrZr была выбрана для отведения тепла от обра-

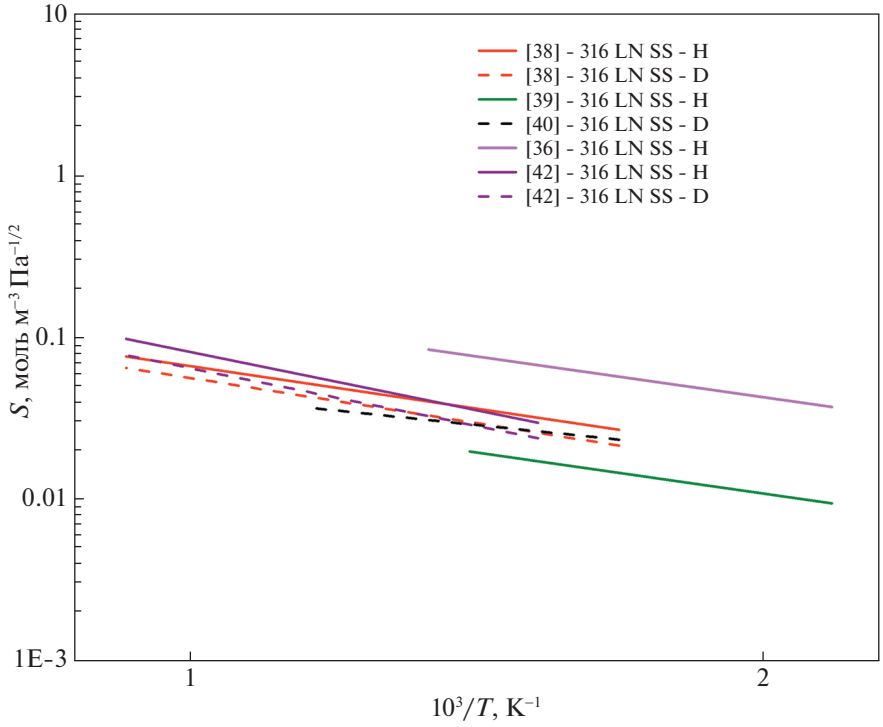


**Рис. 8.** Температурные зависимости коэффициентов растворимости изотопов водорода в аустенитных сталях.

щенных к плазме элементов в термоядерном реакторе ИТЭР [47, 48]. Вольфрамовые защитные плитки будут соединены с CuCrZr путем пайки на тонком медном подслое. Диффузия сквозь защитные плитки вольфрама, а также контакт с тритием в зазорах защитной облицовки будут приводить к проникновению трития вглубь бронзы и далее в теплоноситель, которым будет служить вода.

Составы медных сплавов и параметры переноса изотопов водорода в них, сообщаемые разными авторами, представлены в табл. 7 и 8. Температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости, растворимости изотопов водорода представлены на рис. 9–11.

В [49] представлены температурные зависимости коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости водорода и дейтерия в дисперсионно-твердеющем (precipitation hardened) сплаве Elbrodur G (Cu–0.65Cr–0.1Zr), полученные из результатов экспериментального исследования потоков, проникающих сквозь данную бронзу из газовой фазы в интервале температур 573–873 K. Отношения коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости для дейтерия и протия составляли:

$$P_H/P_D = 1.35\exp(1.0\times10^3/(RT)), \quad (24)$$

$$D_H/D_D = 1.22\exp(0.6\times10^3/(RT)), \quad (25)$$

$$S_H/S_D = 1.11\exp(0.4\times10^3/(RT)). \quad (26)$$

**Таблица 7.** Составы медных сплавов (мас. %)

| Элемент | ELBRODUR G [49] | ELBRODUR HF [50] | CuCrZr [51] | Glidcop AL 15 [51] | GlidCop Al25 [52] | ELBRODUR N [53] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | 99.25–99.29 | balance | balance | balance | balance | balance |
| Cr | 0.57–0.60 | 0.47 | 0.6–0.9 | | | 0.65 |
| Zr | 0.11–0.12 | 0.19 | 0.07–0.15 | | | 0.05 |
| $Al_2O_3$ | – | – | – | 0.3 | 0.25 | – |
| др. | 0.03 | <0.15 | <0.15 | | | – |

**Таблица 8.** Параметры взаимодействия изотопов водорода с медью и сплавами

| Сталь | $T$, K | Изотоп | $D_0$, $10^{-7}$ м$^2$/с | $E_D$, кДж/моль | $P_0$, $10^{-7}$ моль м$^{-1}$ · с$^{-1}$ Па$^{-1/2}$ | $E_P$, кДж/моль | $S_0$, моль м$^{-3}$ Па$^{-1/2}$ | $E_S$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu–0.65Cr–0.1Zr [49] | 573–873 | H | 9000 | 93.6 | 12.7 | 85.7 | $1.41 \times 10^{-3}$ | –7.9 |
| | | D | 7390 | 94.2 | 9.38 | 86.7 | $1.27 \times 10^{-3}$ | –7.5 |
| ELBRODUR HF (Cu–0.65Cr–0.08Zr) [50] | 553–773 | H | 5.7 | 41.22 | 3.3 | 77.51 | 0.9 | 38.58 |
| | | D | 4.8 | 40.37 | 2.6 | 76.35 | 0.71 | 37.38 |
| CuCrZr (0.6–0.9 wt% Cr. 0.07–0.15 wt% Zr) [51] | 566–803 | D | 6300 | 97 | 14 | 83 | | |
| Glidcop AL 15 [51] | 566–803 | D | 210 | 71 | 2.1 | 75 | | |
| Cu [51] | 566–803 | D | 17 | 46 | 8.7 | 81 | | |
| GlidCop Al 25 [52] | 573–793 | H | 570 | 76.8 | 5.87 | 80.6 | $6.01 \times 10^{-3}$ | 3.7 |
| Cu [53, 54] | 470–1200 | H | 6.60 | 37.4 | 66.0 | 92.6 | 5.19 | 55.2 |
| ELBRODUR [53] | 593–773 | H | 355 | 65.5 | 2.38 | 73.9 | $6.71 \times 10^{-3}$ | 8.4 |

Согласно этим зависимостям, соотношения коэффициентов диффузии, проницаемости, растворимости двух изотопов водорода возрастают с понижением температуры. При максимальной рабочей температуре (873 K) отношения $P_H/P_D$, $D_H/D_D$, $S_H/S_D$ составляют 1.55, 1.33, 1.17 соответственно, а при минимальной температуре (573 K) – 1.67, 1.38, 1.21.

В работе [50] представлены результаты исследования проникновения водорода и дейтерия через дисперсионно-твердеющий (precipitation hardened) сплав Elbrodur HF (Cu–0.65 wt % Cr–0.08 wt % Zr) из газовой фазы в интервале температур 553–773 K. Согласно полученным температурным зависимостям коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости энергии

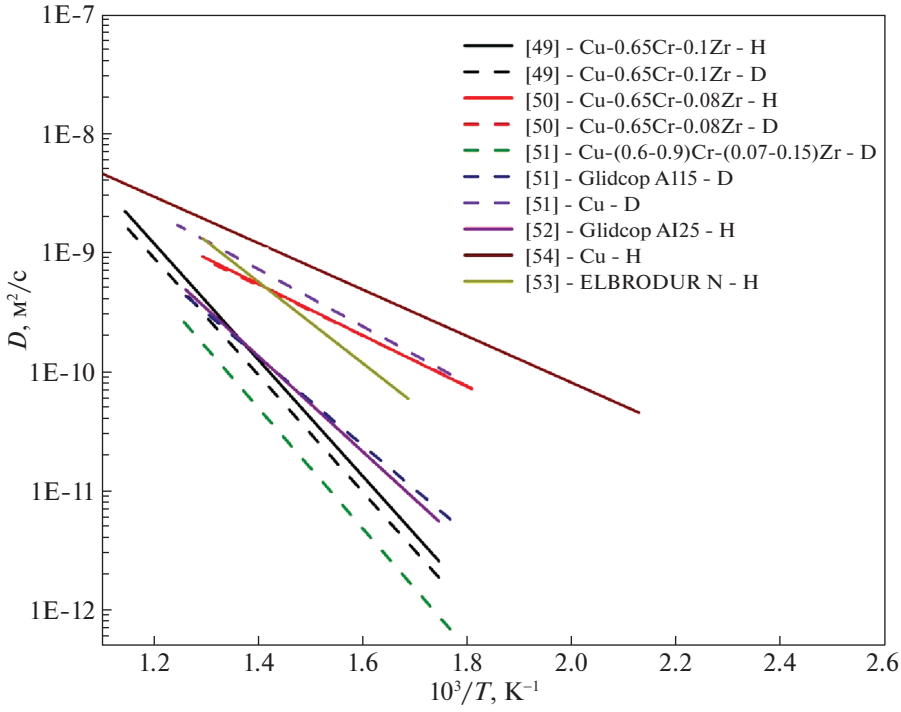


**Рис. 9.** Температурные зависимости коэффициентов диффузии изотопов водорода в меди и сплавах.

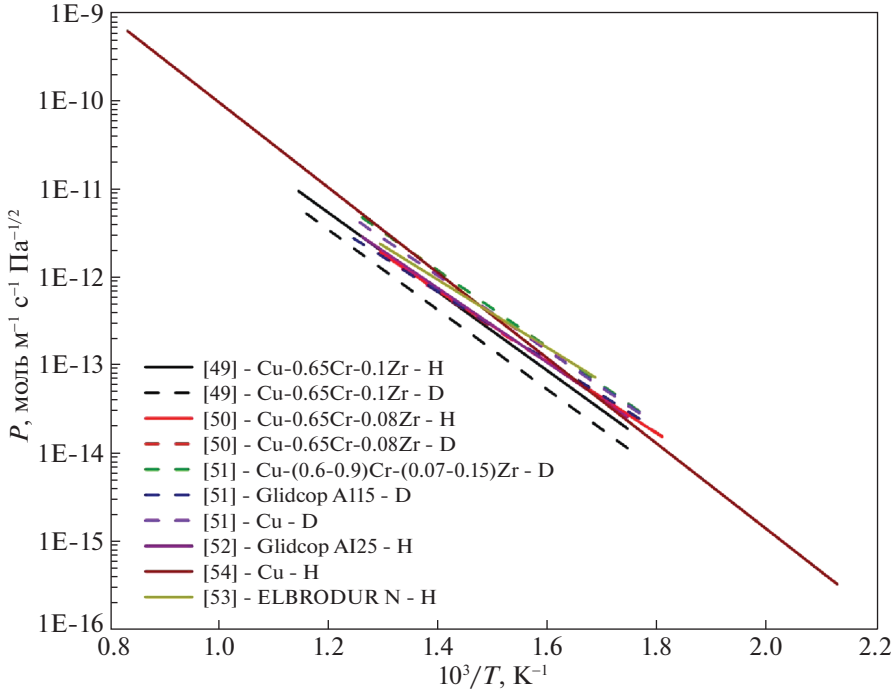


**Рис. 10.** Температурные зависимости коэффициентов проницаемости изотопов водорода для меди и сплавов.

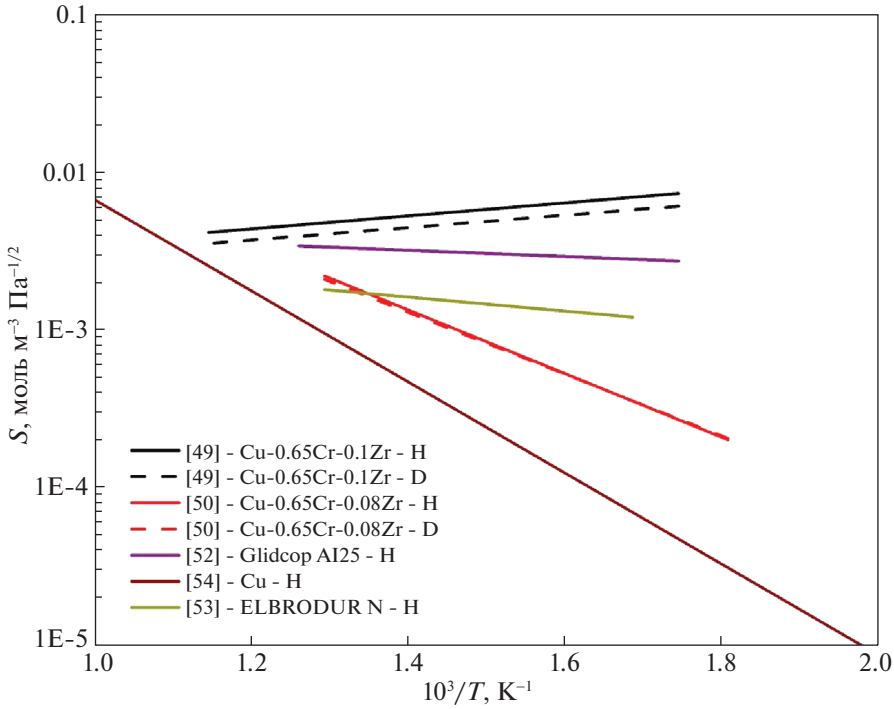


**Рис. 11.** Температурные зависимости растворимости изотопов водорода в меди и сплавах.

активации соответствующих процессов для протия несколько превышают энергии активации, рассчитанные для дейтерия. При этом отношения предэкспоненциальных множителей $P_H/P_D$, $D_H/D_D$, $S_H/S_D$ составляют 1.27, 1.19, 1.27 соответственно, что отличается от значений, предсказываемых классической теорией диффузии.

В работе [51] исследовалась проницаемость из газа медных сплавов: CuCrZr (0.6–0.9 мас. % Cr, 0.07–0.15 мас. % Zr), дисперсионно-упроченный сплав Glidcop AL 15 (содержит 0.3 мас. % $Al_2O_3$). Результаты сравнивались с результатами для отожженной меди (99.9 мас. %). Полученные температурные зависимости коэффициентов проницаемости и диффузии представлены в табл. 8. Согласно представленным выражениям аррениусовских зависимостей при температуре 700 K коэффициент диффузии дейтерия в меди выше на порядок, чем в бронзе CuCrZr. Это может быть связано с присутствием в бронзе циркония, который является геттером водорода, и с бóльшим количеством дефектов в бронзах.

Из рис. 10 видно, что, несмотря на отличия в составах сплавов, температурные зависимости проницаемости изотопов водорода, полученные разными авторами, удовлетворительно согласуются. При температуре 673 K проницаемость изотопов водорода находится в диапазоне $10^{-13}$–$10^{-12}$ моль $м^{-1}$ $с^{-1}$ $Па^{-1/2}$. В то же время как видно из рис. 9 разброс в коэффициентах диффузии является более значительным. При температуре 673 K коэффициент диффузии водорода для бронз CuCrZr находится в диапазоне $10^{-11}$–$10^{-9}$ $м^2/с$. Разброс данных наблюдается и для растворимости (рис. 11). Как обсуждалось выше, существенный вклад в результаты определения коэффициента диффузии вносят присутствующие в материале дефекты. Различия в методиках подготовки материалов могут обуславливать отличия в их структуре и, как следствие, отличия в коэффициентах диффузии. При этом с точки зрения определения значений проницаемости влияние дефектов не отражается на полученных результатах, поскольку в большинстве случаев они определяются по установившему проникающему через образец потоку.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже отмечалось в начале, ввиду трудностей организации работы с радиоактивным веществом количество результатов исследований взаимодействия трития с материалами ТЯР довольно ограничено. На сегодняшний день не существует достоверных справочных данных о коэффициентах диффузии и проницаемости трития в конструкционных сталях ТЯР и CuCrZr бронзах, поскольку результаты единичных экспериментов не являются достаточными.

Чтобы сделать вывод о применимости доступной информации о коэффициентах проницаемости, диффузии и растворимости легких изотопов водорода для расчета потоков трития, необходимо проанализировать имеющийся набор литературных данных и установить критерии их достоверности и возможности сравнения.

Как мы видели выше, коэффициенты диффузии, растворимости и проницаемости, полученные разными исследователями для одного материала и одного изотопа водорода при одинаковой температуре, могут несколько различаться. Например, согласно представленным в работах [49] и [50] температурным зависимостям коэффициенты диффузии при температуре 673 K для бронзы Cu–0.65Cr–0.1Zr и сплава ELBRODUR HF (Cu–0.65Cr–0.08Zr) соответственно, составляют $\sim 5 \times 10^{-11}$ и $\sim 4 \times 10^{-10}$. Ниже рассмотрены возможные причины наблюдаемых расхождений.

Коэффициенты диффузии, растворимости, проницаемости не определяются экспериментально напрямую. В экспериментах обычно определяют временные зависимости парциальных давлений водорода, прошедшего сквозь исследуемую мембрану. Соответствующие коэффициенты получают при математической обработке экспериментальных данных, опираясь на модельные описания переноса водорода сквозь кристаллическую решетку металла. Модель классической диффузии далеко не всегда корректно описывает транспорт частиц одного вещества в объеме другого вещества [2]. Это лишь приближение, которое позволяет с какой-то точностью строить прогнозы.

Однако и экспериментальные данные, в дальнейшем используемые для нахождения транспортных параметров, например, данные о потоках водорода сквозь исследуемые мембраны, очень зависят от постановки эксперимента, используемого аналитического оборудования, способа изготовления материала, способа подготовки образцов и даже от индивидуальной истории образца. Например, наличие незначительной на первый взгляд течи в вакуумной камере при нагреве исследуемой мембраны приведет к окислению поверхности, и как следствие, потоки водорода сквозь материал уменьшатся. Кроме того, исследование проницаемости материалов с медленной диффузией и низкими проникающими потоками сложно технически. В связи с этим данные, полученные разными исследователями, носят фрагментарный характер и зачастую не согласуются между собой в широком диапазоне температур, а отсутствие детального описания экспериментальной методики может скрыть причины рассогласованности с другими результатами.

Анализ литературных данных показал, что многими авторами игнорируется вопрос погрешностей получаемых транспортных параметров. Отсутствие во многих работах доверительного интервала для параметров переноса изотопов водорода осложняет анализ данных. Становится

затруднительным оценить расхождение энергий активации диффузии и проницаемости для более легкого и тяжелого изотопа. Различие энергий активации для легких и тяжелых изотопов обуславливает температурную зависимость соотношения коэффициентов диффузии, растворимости, проницаемости. Вследствие этого разница между коэффициентами проницаемости легкого и тяжелого изотопов будет различной при разных температурах.

Причинами рассогласованности данных из разных работ также могут являться отличия в структурах материалов (при одинаковом составе) и состоянии их поверхностей. Различия в методиках изготовления приводят к различиям микроструктуры материалов и, в частности, к разным концентрациям дефектов. При этом дефекты в различных материалах по-разному влияют на транспортные свойства водорода. В работе [36], где использовались образцы аустенитной нержавеющей стали разных марок (316L, 316LN, 304, 21–6–9, 21–9–9, 321), график проницаемости водорода, полученный при первом измерении, совпадает с графиками для последующих измерений. В то же время в литературе представлены примеры, согласно которым при измерении проницаемости водорода в α-Fe и низколегированных сталях график проницаемости для первого опыта явно отличается от графика, полученного во втором опыте [36]. Отличие заключается в том, что при втором измерении стационарный проникающий поток достигается быстрее и, следовательно, время задержки меньше, чем в первом опыте. Это приводит к тому, что коэффициент диффузии, полученный методом временной задержки в первом опыте, меньше, чем во втором. При этом графики третьего и четвертого опыта аналогичны графику второго опыта. Считается, что это может быть обусловлено влиянием присутствующих в материале ловушек, которые заполняются водородом во время первого опыта. Авторы работы [36] связывают совпадение первого и второго графика проницаемости с тем, что в аустенитных нержавеющих сталях влияние различных ловушек на проникновение и диффузию водорода незначительно.

Оксидные пленки на поверхностях ряда металлов обладают барьерными свойствами [55, 56]. 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. Работа [36] хорошо иллюстрирует влияние поверхностного оксида на результаты определения транспортных свойств. В работе показано снижение влияния поверхностных оксидных пленок на транспорт водорода при покрытии образцов с двух сторон палладием. На рис. 6 можно сравнить проницаемость водорода в стали 316 LN SS из работы [36] (Fe ~65.9%), где использовалось палладиевое покрытие на образцах, с проницаемостью в образце из такой же марки стали из работы [38] (Fe ~69.3%), где палладиевое покрытие не использовалось. При температуре 573 K проницаемость водорода в покрытых палладием образцах выше почти в 2 раза, чем в образцах без покрытия, поскольку палладиевое покрытие препятствует окислению поверхностей. При температуре 773 K проницаемость водорода в покрытых палладием образцах выше в 1.3 раза. В работе [46] 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, при этом барьерные свойства оксидных пленок на образцах могут быть сведены на нет путем осаждения палладия поверх оксида со стороны проникающего потока.

В ряде работ отсутствует описание предварительной обработки образцов, в том числе условий предварительного отжига, которые, как показано в работе [34] для ферритно-мартенситной стали F82H, влияют на результаты определения коэффициента диффузии водорода. Поверхность, структура образцов и другие особенности реальных экспериментальных измерений во многом могут определять различия транспортных параметров изотопов водорода. При этом бóльшая рассогласованность данных именно по растворимости изотопов водорода в материалах может быть вызвана тем, что она обычно рассчитывается как отношение проницаемости и коэффициента диффузии. Таким образом, ошибки определения $D$ и $P$ отражаются в температурных зависимостях растворимости, характеризующих растворение атомов водорода и его изотопов в решетке металла.

Большинство рассмотренных материалов являются эндотермическими, то есть растворимость водорода увеличивается с ростом температуры. Различия в полученных выражениях температурных зависимостей коэффициентов диффузии могут быть обусловлены тем, что эксперименты проводились в различных температурных диапазонах. Так, например, для ферритно-мартенситных сталей было показано, что при температурах ниже 523–573 K значительное влияние на диффузию водорода оказывает захват водорода, что отображается на температурной зависимости коэффициентов диффузии в виде излома (изменения наклона прямой). В низкотемпературной области структура дефектов, индивидуальная для данного способа производства образца, оказывает более существенное влияние на получаемый коэффициент диффузии. Наибольшую согласованность результатов можно отметить в работах, где исследование проводи-

лось при повышенных температурах, когда влияние захвата минимально. Таким образом, экстраполяция транспортных параметров за пределы температурного интервала, в котором они были получены, приведет к ошибке из-за разной степени влияния дефектов на захват при разных температурах.

Как видно из обзора, анализ изотопного эффекта становится возможным только по результатам, полученным в рамках одной экспериментальной работы, в связи с рассогласованностью данных, сообщаемых разными авторами. Для рассмотренных конструкционных материалов, как правило, предэкспоненциальные множители коэффициентов диффузии и проницаемости для легких изотопов выше, чем для тяжелых. При этом отношение коэффициентов для легких и тяжелых изотопов зачастую отклоняется от квадратного корня из обратного отношения масс изотопов. Данные по растворимости, извлеченные из ряда работ, не всегда согласуются между собой. В целом можно отметить, что предэкспоненциальные множители в коэффициентах растворимости для легких и тяжелых изотопов равны, или $S_0$(H) несколько больше, чем $S_0$(D). В ряде случаев наблюдается зависимость энергии активации диффузии и проницаемости от массы изотопа, что не соответствует классической теории диффузии.

Известно, что на зависимость соотношения коэффициентов диффузии от температуры влияет кристаллическая структура металла [57]. Ферритно-мартенситные стали имеют ОЦК-структуру, а аустенитные стали – ГЦК-структуру [58], но на основании собранных литературных данных сложно отследить однозначное влияние структуры этих сталей на зависимости изотопного эффекта от температуры.

## ВЫВОДЫ

Количество трития, удерживаемое в материалах реактора, а также проникающие через них потоки остаются одним из основных вопросов безопасности и экономики термоядерного реактора. Результаты исследований транспортных свойств изотопов водорода представлены в значительном числе работ, среди которых подавляющее большинство посвящено изучению транспорта протия и дейтерия. Распространено мнение, что на основании имеющихся данных для легких изотопов можно предсказать транспортные параметры трития в материалах. На сегодняшний день основанием для предсказания коэффициентов диффузии и проницаемости трития служит классическая теория диффузии, согласно которой отношения коэффициентов $D$ и $P$ двух изотопов равны корню из обратного отношения масс этих изотопов.

Необходимо отметить, что результаты исследований, полученные разными авторами на различных установках, не всегда согласуются между собой и могут отличаться на порядок и более. Наиболее удовлетворительно согласуются результаты исследований газовой проницаемости из разных работ, ввиду того, что в условиях достижения стационарного потока влияние дефектов материала не отражается на определении значений проницаемости. Параметры переноса, полученные различными авторами, для практического применения требуют учета особенностей образцов материала (обработки, состава, состояния поверхности), экспериментальной методики и особенностей установки. В связи с этим изучение изотопного эффекта является возможным исключительно на основании данных полученных для двух изотопов в рамках одной работы. Анализ литературы показал, что в различных работах соответствие экспериментально полученных транспортных свойств двух изотопов водорода классической теории диффузии выполняется с разной точностью. Прогноз транспортных параметров трития на основании данных, полученных в экспериментах с легкими изотопами водорода, носит оценочный характер. В связи с этим, экспериментальные исследования транспорта трития в материалах остаются весьма актуальными.

Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление № 8 “Физика изотопов водорода”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuteev B.V., Goncharov P.R.* // Fusion Science and Technology. 2020. V. 76. № 7. P. 836. https://doi.org/10.1080/15361055.2020.1817701
2. *Бекман И.Н.* Математика диффузии: учебное пособие. Москва: Издательство ОнтоПринт, 2016. 400 с.
3. *Taylor Ch.N.* // Journal of Nuclear Materials. 2022. V. 558. P. 153396. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153396
4. *Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И.* Методы исследования систем металл-водород: учебное пособие. Томск: Издательство ТПУ, 2008. 286 с.
5. *Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровскии Ю.А.* Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. М.: Издательство Эдиториал УРСС, 1999. 203 с.
6. *Glugla M., Antipenkov A., Beloglazov S., Caldwell-Nichols C.* // Fusion Eng. Des. 2007. V. 82. № 5. P. 472. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2007.02.025
7. *Михайлов В.Н., Евтюхин В.А., Люблинский И.Е. и др.* Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. М.: Энергоатомиздат, 1999. 526 с.
8. *Chen J.M., Chernov V.M., Kurtz R.J., Muroga T.* // J. of Nuclear Materials. 2011. V. 417. № 1-3. P. 289–294. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.02.015

9. *Li M., Zinkle S.J.* // Comprehensive Nuclear Materials. 2012. V. 4. P. 667. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00122-1
10. *Dolinski Yu., Lyasota I., Shestakov A. et al.* // Ibid. 2000. V. 283–287. P. 854. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00314-7
11. *Causey R.A.* // Ibid. 2002. V. 300. № 2–3. P. 91. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00732-2
12. *Мерер Х.* Диффузия в твердых телах: монография. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 535 с.
13. *Causey R.A., Karnesky R.A., San Marchi C.* // Comprehensive Nuclear Materials. 2012. P. 511. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00116-6
14. *Писарев А.А., Цветков И.В., Маренков Е.Д., Ярко С.С.* // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'11 JUNIOR: сборник докладов Седьмой международной школы молодых ученых и специалистов. Саров: ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ". 2012. С. 450.
15. *Oriani R.* // Acta Metallurgica. 1970. V. 18. № 1. P. 147. https://doi.org/10.1016/0001-6160(70)90078-7
16. *Marchi C.S., Somerday B.P., Robinson S.L.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2007. V. 32. № 1. P. 100. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.05.008
17. *Wert C., Zener C.* // Physical Review. 1949. V. 76. № 8. P. 1169. https://doi.org/10.1103/physrev.76.1169
18. *Лобко В.Н.* // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'10. Сборник докладов Четвертой Международной конференции и Шестой Международной Школы молодых ученых и специалистов. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2011. С. 270.
19. *Esteban G.A., Perujo A., Douglas K., Sedano L.A.* // J. of Nuclear Materials. 2000. V. 281. № 1. P. 34. https://doi.org/10.1016/s0022-3115(00)00188-4
20. *Sivak A.B., Sivak P.A., Romanov V.A., Chernov V.M.* // Ibid. 2015. Vol. 461. P. 308. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.031
21. *Grabke H.J., Riecke E.* // Mater. Tehnol. 2000. V. 34. № 6. P. 331.
22. *Houben A., Scheuer J., Rasiński M. et al.* // Nuclear Materials and Energy. 2020. V. 25. P. 100878. https://doi.org/10.1016/j.nme.2020.100878
23. *Aoyagi K., Torres E., Suda T., and Ohnuki S.* // J. of Nuclear Materials. 2000. V. 283-287. P. 876. https://doi.org/10.1016/s0022-3115(00)00140-9
24. *Gorley M., Aiello G., Henry J., Nozawa T. et al.* // Fusion Engineering and Design. 2021. V. 170. P. 112513. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2021.112513
25. *Компаниец Т.Н.* // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-09 JUNIOR. Сборник докладов Четвертой Международной конференции и Шестой Международной Школы молодых ученых и специалистов. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2010. С. 35.
26. *Компаниец Т.Н.* // ВАНТ. Сер. Терм. Синтез. 2009. № 3. С. 16.
27. *Колотов В.П.* Теоретические и экспериментальные подходы к решению задач активационного анализа, гамма-спектрометрии и создания малоактивируемых материалов: Автореф. дис. ... доктора хим. наук: М.: Ин-т геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 2007. 48 с.
28. *Kulsartov T.V., Hayashi K., Nakamichi M. et al.* // Fusion Engineering and Design. 2006. V. 81. № 1–7. P. 701. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2005.07.019
29. *Xu Y., Hirooka Y., Nagasaka T.* // Fusion Engineering and Design. 2017. V. 125. P. 343. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.04.022
30. *Serra E.E., Perujo A., Benamati G.* // J. of Nuclear Materials. 1997. V. 245. № 2–3. P. 108. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00021-4
31. *Zhou H., Hirooka Y., Ashikawa N. et al.* // Ibid. 2014. V. 455. № 1–3. P. 470. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.07.061
32. *Wedig F., Jung P.* // Ibid. 1997. V. 245. № 2–3. P. 138. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00014-7
33. *Chen Z., Hu X., Ye M., Wirth B.D.* // Ibid. 2021. V. 549. P. 152904. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152904
34. *Dolinsky Y.N., Zouev Yu.N., Lyasota I.A. et al.* // Ibid. 2002. V. 307–311. P. 1484. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01128-5
35. *Barabash V., Peacock A., Fabritsiev S. et al.* // Ibid. 2007. V. 367–370. P. 21. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.017
36. *Xiukui S., Jian X., Yiyi L.* // Materials Science and Engineering: A. 1989. V. 36. P. 179. https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90857-5
37. *Cherkez D.I., Golubeva A.V., Spitsyn A.V., Chernov V.M.* // Journal of Nuclear Materials. 2022. V. 571. № 1. P. 154017. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.154017
38. *Byeon W.J., Lee S.K., Noh S.J.* // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 15. P. 8827. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.130
39. *Nemanič V., Žumer M., Kovač J.* // J. of Nuclear Materials. 2019. V. 521. P. 38. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.04.043
40. *Houben A., Engels J., Rasiński M., Linsmeier C.* // Nuclear Materials and Energy. 2019. V. 19. P. 55. https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.01.030
41. *Quick N.R., Johnson H.H.* // Metallurgical Transactions A. 1979. V. 10. № 1. P. 67.
42. *Lee S.K., Yun S.-H., Joo H.G., Noh S.J.* // Current Applied Physics. 2014. V. 14. № 10. P. 1385. https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.08.006
43. *Shiraishi T., Nishikawa M., Yamaguchi T., Kenmotsu K.* // J. of Nuclear Materials. 1999. V. 273. № 1. P. 60. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00018-5
44. *Shiraishi T., Nishikawa M., Fukumatsu T.* // Ibid. 1998. V. 254. № 2–3. P. 205. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00362-0
45. *Shan C., Wu A., Li Y. et al.* // Ibid. 1991. V. 179–181. P. 322. https://doi.org/10.1016/0022-3115(91)90091-K
46. *Swansiger W.A., Bastasz R.* // Ibid. 1979. V. 85–86. P. 335. https://doi.org/10.1016/0022-3115(79)90512-9

47. *Barabash V.R., Kalinin G.M., Fabritsiev S.A., Zinkle S.J.* // Ibid. 2011. V. 417. № 1–3. P. 904. https://doi:10.1016/j.jnucmat.2010.12.158

48. *Qu D., Zhou Z., Yum Y., Aktaa J.* // Ibid. 2014. V. 455. № 1–3. P. 130. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.04.026

49. *Noh S.J., Byeon W.J., Shin H.W. et al.* // Ibid. 2016. V. 473. P. 112. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.01.035

50. *Serra E., Perujo A.* // Ibid. 1998. V. 258–263. Part 1. P. 1028. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00276-1

51. *Zhou H.-S., Liu H.-D., An Z.-Q. et al.* // Ibid. 2017. V. 493. P. 398. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.06.028

52. *Esteban G.A., Alberro G., Peñalva I. et al.* // Fusion Engineering and Design. 2009. V. 84. № 2–6. P. 757. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2008.12.007

53. *Peñalva I., Alberro G., Legarda F. et al.* Interaction of Copper Alloys with Hydrogen // Copper alloys – early applications and current performance – enhancing processes. 2012. P. 31. https://doi.org/10.5772/34469

54. *Reiter F., Forcey K.S., Gervasini G.* A Compilation of Tritium–Material Interaction Parameters in Fusion Reactor Materials // Report EUR 15217 EN. 1993

55. *Tanabe T., Yamanishi Y., Sawada K., Imoto S.* // J. of Nuclear Materials. 1984. V. 123. № 1–3. P. 1568. https://doi.org/10.1016/0022-3115(84)90304-0

56. *Lyu Y.-M., Xu Y.-P., Liu H.-D. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. № 33. P. 18265. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.046

57. *Birnbaum H.K., Wert C.A.* // Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 1972. V. 76. P. 806. https://doi.org/10.1002/bbpc.19720760835

58. *Esteban G.A., Peña A., Legarda F., Lindau R.* // J. of Nuclear Materials. 2007. V. 367–370. P. 473. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.114