

04:05

# Моделирование процессов диффузии и поглощения трития в бериллиевых мембранах

© В.В. Кирсанов, В.В. Григорьева

Тверской государственный технический университет,  
170026 Тверь, Россия

(Поступило в Редакцию 10 марта 1998 г.)

Рассматривается важный сегодня в радиационной физике вопрос о прохождении нарабатываемого в ТЯР трития через металлические мембраны. Предлагается физическая модель прохождения водорода с учетом оксидного слоя на поверхности бериллиевой мембраны. Модель реализуется в виде системы дифференциальных уравнений, решаемой численными методами. В результате компьютерного моделирования показано, что оксидный слой с повышением температуры в определенном интервале блокирует прохождение трития в мембране, а также что тритий распределен в достаточно ограниченной области мембраны по толщине. Это дает возможность специальной обработки путем травления или механической обработки.

## 1. Введение

В настоящее время наиболее перспективными энергетическими установками представляются реакторы управляемого термоядерного синтеза (ТЯР). Детали этих реакторов, находящиеся в непосредственном контакте с рабочей плазмой, в течение длительного времени испытывают воздействие интенсивного облучения. Выделяющиеся при работе ТЯР газы (изотопы водорода, гелия и др.) активно взаимодействуют с материалами первой стенки, дивертора установки. Параллельно с газами в этих конструкциях в больших количествах образуются радиационные дефекты, происходит модификация кристаллической структуры, наблюдаются явления радиационного охрупчивания, питтинга, блистеринга. Все это в сильной степени осложняет механизм миграции и окклюзии газов, вынуждая в ряде случаев пересматривать устоявшиеся физико-химические представления.

Бериллиевые мембраны наиболее часто предлагается использовать в первой стенке и компонентах дивертора ТЯР в составе элементов, позволяющих управлять потоками трития и обеспечивать безопасность функционирования реактора. В процессе облучения и введения структурных дефектов такие мембраны заметным образом меняют свои свойства, прежде всего проницаемость по изотопам водорода. В работе делается попытка создания компьютерной модели, имитирующей процесс прохождения трития через бериллиевые мембраны при заданных начальных распределениях в ее теле различных радиационных дефектов.

## 2. Физическая модель

Типичные потоки частиц вблизи облучаемой поверхности мембраны в ТЯР имеют порядок  $10^{21}$  ДТ/м<sup>2</sup>/с. Концентрация насыщения в оксидной пленке толщиной несколько микрометров достигается в течение нескольких минут. Следовательно, подходящими граничными

условиями для входного потока с облучаемой стороны должны быть условия постоянства концентрации. При этом ожидаемая концентрация подвижных атомов водорода на входе пропорциональна растворимости водорода в бериллии и, согласно закону Сиверта, квадратному корню от давления насыщения. В описанных ниже тестовых расчетах давление в приграничном слое мембраны берется из промежутка 1.33–13.3 кПа.

В большинстве случаев необходимо учитывать, что бериллиевая мембрана покрыта тонким оксидным слоем. Данные о растворимости изотопов водорода в ВеО являются ограниченными. В данной работе используется формула

$$S = 1.25 \cdot 10^{-11} \exp\{0.8 \text{ eV}/k\Theta\} [\text{atom fraction} / \sqrt{\text{Pa}}], \quad (1)$$

полученная фитированием экспериментальных данных [1]. Заметим, что энергия активации  $-0.8 \text{ eV}$  взята у Маколея-Ньюкомба и Томсона [2], получившим это значение при температурах ниже 873 К. Для коэффициента диффузии трития в ВеО наилучшим приближением к экспериментальным данным, согласно [3], является выражение

$$D = 1.31 \cdot 10^{-9} \exp\{-1.335/k\Theta\} [\text{m}^2/\text{s}]. \quad (3)$$

Ввиду малых межатомных расстояний в кристаллической решетке бериллия вопрос о растворимости изотопов водорода в чистом поликристаллическом бериллии является дискуссионным. В [3] предлагается формула

$$S = 1.76 \cdot 10^{-7} \exp\{-0.17/k\Theta\} (\text{atom fraction} / \sqrt{\text{Pa}}) \quad (3)$$

для температур в диапазоне 500–600° С. Для коэффициента диффузии при тех же условиях употребительны значения, указанные соответственно Джонсоном и Гибсоном [4],

$$D = 1.31 \cdot 10^{-11} \exp\{-1.335/k\Theta\} [\text{m}^2/\text{s}] \quad (4)$$

и (для мембран из сверхчистого Ве) Абрамовым [5]

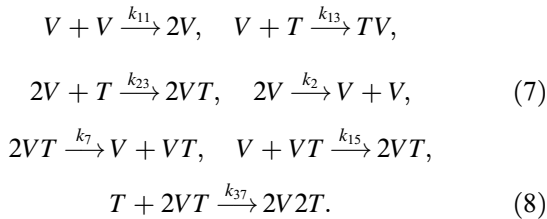
$$D = 6.7 \cdot 10^{-9} \exp\{-0.294/k\Theta\} [\text{m}^2/\text{s}]. \quad (5)$$

### 3. Математическая модель

В качестве исходной математической модели процесса диффузии и поглощения атомов трития  $T$ , происходящего в плоской металлической мембране  $M$  толщины  $L$  на фоне дефектов кристаллической решетки (вакансий  $V$ , бивакансий  $2V$ ) с возможным образованием кластеров  $TV$ ,  $T2V$ ,  $2T2V$ , возьмем систему дифференциальных уравнений типа Джонсона–Лема [6]

$$\partial C_\nu / \partial t - D_\nu (\partial^2 C_\nu / \partial x^2) = F_\nu, \quad \nu = 1, 2, 3, 5, 7, 10. \quad (6)$$

Здесь  $C_\nu = C_\nu(x, t)$  — искомые концентрации в атомных долях мигрирующих дефектов, условно называемых также частицами или элементами, в точке  $x$  одномерного образца  $\Delta = \{x \in R : 0 \leq x \leq L\}$  в момент времени  $t$ ;  $D_\nu$  — соответствующие коэффициенты диффузии;  $F_\nu$  — функции, полиномиально зависящие от  $C_1, C_2, \dots, C_n$ , вид которых определяется характером и константами взаимодействий в следующих семи элементарных процессах ("реакциях") с образованием либо уничтожением шести типов дефектов



Коэффициенты над стрелками обозначают константы скоростей соответствующих реакций, зависящие от абсолютной температуры  $\Theta$  образца  $M$  по экспоненциальным законам Аррениуса,

$$\begin{aligned} K_{\mu\nu} &= K_{\mu\nu}^0 \exp(-E_{\mu\nu}/k\Theta), \\ K_\nu &= K_\nu^0 \exp(-E_\nu/k\Theta). \end{aligned}$$

Здесь  $E_{\mu\nu}, E_\nu$  — энергия активации реакций;  $k$  — постоянная Больцмана; величины  $K_{\mu\nu}^0, K_\nu^0$  не зависят от  $\Theta$  и выражаются через параметры кристаллической решетки.

Для определенности пусть последовательные значения индекса 1, 2, 3, 5, 7, 10 в уравнениях (6) отвечают дефектам  $V, 2V, T, TV, 2VT, 2V2T$  в выписанном порядке. Такая нумерация связана с тем, что рассматриваемая модель получена специализацией более общей модели из [9], в которой используется система 11 дифференциальных уравнений вида (6). Дефекты  $VT, 2V2T$  считаем стабилизированными, нераспадающимися, а коэффициенты диффузии  $D_5, D_{10}$  примем равными нулю. Все остальные коэффициенты диффузии определим как функции, экспоненциально зависящие от абсолютной температуры  $\Theta$ :  $D_\nu = D_\nu^0 \exp(-B_\nu/k\Theta)$ , где  $B_\nu$  — энергия миграции соответствующей частицы.

Через входную (облучаемую) поверхность  $S_0$  мембраны  $M$ , которой в одномерном случае отвечает точка

$x = 0$ , на глубину  $l, 0 < l < L$  при заданном давлении  $P$  газообразного трития вблизи  $S_0$  имплантируются меж-узельные атомы трития  $T$ . В рассматриваемой модели приграничный слой глубины  $l$ , прилегающий к облучаемой поверхности мембраны, считается заполненным окисной пленкой  $BeO$ , промежутку  $l < x < L$  отвечает слой мембраны, заполненный высокочистым (99%)  $Be$ . Начальные концентрации вакансий и бивакансий по образцу считаются заданными. В дальнейшем указанный выше ансамбль точечных дефектов мигрирует в глубь  $M$  и участвует в реакциях (7), (8). Через выходную поверхность  $S_L(x = L)$  возможен отвод  $T$  за пределы образца.

В согласии со сделанными предположениями конкретизируем математическую модель как начально-краевую задачу для системы  $n = 6$  уравнений (6) с правыми частями вида

$$\begin{aligned} F_1 &= -K_{11}C_1^2 + K_2C_2 - K_{13}C_1C_3 - K_{14}C_1C_4 \\ &\quad - K_{15}C_1C_5 - K_{16}C_1C_6 + K_7C_7 + K_8C_8, \\ F_2 &= K_{11}C_1^2 - K_2C_2 - K_{23}C_2C_3 - K_{24}C_2C_4, \\ F_3 &= -K_{13}C_1C_3 - K_{23}C_2C_3 - K_{37}C_3C_7 - K_{38}C_3C_8 \\ &\quad + K_{45}C_4C_5 + K_{49}C_4C_9 + K_9C_9, \\ F_5 &= K_{13}C_1C_3 - K_{15}C_1C_5 + K_7C_7 - K_{45}C_4C_5, \\ F_7 &= K_{23}C_2C_3 + K_{15}C_1C_5 - K_{37}C_3C_7 \\ &\quad - K_{47}C_4C_7 + K_9C_9 - K_7C_7, \\ F_{10} &= K_{37}C_3C_7. \end{aligned} \quad (9)$$

Нелинейные слагаемые в правых частях системы (6) обусловлены учетом бинарных взаимодействий частиц и кластеров по "реакциям" (7), (8).

Внедрение дефектов в мембрану и отвод газов через  $S_0, S_L$  регулируется также надлежащим выбором начальных и граничных условий, адекватно моделирующих условия внешней накачки и отвода частиц с сохранением полных балансов масс и потоков. Механизмы проникновения и выхода частиц через поверхность мембраны могут иметь различную природу и, строго говоря, должны описываться отдельными моделями просачивания через барьеры. Эти вопросы, равно как и механизмы реакций типа (7), (8), в данной работе подробно не обсуждаются.

В рассматриваемой одномерной по пространству модели простейшими являются формы граничных условий, характеризующие либо значения концентраций  $C_\nu$  дефектов, либо потоки этих концентраций на входе и выходе. Выберем граничные условия в виде

$$\begin{aligned} \partial C_\nu / \partial x|_{x=0} = 0, & \quad \partial C_\nu / \partial x|_{x=L} = 0, \quad \text{если } \nu \neq 3; \\ C_3(0, t) = S \cdot \sqrt{P}; & \quad C_3(L, t) = 0, \end{aligned} \quad (10)$$

а начальные условия — в виде

$$C_\nu(x, 0) = C_\nu^0(x), \quad \nu = 1, 2, 3, 5, 7, 10 \quad (11)$$

С математической точки зрения нелинейные системы типа (1) часто оказываются жесткими, а соответствующие им явные конечно-разностные схемы — неустойчивыми уже при малых временных шагах. Общий подход к решению проблемы жесткости заключается в использовании неявных итерационных методов [7,8]. Физической причиной таких эффектов является возникновение в такой системе быстро затухающих переходных процессов, с которыми численной схеме приходится иметь дело и после того, как они уже ничего не вносят в решение. Для численного моделирования процессов диффузии на макровременах необходим переход к редуцированной модели. Усредняющий характер оператора редукиции, описанного в [9], приводит к жесткой в вычислительном аспекте системе дифференциальных уравнений, численное интегрирование которой возможно уже при макроскопических (порядка 1 s) временных шагах с одновременным повышением вычислительной устойчивости.

Так как с точностью до обозначений коэффициентов редуцированная модель совпадает с исходной системой, то мы не станем ее выписывать и перейдем к описанию дискретного аналога модели.

Рассмотрим на отрезке  $[0, L]$  равномерную сетку  $\omega_H = \{x_i = iH; i = 0 \dots N; NH = L\}$  с шагом  $H > 0$ . Во внутренних узлах этой сетки аппроксимируем каждое уравнение системы (6) с правыми частями (7), (8) по известной разностной схеме второго порядка точности по времени и пространству типа предиктор-корректор [8]. Полученную таким путем алгебраическую систему разностных уравнений дополним разностными формами краевых и начальных условий (10), (11). Глубину имплантации  $l$  считаем сравнимой с длиной свободного пробега атомов  $T$  в мембране, в дискретной задаче полагаем  $l = 2H$ .

Алгоритм решения поставленной задачи заключается в последовательном применении на каждом временном шаге известного метода прогонки [8], шаг по времени  $\tau$  выбирается из условий устойчивости счета.

#### 4. Результаты компьютерного моделирования

Основные результаты расчетов производились при следующих общих условиях. Бериллиевая мембрана толщиной  $L = 0.6$  mm, облучаемая сторона которой покрыта тонкой окисной пленкой 0.0024 mm, при температурах из промежутка 573–773 K облучалась тритиевой плазмой. Давление  $P$  в различных численных экспериментах принималось равным 2, 7, 13.3 kPa. Значения коэффициентов растворимости и диффузии в BeO и Be, начальные концентрации вакансий и бивакансий по образцу брались в соответствии с рекомендациями [3], описанными в разделе 1. Отрезок  $[0, L]$  разбивался на  $N = 200$  частей. Коэффициенты диффузии подвижных дефектов принимались соответственно равными  $D_1 = 5.0 \cdot 10^{-5} \exp(-0.68/k\Theta)$ ,  $D_2 = 8.0 \cdot 10^{-5}$

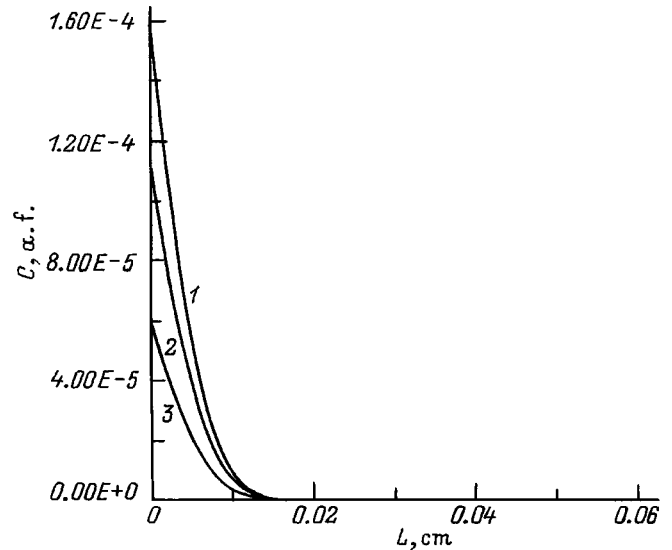


Рис. 1. Распределение концентраций трития по образцу к моменту  $t = 1800$  s при температуре  $\Theta = 573$  K и давлениях  $P_1 = 13.3$  kPa (1),  $P_2 = 7.0$  kPa (2),  $P_3 = 2.0$  kPa (3).

$\times \exp(-0.66/k\Theta)$ ,  $D_3 = 1.31 \cdot 10^{-7} \exp(-1.335/k\Theta)$ ,  $D_7 = 1.0 \cdot 10^{-6} \exp(-0.9/k\Theta)$ . Остальные  $D_\nu$  полагались равными нулю. На рис. 1 представлены результаты тестовых расчетов распределения трития по образцу в мембране толщиной  $L = 0.6$  mm при  $T = 573$  K и различных давлениях трития в приграничном слое. Время расчета — 1800 s. Коэффициент диффузии вычислялся по формуле Гибсона [4]. Зависимости концентраций трития на входе пропорциональны растворимости  $S$  и корню квадратному из давления. Начальные концентрации вакансий по образцу линейны, максимум на входе равен  $(C_0 - (x/L)) \cdot 7 \cdot 10^{-4}$  atom fraction. Концентрация

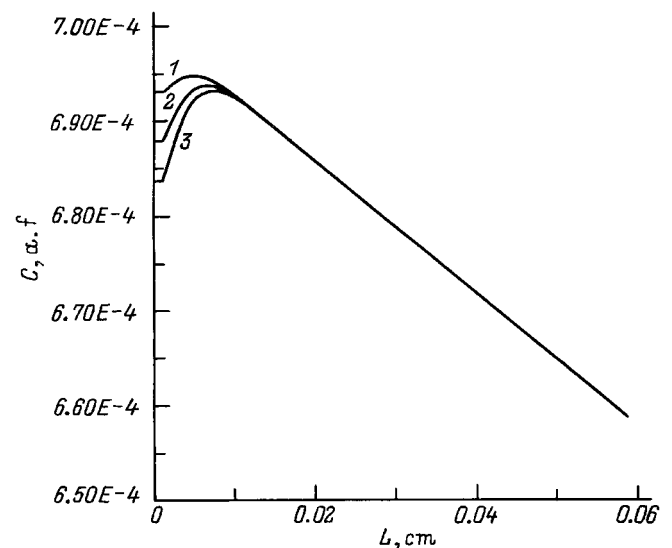
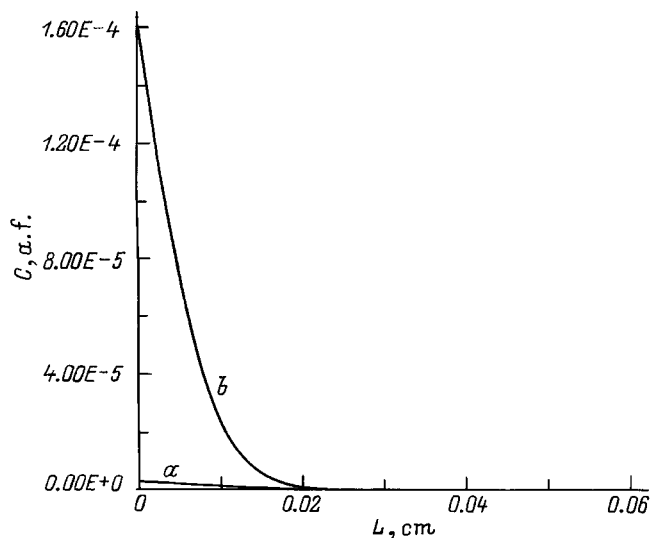
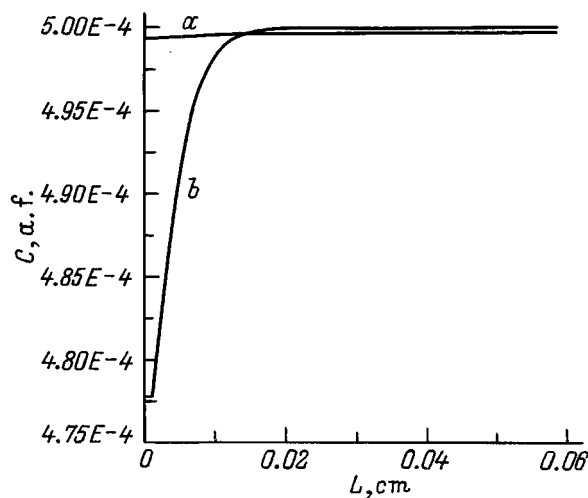


Рис. 2. Распределение концентраций вакансий по образцу к моменту  $t = 1800$  s при тех же условиях (1–3).



**Рис. 3.** Распределение концентрации трития по образцу в присутствии оксидного слоя при  $\Theta = 773$  (a), 573 К (b) и  $t = 3600$  s.



**Рис. 4.** Графики распределения концентраций вакансий по образцу при  $C_1(0, x) = 5 \cdot 10^{-4}$  atom fraction,  $\Theta = 773$  (a), 573 К (b) и  $t = 3600$  s.

бивакансий бралась постоянной и равной  $1 \cdot 10^{-4}$  atom fraction.

Как видно из рис. 2, финальное распределение вакансий по образцу за расчетное время успевает достаточно заметно измениться на начальном участке длины 0.01 см., причем наибольшему начальному давлению 13.3 кПа отвечает нижняя кривая. Ход кривых, показывающих распределение комплекса  $TV$  по образцу при описанных выше условиях, в общих чертах повторяет ход кривых рис. 1, но глубина максимального проникновения трития приблизительно в 1.3 раз больше максимальной глубины, на которой наблюдается заметное количество  $TV$ .

Расчеты показали, что финальное распределение бивакансий на начальном участке до глубины 0.01 см качественно повторяет соответствующее распределение вакансий.

Для изучения зависимостей концентраций  $T$ ,  $V$ ,  $2V$ ,  $TV$  от температуры в модели, когда входная поверхность мембраны покрыта тонкой оксидной пленкой, концентрация вакансий и бивакансий брались постоянными  $5 \cdot 10^{-4}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  atom fraction соответственно, температуры —  $\Theta_1 = 573$  К,  $\Theta_2 = 773$  К. Давление трития 13.3 кПа, время  $t = 3600$  s. Из рис. 3 видно, что с повышением температуры происходит резкое падение начального и финального распределения трития по образцу, хотя глубины проникновения трития в обоих случаях примерно равны и составляют несколько более 0.02 см. Аналогичный ход имеют финальные распределения  $TV$  по образцу (рис. 4). Качественное поведение графиков финальных распределений  $V$  и  $2V$  сохраняется прежним, как и следовало ожидать. Заметные отклонения в сторону уменьшения от начального распределения наблюдаются до глубины 0.015 см. Таким образом, при повышении температуры от  $\Theta_1 = 573$  К до  $\Theta_2 = 773$  К оксидный слой блокирует поток трития в мембране.

Моделирующие расчеты показали замедление выхода трития с необлучаемой стороны мембраны при повышении начальных концентраций вакансий и по сравнению с бездефектным случаем, что можно объяснить образованием неподвижных смешанных кластеров в  $TV$ ,  $2T2V$  в мембране.

Распределение трития, захваченного мембраной, по ее толщине (как видно из рис. 2) занимает достаточно ограниченную область мембраны. Последнее, судя по всему, может позволить избавляться от накопленного трития методом травления или механической обработки.

## Список литературы

- [1] *Balduoin D.L.* // Workshop on Beryllium for Fusion Application. Karlsruhe (Germany), 1993. KfK 5271.
- [2] *Macaulay-Newcomb R.G., Thomson D.A.* // J. Nucl. Mater. 1994. Vol. 212–215. P. 942–947.
- [3] *Longhurst G.R.* et al. // Fusion Technology. 1995. Vol. 28. N 3. Pt 2. P. 1217–1222.
- [4] *Jones P., Gibson R.* // J. Nucl. Mater. 1967. Vol. 21. P. 353–354.
- [5] *Abramov E., Riehm M.P., Thomson D.A.* Deuterium Permeation and Diffusion in High Purity Beryllium. Canadian Fusion Fuel Technology Project. 1990. N CFFTP-G-9013.
- [6] *Курсанов В.В., Кислицын С.Б.* ЭВМ и моделирование дефектов в кристаллах. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1982. С. 106–107.
- [7] *Ортега Дж., Пул У.* Введение в численные методы решения дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1986.
- [8] *Самарский А.А., Гулин А.В.* Численные методы. М.: Наука, 1989.
- [9] *Курсанов В.В., Григорьева В.В.* Сб. тр. молодых ученых, посвященный 75-летию ТГТУ. Тверь: ТГТУ, 1997. С. 42–50.