

不锈钢氚渗透行为模拟研究进展

魏世平, 胡 源

中国科学技术大学 火灾科学国家重点实验室, 安徽 合肥 230026

摘要: 氚作为聚变堆的燃料之一, 在不锈钢结构材料中极易渗透, 对本来稀缺的燃料造成极大的浪费, 也给辐射防护带来巨大的成本。探究不锈钢的氚渗透行为对聚变堆氚自持和安全运行具有重要研究意义。本文介绍了不锈钢氚渗透机理以及国内外氚渗透行为模拟研究的主要方法和进展, 分析了目前氚渗透行为模拟存在的问题, 并展望了新的研究方向。指出直接用氚的实验研究较少, 从而导致相应氚渗透数据不确定性较大。需深入研究聚变中子辐射效应下的不锈钢氚渗透行为, 并进一步阐述辐照损伤、缺陷、位错、金属元素等因素的影响。经典氚渗透模型和单一的模拟方法并不能完全精确描述氚渗透行为, 本文提出了一种现有氚渗透模拟方法的有机结合架构, 可实现多尺度、多物理耦合精确模拟。

关键词: 聚变堆; 不锈钢; 氚渗透; 理论模拟

中图分类号: TL341

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)06-0519-11

doi: 10.7538/hhx.2024.46.06.0519

Research Progress on Simulation of Tritium Permeation Behaviors in Stainless Steel

WEI Shi-ping, HU Yuan

State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract: Fusion energy is a kind of clean energy with very low pollution for large-scale production, and the current mainstream solution is magnetic confinement nuclear fusion, which is considered to be the most promising way to achieve commercial fusion power generation. Radioactive tritium, as one of the fuels of fusion reactors, is easily permeable in stainless steel structural material, which causes a huge waste of scarce fuel and also brings huge cost to radiation protection. It is important to study the tritium permeation behaviors in stainless steel for the tritium self-sufficiency and safe operation of fusion reactor. They are closely related to the structural safety of fusion reactor components, tritium extraction of blankets, fuel cycle of tritium plant as well as the protection of the public and environment. This paper introduces the mechanism of tritium permeation in stainless steel and main methods and research progress of tritium penetration behavior simulation both domestically and internationally, analyzes the existing problems in the simulation of tritium permeation behaviors, and looks forward to the new research direction. High-temperature gas phase permeation(GDP), thermal desorption spectrum(TDS) and chemical etching methods are generally used to study the adsorption, dissociation, diffusion and desorption of hydrogen isotopes in

收稿日期: 2023-12-20; 修订日期: 2024-05-27

基金项目: 安徽省自然科学基金资助项目(2308085QE134)

stainless steel from the experimental aspect. It is pointed out that there are few experimental studies on direct use of tritium, which leads to the great uncertainty of the corresponding tritium permeation data. At present, the experimental research mainly focuses on the tritium permeability parameters of stainless steel and the degree of related influence factors, but no systematic theoretical system has been formed. The tritium permeation behaviors in stainless steel under the radiation of fusion neutron also need to be further studied, and explain the effects of radiation damage, surface stress, defects, dislocations, and impurity elements on tritium adsorption, tritium diffusion, tritium retention, and tritium desorption. The classical tritium permeation model and a single simulation method cannot accurately describe the tritium permeation behaviors. There are still many unsolved problems and even disputes about the theoretical models. The single tritium permeation simulation approach has specific disadvantages. An organic combination of existing tritium permeation simulation methods such as empirical formula solution, system dynamics(SD) simulation, computational fluid dynamics(CFD) simulation and first principles calculation is proposed to achieve multi-scale from zero dimension to three dimension and multi-physical coupling accurate simulation. This work will provide valuable theoretical guidance and technical solutions for accurate tritium transport simulation in stainless steel.

Key words: fusion reactor; stainless steel; tritium permeation; theoretical simulation

聚变能是一种具备大规模生产能力且污染极低的清洁能源,目前主流方案是磁约束核聚变,它被认为是最有希望实现商用的聚变能发电途径。聚变堆结构材料和氦处理设备材料一般以不锈钢为主,然而,作为聚变堆的主要燃料之一的放射性氦在不锈钢中极易渗透,还会引起结构材料氢脆/氦脆问题,对本来稀缺的氦燃料造成巨大的浪费,也给辐射防护带来巨大的成本。因此,探究不锈钢中的氦渗透行为,关系到聚变堆部件结构安全、包层氦提取、燃料循环和自持,对聚变堆安全运行、保护公众和环境具有重要研究意义^[1]。

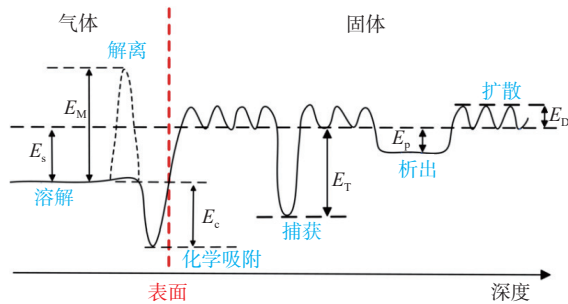
不锈钢氦渗透行为研究在理论模拟和实验研究领域都有所开展,实验研究一般采用高温气相渗透(GDP)方法、热解吸脱附(TDS)方法、化学蚀刻法研究氦在不锈钢中的吸附、解离、扩散、脱附等行为。卢辉等^[2]采用高温气相氦渗透和TDS平台,对氢同位素在氧化物弥散强化钢(ODS钢)中的渗透和滞留行为进行了研究,探究了氮元素、表面析出相对ODS钢力学性能和阻氦性能的影响。陆光达等^[3]采用气相渗透方法,开展了低活化铁素体/马氏体钢(RAFM钢)的氦渗透实验,获得了氦渗透的基本参数,开展了氦、氦在RAFM钢表面吸附、体相中溶解、扩散、混合气体渗透行为研究。武光宗等^[4]通过TDS方法研究了氢在18Cr2Ni4W和25CrNi2MoVNb两种低温

回火马氏体钢中的扩散行为,并测定了氢扩散系数。熊礼丽等^[5]采用化学蚀刻法开展了常温下氦在316L不锈钢表面层深度分布的初步研究,研究结果表明:经过长期放置,氦主要聚集在不锈钢表面层2 μm范围内,存在形态是HTO和HT,其中HTO占95%以上。由于氦具有放射性同时非常珍贵,不锈钢中氦渗透实验研究还很少,多数是采用氢、氦代替氦进行模拟实验,对不锈钢内部氦渗透行为和机理的认识还比较滞后。本文主要综述国内外不锈钢氦渗透行为模拟研究进展,并指出目前氦渗透行为模拟存在的问题。

1 不锈钢氦渗透机理

在气态氢同位素环境,基于气体驱动渗透理论,氦在不锈钢材料中的渗透行为可以归纳为六个步骤:吸附、解离、溶解、扩散、再结合和脱附等^[3],图1为氦在金属中的渗透能级示意图^[6]。在氦渗透的过程中,如果遇到晶体缺陷,氦原子的扩散就会受到捕获陷阱影响,一般分为物理陷阱如空位、杂质原子、位错、晶界、相界等和化学陷阱即不锈钢与氦形成金属氢化物。氦在不锈钢中的渗透于不同温度条件下有着特殊的机理:超低温时,氦原子离域化,氦渗透会受到声子和晶格缺陷散射的影响;略高温时,氦原子由于隧穿效应会在间隙位置渗透;高温时,阈能活化渗透并满足菲克定律;超高温时,氦原子处于高能

态, 氚渗透机制类似在稠密气体、液体中的扩散。王佩璇等^[7]研究了不同压力条件下氚在不锈钢中的渗透机理: 当氚分压较高时, 氚渗透较快, 不锈钢下游表面氢同位素原子可以较快再结合并从不锈钢表面脱附, 不会限制氚的渗透; 而当氚分压较低时, 不锈钢下游表面的氢同位素原子不充足, 氚渗透过程就会被表面再结合所限制。



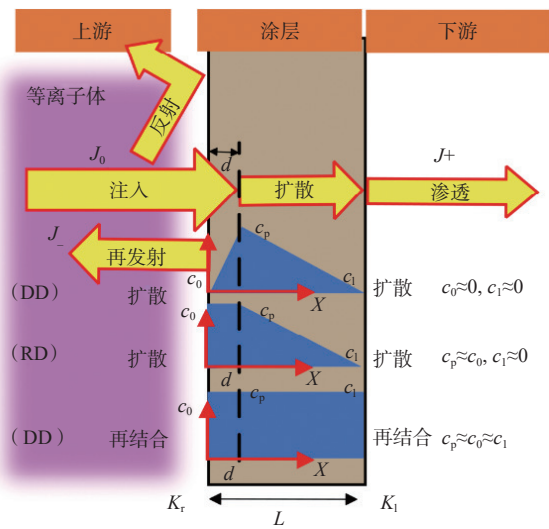
E_S 、 E_M 、 E_C 、 E_T 、 E_P 、 E_D 分别是溶解能、解离能、化学吸附能、捕获能、析出能、扩散激活能

图1 氚在金属中的渗透能级示意图^[6]

Fig. 1 Schematic diagram of energy levels of tritium permeability in metal^[6]

在聚变堆等离子体燃烧过程中, 氚和氚还会通过一种叫做等离子体驱动渗透(PDP)的方式穿过聚变堆第一壁, 植入、共沉积、扩散和滞留在面向等离子体材料(PFM)中^[8]。PDP的三种模式示于图2: (1)上游和下游表面的扩散限制氚释放(称为DD模式); (2)上游表面的再结合限制氚释放和下游表面的扩散限制氚释放(称为RD模式); (3)两个表面的再结合限制氚释放(称为RR模式)。

基于以上理论, 国内外开展了大量不锈钢氚渗透行为机理研究。胡勇^[9]建立了表面限制-双层材料扩散模型, 分析了不同氚压、阻氚涂层扩散系数及厚度条件下的氚渗透速率及变化规律。李映婵等^[10]研究了S22合金钢在400~600℃下的氚扩散渗透行为, 得到了氚在S22合金钢中的渗透率和扩散系数。程贵钧等^[11]的研究表明氚在贮存容器材料内表面吸附后, 一部分会向晶格扩散并滞留下来, 另一部分则透过材料向外环境渗透。周海山等^[8]通过实验研究了表面氧化物对F82H钢中等离子体驱动氢渗透的影响, 认为当表面氧化层较厚时, 氧化层起到类似表面第二层的作用, 使得稳态渗透通量降低, 随后也分别对氚在表面裸露的和表面涂覆钨层的F82H钢中



K_r , 面向等离子体的再结合系数; K_l , 氚在涂层表面的再结合系数; d , 等离子体穿透厚度, nm; L , 涂层厚度, nm; J_+ , 穿透涂层的渗透量; J_0 , 注入量; J_+ , 透射量; c_0 , 上游氚初始浓度;

c_p , 稳态氚浓度; c_1 , 表面氚浓度; X , X 方向

图2 三种稳态PDP模式^[8]

Fig. 2 Three modes of steady-state PDPs^[8]

的PDP行为进行了模拟, 分析面向等离子体面和非面向等离子体面的表面条件对氚PDP的影响。王露等^[12]开展了He离子辐照损伤对RAFM钢氚等离子体驱动渗透作用的实验研究, 定量分析低能He离子辐照所产生的表面纳米结构和He泡对氚等离子体驱动渗透量的影响。刘皓东等^[13]基于GDP装置、电子回旋共振(ECR)直线等离子体装置对CLF-1钢和马氏体P91钢进行渗透实验研究, 获得氚在钢中的渗透速率和有效扩散系数, 通过PDP实验获得氚在钢表面再结合系数, TDS实验研究了氚解吸附行为。F82H钢经1 keV的D+0.5%(原子比)He混合离子辐照后, 其内部的D滞留量比单一D等离子体辐照导致的滞留量低。先进行He预辐照对后续的D滞留也会有影响, Eurofer钢经过40 eV的He等离子体预辐照后再暴露于D₂, 预辐照样滞留量比未辐照样低^[14]。不过, He辐照对D滞留量究竟是增加还是降低效应, 这与He离子的能量有紧密关系, 与40 eV He辐照实验的结果相反, 3.5 MeV的He离子预辐照则会增大RAFM钢体内的D滞留量^[15]。由此可见, 目前研究主要围绕不锈钢的氚渗透参数及相关因素的影响程度开展, 但还未形成系统的理论体系。

2 氚渗透行为模拟研究

目前氚渗透行为模拟研究的主流方法包括经验公式求解、系统动力学模拟、计算流体力学(CFD)模拟、第一性原理计算,可以从多种尺度模拟分析不锈钢氚渗透的影响因素。

2.1 经验公式求解

经验公式求解方法主要是基于氚输运行为及机理的理论和经验公式,结合实验测得的氢同位素扩散系数、溶解度以及表面吸附浓度为边界条件,分析氚的渗透过程和分布状态。

氚在不锈钢表面的吸附是氚渗透的第一步,在范德华力作用下,氢同位素分子主要以物理吸附在固体表面,其等温方程如式(1)^[16]。

$$\theta = \frac{p}{p + p(T)} \quad (1)$$

其中: θ 为不锈钢表面氢同位素分子覆盖度, p 为氚分压, $p(T)$ 与温度相关,描述吸附气体与固体表面的相互作用关系。而发生化学吸附会更困难,化学吸附在材料表面所需要的能量远远高于物理吸附,化学吸附满足朗缪尔吸附等温方程。

理想情况下,氢同位素在不锈钢中的溶解度遵循 Siverts 定律(式(2))。

$$C = K_s \sqrt{p} \quad (2)$$

其中: C 为固相中的氢同位素浓度, K_s 为溶解系数,符合 Arrhenius 公式。

不锈钢内部的氚会由于浓度梯度、温度梯度的存在而发生扩散,这种扩散行为遵循 Fick 定律(式(3)和(4)^[17])。

$$J = -D(\nabla C) \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla(D\nabla C) \quad (4)$$

其中: J 为渗透量, D 为扩散系数。

当不锈钢体渗透是扩散限制步骤时,稳态渗透量满足 Fick 第一定律(式(5))。

$$J = \frac{DK_s}{l} (\sqrt{p_{in}} - \sqrt{p_{out}}) \quad (5)$$

其中: p_{in} 、 p_{out} 为不锈钢渗透面内外压力, l 为不锈钢厚度。

两个氚原子在不锈钢表面复合或再结合形成 T_2 分子脱离表面的过程由式(6)表示。

$$J = K_r C^2 \quad (6)$$

其中: K_r 为再结合系数。已有多种氚表面复合模

型如 Baskes 模型、Pick 模型、Richards 模型用来估算再结合系数 K_r ,但这给氚表面复合评估带来了不确定性。

根据分子动力学,当氚脱附速率大于吸附时,氚分子才能从不锈钢表面脱离。氚从不锈钢表面脱附的速率由式(7)表示^[7]。

$$-n \frac{d\theta}{dt} = k_d n^2 \theta^2 - k_a p (1 - \theta)^2 \quad (7)$$

其中: n 为原子面密度; k_d 、 k_a 分别为脱附、吸附速率。

如果体渗透不是由扩散步骤限制,氚渗透速率就会受制于不锈钢表面的吸附与解离速率。达到平衡之前 t 时刻的氚渗透量(J_t)由式(8)表示^[18]。

$$J_t = \frac{C_0 D}{d} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-D \left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 t} \right] \quad (8)$$

式中: d 为厚度; C_0 为初始氚浓度; t 为时间。

氚在不锈钢中的渗透速率、扩散系数等参数存在着同位素效应,根据经典理论,氢同位素原子跃迁频率与原子质量的平方根成反比,并且扩散激活能与原子(H、D、T)质量无关,满足式(9)和(10)。

$$\Phi_H : \Phi_D : \Phi_T = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

$$D_H : D_D : D_T = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (10)$$

其中, Φ 为氢同位素渗透速率。在高温区的实验结果多数符合经典理论的计算,但在低温下会出现一些反常情况,氚的扩散系数最大,而氢的扩散激活能最低,这可能是不同温度下主要作用的相干隧道扩散、非相干隧道扩散机制导致的。

基于经验公式求解方法,国内外开展了大量不锈钢氢同位素渗透行为模拟与实验对照研究。中国工程物理研究院王博等^[19]利用气相渗透方法研究了在 10^5 Pa 分压和 623~873 K 下通过 CLAM 和 CLF-1 钢的氚渗透参数。范东军等^[20]采用同样方法开展了氘、氚在 RAFM 钢中的扩散渗透实验研究,氚丰度为 36.5%,并利用同位素效应比值关系确定了氚的扩散系数和溶解度常数。陆光达等^[21]对 RAFM 钢进行了气体驱动的氚渗透实验,得到 573~873 K 温度范围内的氚渗透参数,还进行了氘氚气体混合物的渗透实验,确认了渗透同位素效应,并探索了 RAFM 钢中溶解氚的真空热释放去除。刘凌博等^[22]开展了中国 RAFM 钢中滞留氚的热脱附行为研究,氢陷阱如

晶界和位错对氘解吸存在一定影响, CLF-1 钢晶粒尺寸小, 氘原子的扩散路径增多。荷兰核研究与咨询集团公司(NRG)的 Fedorov 等^[23] 在高通量反应堆(HFR)的 EXOTIC 和 LIBRETTO 辐照装置上开展了 Eurofer 钢的中子辐照氘渗透研究, 利用 Carslaw-Jaeger 模型计算了钢中氘浓度, 分析了辐照温度和吹扫气体中的氢气浓度对氘渗透的影响。中国科学院等离子体物理研究所徐玉平等^[6] 利用 GDP 设备与 TDS 谱仪, 获得了 CLF-1 钢在服役温度下的氢同位素渗透滞留参数。结合高能重离子辐照装置、直线等离子体源装置以及多种

微观结构、成分表征手段, 研究了包括高能重离子辐照、阻氘涂层、等离子体暴露在内的服役环境因素对 CLF-1 钢氢同位素输运的影响。各种不锈钢的氢同位素渗透参数对比列入表 1^[6,24-28]。由表 1 可知, RAFM 钢的渗透常数基本为同一数量级。由于晶体结构和合金元素的不同, RAFM 钢的渗透常数低于 SS316 不锈钢。经验公式求解方法能在一定程度上符合氘渗透实验结果, 但是其主要基于理想模型, 不能完全描述实际复杂的氘渗透行为。尽管如此, 该法常应用于离散的氘渗透实验结果和数据分析。

表 1 各种不锈钢的氢同位素渗透参数对比^[6,24-28]

Table 1 Comparison of hydrogen isotope permeation parameters among various stainless steels^[6,24-28]

不锈钢类型	温度/°C	氢同位素	$\Phi_0 /$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1/2}\cdot\text{s}^{-1}$)	$E_\Phi /$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$D_0 /$ ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	$E_D /$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Eurofer	350~550	H ₂	3.31×10^{-10}	33.8		
Eurofer	103~451	H ₂	1.03×10^{-8}	37.4	4.57×10^{-7}	22.3
Eurofer	350~550	D ₂	6.57×10^{-11}	25.7		
Eurofer	150~450	D ₂	1.53×10^{-8}	38.3	1.5×10^{-7}	14.5
Eurofer	350~550	T ₂			4.57×10^{-7}	22.3
ODS-Eurofer	147~504	H ₂	1.22×10^{-8}	34.6	1.33×10^{-6}	30.4
SS316	350~550	H ₂	7.09×10^{-7}	66.1		
SS316	250~600	H ₂	1.12×10^{-7}	63.1	7.66×10^{-8}	42.5
SS316	350~550	D ₂	4.19×10^{-7}	65.0		
SS316L	350~400	T ₂			5.9×10^{-7}	51.9
F82H	300~450	H ₂	5.4×10^{-8}	39.9	1.8×10^{-7}	14.1
F82H	217~727	D ₂	4.4×10^{-8}	41.6	3.9×10^{-8}	8.0
F82H	217~727	T ₂	3.4×10^{-8}	41.0	3.3×10^{-8}	7.8
CLAM	300~550	H ₂	3.11×10^{-8}	38.7	1.19×10^{-7}	16.4
CLAM	350~600	D ₂	5.4×10^{-8}	46.8	3.81×10^{-7}	24.0
CLF	350~550	D ₂	1.76×10^{-8}	43.9	1.02×10^{-7}	16.9
SS304	227~927	H ₂	6.25×10^{-7}	65.4	8.25×10^{-7}	49.7
SS304L	>100	T ₂			2.7×10^{-7}	12.9
α -Fe	300~600	H ₂	1.05×10^{-7}	33.5	6.2×10^{-8}	10.5
Batman	100~470	D ₂	3.76×10^{-8}	39.9	1.9×10^{-7}	15.2
MANET	100~470	D ₂	4.2×10^{-8}	42.4	1.01×10^{-7}	13.2
OPTIFER-IVb	150~619	T ₂	1.127×10^{-8}	39.9	4.17×10^{-8}	12.0

注: Φ_0 为渗透常数; E_Φ 为渗透激活能; D_0 为扩散指前因子; E_D 为扩散激活能; OPTIFER-IVb 是一种 CrWVTa 马氏体钢

2.2 系统动力学模拟

系统动力学(SD)模拟的基本原理是根据系统内部、行为和因果关系的反馈特点建立计算模型, 在不同的假设条件下预测系统的动态行为, 氘渗

透模拟方面主要使用经典的零维系综平均模型和一维离散差分模型。目前主流的模拟氘渗透系统动力学程序有 TMAP、EcosimPro^[29]、FUS-TPC 等^[30]。

氘子系统 i 或 j 的平均滞留时间模型或氘平

衡模型如式(11)^[31]。

$$\frac{dI_i}{dt} = \sum_{j \neq i} \left(\frac{I_j}{\tau_j} \right) - (1 + \varepsilon_i) \frac{I_i}{\tau_i} - \lambda I_i + S_i \quad (11)$$

其中: I 为子系统氚滞留量; t , 运行时间; τ 为平均滞留时间; ε 为氚非放射性损失率, 如渗透、泄漏等; λ 为氚衰变率; S 为氚源项。

当考虑到氚原子被不锈钢中的缺陷或杂质捕获, 一维氚渗透方程如式(12)—(14)^[32]。

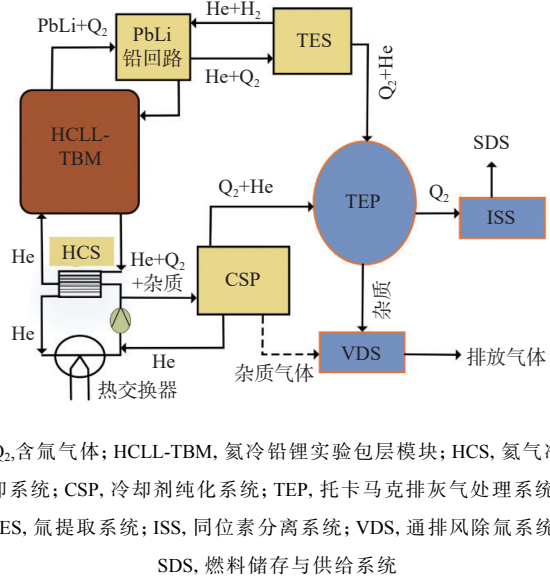
$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial C_t(x,t)}{\partial t} + G(x,t) \quad (12)$$

$$\frac{\partial C_t(x,t)}{\partial t} = D \frac{C(x,t)C_t^e(x,t)}{\delta^2} - C_t(x,t)v_0 e^{-\frac{U_t}{kT}} \quad (13)$$

$$C_t^e(x,t) = C_t^0(x) - C_t(x,t) \quad (14)$$

其中: x , x 方向; t , 时间; $C(x,t)$ 与 $C_t(x,t)$ 分别为间隙位与被捕获的氚原子的浓度; $G(x,t)$ 为等离子注入项; C_t^0 与 C_t^e 分别为不锈钢中本征缺陷(0)的总浓度以及未被氚填满(e)的缺陷浓度; δ 为捕获位点的平均距离; v_0 为氢原子跳跃频率; k 为玻尔兹曼常数; U_t 为氚脱离捕获所需能量。

对于多系统和多流程涉氚体系, 系统动力学模拟有着计算速率快、能开展部件级物理描述的优势, 国内外借此开展了大量涉氚系统氚输运分析研究。冉光明等^[33]开展了中国聚变工程实验堆(CFETR)氚自持分析评估与验证策略研究, 并评估了真空室第一壁和偏滤器不锈钢材料向冷却剂的氚渗透。但其真空室壁氚渗透速率是按照 DEMO 真空室壁 3.4 g/d 的氚渗透速率进行反推得到, 该参数具有很大的不确定性。王俊等^[34]采用平均停留时间方法, 建立燃料循环子系统的氚转移模型用来描述氚在各子系统之间的输运、渗透滞留等过程。张兵等^[35]使用 MATLAB 软件开展了对 CFETR 水冷陶瓷增殖剂包层氚输运的分析, 结果表明, 通过包层冷却板(CP)的氚渗透量高达 9.06 g/a, 蒸汽发生器(SG)的氚渗透量为 20 mg/a。魏世平等^[36]利用系统动力学方法对固态增殖剂包层系统(HCCB-TBS)开展了氚输运分析, 获得了窗口室(Port Cell)内氚提取系统和氦气冷却系统回路不锈钢结构材料氚日渗透量数据, 研究表明系统动力学模型能够实时地跟踪源项的快速变化。欧洲核聚变能源机构(F4E)的 Ricapito 等^[24]利用 EcosimPro 软件开展了国际热核聚变实验堆(ITER)HCLL-TBS 氚输运分析, 其模型示于图 3, 可以对氚在不同部件和材料中的稳



Q₂, 含氚气体; HCLL-TBM, 氦冷铅锂实验包层模块; HCS, 氦气冷却系统; CSP, 冷却剂纯化系统; TEP, 托卡马克排灰气处理系统; TES, 氚提取系统; ISS, 同位素分离系统; VDS, 通排风除氚系统; SDS, 燃料储存与供给系统

图 3 HCLL-TBS 氚输运分析 EcosimPro 模型图^[24]

Fig. 3 EcosimPro schematic diagram of the HCLL-TBS system^[24]

态、动态氚渗透参数进行研究。王露等^[12]采用 TMAP 7 程序来模拟氚在 RAFM 钢中的渗透行为, 发现氚稳态渗透量随着 He 离子辐照剂量的增大逐渐降低, 但 He 泡对氚捕获而导致的氚原子扩散速率的减缓对整体样品的氚的稳态渗透量并没有显著影响。但是, 以上研究工作在氚输运和渗透分析中提供的基准输入参数, 如平均滞留时间、非放射性损失比、氚渗透速率、氚回收率等, 存在显著差异, 这导致模拟结果的不一致性。由于系统动力学方法可以同时分析数十到上百个子系统, 计算速率较快, 仍常应用于多部件或多子系统连接体系的氚输运分析。

2.3 计算流体力学 (CFD) 模拟

CFD 模拟氚渗透主要利用菲克第一定律和第二定律构建控制方程, 三维氚增殖包层中的氚输运方程组如式(15)—(17)^[37], 结合氚渗透实验测得的氚扩散系数、氚溶解度和表面吸附氚浓度等边界条件, 计算氚在包层中的氚浓度分布。目前主流的模拟氚渗透 CFD 程序有 ANSYS/Fluent、ANSYS CFX、COMSOL 等。

$$\frac{\partial C_{QG}}{\partial t} + V \cdot \nabla C_{QG} = D_{QG} \nabla \cdot \nabla C_{QG} + R \quad (15)$$

$$\frac{\partial C_{QS}}{\partial t} = D_{QS} \nabla \cdot \nabla C_{QS} \quad (16)$$

$$\alpha \frac{\partial C_{Qf}}{\partial t} = 2k_a^{Q_2} P_{Q_2} - 2k_d^{Q_2} C_{Qf}^2 - 2k_d^{HT} C_{Hf} C_{Tr} + D_{QS} \nabla C_{QS} \cdot \bar{n} \quad (17)$$

其中: C_{QG} 、 C_{QS} 、 C_{Qf} 分别为吹洗气体(G)、不锈钢中(S)、不锈钢材料表面(f)含Q气体原子浓度; V 是气体流速; R 是增殖包层中的氦产率,通常用中子输运程序计算; α 与材料晶格常数相关; \bar{n} 为法向向量。

为了更细致地描述宏观氦渗透行为,国内外基于三维CFD模拟开展了大量氦输运模拟研究工作。王俊等^[38]利用COMSOL程序开展了中国HCCB-TBM氦增殖包层结构材料三维多物理场耦合氦渗透模拟分析,分析结果表明:球床吹扫气中含氢有助于抑制氦渗透损失,当吹洗气体含氢浓度为 $4.66 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$ 时,产生约13.2倍的氦渗透阻止效应。国际热核聚变实验堆项目欧洲核聚变能源机构(ITER-F4E)的Candido等^[39]利用COMSOL程序开展了脉冲等离子体运行下EU-DEMO反应堆WCLL外包层氦输运研究,结果示于图4。氦分压在0.15~0.4 Pa时,氦渗透采用Aiello关系和在HQ-II装置上测量的Sieverts常数进行计算,而70~180 Pa时采用Reiter关系。另外,Candido等^[40]利用COMSOL程序研究了HQ-II渗透装置中的氢同位素输运行为和分布。Pasler等^[41]利用OpenFOAM开发了三维部件级氢输运模型,并对DEMO HCPB包层开展了氦输运分析。Smolentsev^[42]开展了双冷铅锂包层(DCLL)液态金属中氦输运模拟,并指出耦合磁流体动力学(MHD)计算会非常耗时,对模拟计算工具提出更高的要求:具备多物理仿真的能力,能够处理逼真的三维几何和多材料系统,能够达到非常高的模拟运行参数,必须通过大量的可信实验和软

件对比验证,高计算效率和准确性等。

2.4 第一性原理计算

基于量子力学理论,第一性原理计算主要通过求解体系中粒子的薛定谔方程,从而得到粒子的波函数和对应的能量本征值,分析粒子体系的力光声学等物理性质。第一性原理计算氦渗透模拟通常采用体系的原子化学势和过渡态搜索相结合的方案,研究不锈钢表面氢同位素的吸附、植入和扩散、在体相中存在形式和位置以及渗透等行为的微观过程,计算氢同位素扩散路径与扩散能垒,研究不锈钢中的晶体结构、应变、空位、位错、界面和缺陷等氢同位素原子捕获陷阱对氢同位素的溶解度、扩散、渗透率的影响。

Zhou等^[43]利用第一性原理计算了多组分2.25Cr1Mo铁素体钢中氢同位素的电子结构及有效扩散系数。何洋等^[44]利用第一性原理研究了氢原子在奥氏体钢 α -Fe、 γ -Fe和 ε -Fe三种不同晶格中的扩散路径,并根据Arrhenius公式计算了氢原子在三种晶格结构中的扩散系数。Emelyanova等^[45]利用第一性原理计算发现氢原子能够被捕获在 Y_2O_3 晶粒和ODS-Eurofer钢界面处,从而产生OH—基团并导致了氢滞留量的增加。李守英等^[46]利用第一性原理开展了临氢管线X80钢氢吸附扩散机理及限制研究,研究了氢原子在 α -Fe的溶解、Fe(110)表面吸附以及扩散进入 α -Fe内部的过程,分析了表面应力与空位缺陷对氢吸附与扩散的影响。张凤春^[47]利用第一性原理研究了氢原子在 α -Fe、 γ -Fe体相内部和界面处的扩散过程,研究发现在 α -Fe体相内部氢原子扩散能垒较低,更容易扩散聚集,使得其氢脆性更敏感。Chohan等^[48]利用第一性原理计算了氢原子在不锈钢中的扩散势能,并分析了其从表面的优先吸附位点,逐层进入 γ -Fe体相内的扩散路径(图5)。但是,第一性原理计算的模拟尺寸极小($10^{-3} \sim 10 \text{ nm}$),受到模型尺寸和计算性能的严重限制,通常应用于超晶胞尺度的氢同位素原子渗透过程研究,而分析宏观辐射损伤、位错现象对氦渗透的影响比较困难。

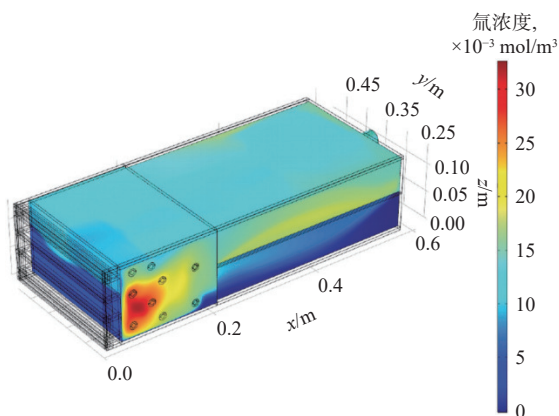
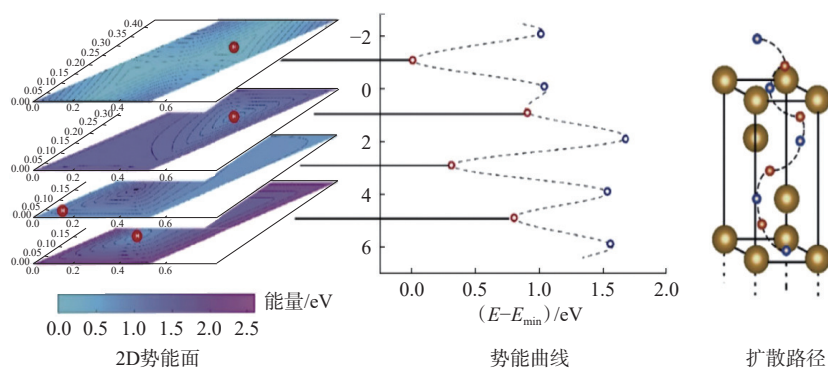


图4 WCLL外包层氦浓度分布^[39]
Fig. 4 Tritium concentration in WCLL outboard breeding blanket^[39]

3 讨论与展望

当前,国内外虽然有大量关于氢、氦在不锈钢中渗透的研究,但是直接用氦的实验研究较少,从而导致相应氦数据库的缺失。多数氦渗透

图5 不锈钢晶格氢扩散势能与路径^[48]Fig. 5 Hydrogen diffusion potential and path in stainless steel lattice^[48]

参数是根据氢、氦数据用同位素效应进行推算得来,但是这只能在不锈钢纯体扩散理想情况下才能严格成立,并且氦渗透还需要考虑辐照效应、衰变效应和量子效应的影响。氦在不同牌号的 RAFM 钢中扩散系数差异较大^[19, 49],即使对于相同的不锈钢材料,在相同的温度范围、采用相同的实验方法,所得的渗透速率、扩散系数、溶解度数据仍存在较大差异(高达 $\pm 30\%$)。当考虑聚变堆运行条件,氦以 PDP 方式渗透至不锈钢内部,等离子体会导致大量的氢同位素捕获陷阱,而高温真空退火时氦又能较快释放出来,这严重影响实验获得的氦渗透参数,其差异会更大。

不锈钢在聚变堆中面临复杂严苛的运行环境,除了氦、氘等离子体外,高能高通量聚变中子引发的辐照损伤也会影响不锈钢表面形貌和氦渗透滞留量。目前,国内外只有少量有关聚变中子辐照对氦输运行为影响的模拟和实验研究。Eurofer 钢样品在高能量堆获得几个 dpa 中子辐照损伤后,其氦渗透实验获得的氦扩散系数比未辐照钢低十倍^[23]。日本原子能研究开发机构(JAEA)和氢同位素研究中心(HRC)对聚变包层面向等离子体材料在中子辐射效应下的氦渗透、捕获、滞留和解吸附行为^[50],对等离子体暴露下 SS316L 不锈钢的氦滞留行为进行了实验研究^[51],研究表明,在 323 K 和 0.025 dpa 的中子辐照下,已经形成了相当程度的氢同位素捕获势阱,氦的滞留随中子通量的增加而增加,随中子辐照温度和等离子体暴露温度的增加而减少。Dolan 等^[52]在研究反应堆(MITR)上中子辐照熔融 FLiBe 靶,并利用 CFD、STAR-CCM+程序进行多物理场仿真研究氦输运机制。研究初步表明,氦运输、CFD 与多介质辐射传热多物理耦合是一个有用的工具,

可用来预测氦在复杂的流动和热条件的输运行为。

最近,亦有对经典氦渗透模型提出挑战的声音。Bidica 等^[53-54]开展了多组分氢同位素渗透通过金属非稳态模型的实验分析,发现表面限制模型(SLR)与以前一些稳态模型的不同结果,吹扫气加氢不能降低氦渗透损失,较重同位素的渗透量不会因为较轻同位素的存在而减少,相反渗透量增加了,实验与理论模型假设的一些偏差(如表面限制模型、恒分压或渗透侧真空)可能会影响理论预测或导致实验数据的误解。

现有氦渗透模拟方法各有其优缺点,经验公式求解方法以实验数据为支撑,具有一定的准确性,当然该方法不可能完全精确地表达全部氦渗透物理过程。系统动力学模拟具有很强的可扩展性和可复用性,在处理低维复杂的氦渗透问题时显得尤为重要。然而缺乏复杂环境的衡量标准,没有考虑系统外界因素的影响。CFD 模型尺寸为 $10\ \mu\text{m}\sim 10\ \text{m}$ 量级,可以分析相、组织、应力变化对氢扩散、氢分布的影响,但是准确程度受到输入实验参数精度以及模型准确性的影响。第一性原理计算主要用于研究尺寸较小超晶胞的氢原子扩散过程,计算精度不受实验参数的影响,而且可以分析原子之间相互作用的细节。但是能模拟的材料体系规模往往有限,不能分析材料的组织、位错以及晶界对于氢扩散的影响。另外,算法复杂度较高,计算耗时也很长。

显然,单一氦渗透模拟手段只能实现该尺度下现象级分析,分析结果存在着很大不确定性。氦渗透行为模拟程序的未来发展趋势将逐渐从单一现象代码到集成多物理场工具转变,实现现有模拟方法的有机结合架构(图6),并通过多尺度多物理耦合实现完全集成的精确模拟。

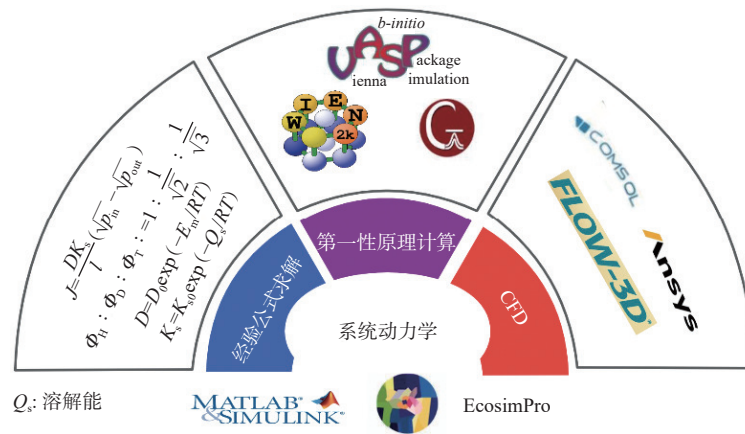


图6 现有氚渗透模拟方法的有机结合架构

Fig. 6 Organic combination architecture of existing tritium permeation simulation methods

李茹烟等^[55]将零维控制体积与一维固体间通过对流换热及表面溶解与再结合模型形成双向耦合,基于动态氚分析程序 TriSim-Dynamic 对中国聚变工程实验堆(CFETR)氦冷固态包层及其辅助系统氚动态输运进行分析模拟,得到了氚通过包层结构材料和辅助系统管壁向真空室、水冷系统及建筑的渗透通量动态变化。王海霞等^[56]提出了一种基于 Matlab/Simulink 实现零维到三维不同维度氚输运模型耦合计算的方法。

4 总结

迄今为止,虽然对不锈钢氚渗透行为进行了各种模拟和实验研究工作,但仍存在很多未解决的问题甚至争议,需进一步开展在聚变中子条件下不锈钢氚渗透行为研究,阐释辐照缺陷、位错、晶界、相间、金属元素等因素对氚表面吸附、氚扩散、氚滞留、氚脱附行为的影响机理。另外,氚渗透模拟方法需要将经验公式求解、系统动力学、计算流体力学、第一性原理计算等多尺度模拟有机结合。

参考文献:

[1] Nie B, Ran G, Zeng Q, et al. Insights into fuel start-up and self-sufficiency for fusion energy: the case of CFETR[J]. *Energy Sci Eng*, 2019, 7(2): 457-468.

[2] Lu H, Zhang C, Xu J, et al. Effects of N addition and annealing treatment on microstructures and mechanical properties of ODS steels[J]. *J Nucl Mater*, 2019, 527: 151796.

[3] 陆光达,向鑫,包锦春,等.氚在 RAFM 钢中的渗透[J].核动力工程,2019,40(1):65-68.

[4] 武光宗,王毛球,王春芳,等.回火马氏体钢中氢的扩散行为及其氢脆敏感性[J].材料热处理学报,2012,33(1):136-140.

[5] 熊礼丽,张东,但贵萍,等.常温下氚在 316L 不锈钢表面层深度分布的初步研究[J].广州化工,2010,38(2):112-114.

[6] Xu Y, Wu Z S, Luo L M, et al. Transport parameters and permeation behavior of hydrogen isotopes in the first wall materials of future fusion reactors[J]. *Fusion Eng Des*, 2020, 155: 111563.

[7] 王佩璇,宋家树.材料中的氢及氚渗透[M].北京:国防工业出版社,2002.

[8] Zhou H, Hirooka Y, Zushi H, et al. Effects of surface conditions on the plasma-driven permeation behavior through a ferritic steel alloy observed in VEHICLE-1 and QUEST[J]. *J Nucl Mater*, 2015, 463: 1066-1070.

[9] 胡勇.氚渗透的表面限制-双层材料扩散模型分析[C].中国核学会,中国核科学技术进展报告,中国原子能科学研究院,2013:7.

[10] 李映婵,夏体锐,朱欣欣.S22 合金钢的氚扩散渗透行为[J].原子能科学技术,2017,51(10):1853-1858.

[11] 程贵钧,彭述明,龙兴贵,等.氚在真空贮存容器材料中的吸附和渗透行为[J].同位素,2010,23(3):129-133.

[12] Wang L, Zhou H S, Liu H D, et al. The effect of He-induced surface microstructure on D plasma-driven permeation through RAFM steel[J]. *Nucl Fusion*, 2022, 62(8): 086006.

[13] Liu H D, Zhou H S, Xu Y P, et al. Deuterium plasma driven permeation behavior in a Chinese reduced activation martensitic/ferritic steel CLF-1[J]. *J Nucl Mater*, 2019, 514: 109-113.

[14] Martynova Y, Möller S, Rasiński M, et al. Deuterium retention in RAFM steels after high fluence plasma exposure[J]. *Nucl Mater Energy*, 2017, 12: 648-654.

[15] Xu Y P, Lu T, Li X C, et al. Influence of He ions

- irradiation on the deuterium permeation and retention behavior in the CLF-1 steel[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect B Beam Interact Mater At*, 2016, 388: 5-8.
- [16] 莫丽玢. 氢在二氧化钛中的行为研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2015.
- [17] Shewmon P G. Diffusion in solids[M]. 2nd ed. Switzerland: Springer, 2016.
- [18] Nakamura H, Isobe K, Nakamichi M, et al. Evaluation of deuterium permeation reduction factor of various coatings deposited on ferritic/martensitic steels for development of tritium permeation barrier[J]. *Fusion Eng Des*, 2010, 85(7-9): 1531-1536.
- [19] Wang B, Liu L, Xiang X, et al. Diffusive transport parameters of deuterium through China reduced activation ferritic-martensitic steels[J]. *J Nucl Mater*, 2016, 470: 30-33.
- [20] 范东军, 陆光达, 张桂凯, 等. 氘、氚在 RAFM 钢中的扩散渗透研究[J]. *金属学报*, 2018, 54(4): 519-526.
- [21] 陆光达, 向鑫, 张桂凯, 等. CLAM 钢中氘的渗透与去除[J]. *原子能科学技术*, 2018, 52(8): 1474-1480.
- [22] 刘凌博, 窦天军, 王博, 等. 中国 RAFM 钢中滞留氘的热脱附行为研究[J]. *材料导报*, 2016, 30(14): 10-14.
- [23] Fedorov A V, van Til S, Magielsen A J, et al. Tritium permeation in EUROFER in EXOTIC and LIBRETTO irradiation experiments[J]. *Fusion Eng Des*, 2013, 88(11): 2918-2921.
- [24] Ricapito I, Aiello A, Bükki-Deme A, et al. Tritium technologies and transport modelling: main outcomes from the European TBM project[J]. *Fusion Eng Des*, 2018, 136: 128-134.
- [25] Urrestizala M, Azkurreta J, Alegría N, et al. Experimental study of the isotope effect of the permeability in structural steels for fusion reactors: Eurofer and SS316[J]. *Nucl Mater Energy*, 2024, 38: 101579.
- [26] Esteban G A, Perujo A, Douglas K, et al. Tritium diffusive transport parameters and trapping effects in the reduced activating martensitic steel OPTIFER-IVb[J]. *J Nucl Mater*, 2000, 281(1): 34-41.
- [27] Louthan M R Jr, Donovan J A, Caskey G R. Tritium absorption in type 304L stainless steel[J]. *Nucl Technol*, 1975, 26(2): 192-200.
- [28] Martínez P, Moral N, Magielsen L, et al. LIBRETTO-4: understanding and modeling tritium transport under irradiation[J]. *Fusion Eng Des*, 2011, 86(9-11): 2374-2377.
- [29] Carella E, Moreno C, Ugorri F R, et al. Tritium modelling in HCPB breeder blanket at a system level[J]. *Fusion Eng Des*, 2017, 124: 687-691.
- [30] Franza F, Boccaccini L V, Ciampichetti A, et al. Tritium transport analysis in HCPB DEMO blanket with the FUS-TPC code[J]. *Fusion Eng Des*, 2013, 88(9-10): 2444-2447.
- [31] Abdou M, Riva M, Ying A, et al. Physics and technology considerations for the deuterium-tritium fuel cycle and conditions for tritium fuel self sufficiency[J]. *Nucl Fusion*, 2021, 61(1): 013001.
- [32] Wilson K L, Baskes M I. Deuterium trapping in irradiated 316 stainless steel[J]. *J Nucl Mater*, 1978, 76: 291-297.
- [33] 冉光明, 肖成建, 王和义, 等. CFETR 氘自持分析评估与验证策略[J]. *核化学与放射化学*, 2021, 43(3): 257-262.
- [34] 王俊, 王晓宇. 中国聚变工程实验堆启动氘投料量与氘平衡分析[J]. *核聚变与等离子体物理*, 2020, 40(1): 34-39.
- [35] 张兵, 赵雪丽, 马学斌, 等. 水冷陶瓷增殖剂包层氘输运分析[J]. *核聚变与等离子体物理*, 2019, 39(4): 301-308.
- [36] 魏世平, 孟孜, 王海霞, 等. 中国氦冷固态增殖剂实验包层系统氘输运初步分析[J]. *核科学与工程*, 2019, 39(2): 239-245.
- [37] 王俊, 李茹烟, 王晓宇, 等. CFETR 氦冷固态增殖剂包层多物理场氘输运分析[J]. *核聚变与等离子体物理*, 2021, 41(4): 617-622.
- [38] 王俊, 张龙, 王晓宇, 等. 中国 HCCB-TBM 氘增殖单元三维多物理场耦合氘输运模拟分析[J]. *核化学与放射化学*, 2021, 43(3): 205-211.
- [39] Candido L, Alberghi C, Arena P, et al. Tritium transport in WCLL outboard breeding blanket of EU-DEMO reactor under pulsed plasma operation[J]. *Fusion Sci Technol*, 2023, 79(8): 1197-1207.
- [40] Candido L, Alberghi C, Antonelli A, et al. HyPer-QuarCh II: a laboratory-scale device for hydrogen isotopes permeation experiments[J]. *Fusion Eng Des*, 2021, 172: 112920.
- [41] Pasler V, Arbeiter F, Klein C, et al. Development of a component-level hydrogen transport model with OpenFOAM and application to tritium transport inside a DEMO HCPB breeder[J]. *Appl Sci*, 2021, 11(8): 3481.
- [42] Smolentsev S. Modeling of transport processes in liquid-metal fusion blankets: past, present, and future[J]. *Fusion Sci Technol*, 2023, 79(3): 251-273.
- [43] Zhou Z, Wang Y, Xie F, et al. Electronic property and effective diffusion coefficient calculation model of hydrogen isotopes in multicomponent steel 2.25Cr1Mo from first-principles calculations[J]. *J Nucl Mater*, 2023, 574: 154182.
- [44] He Y, Li Y, Chen C, et al. Diffusion coefficient of hydrogen interstitial atom in α -Fe, γ -Fe and ϵ -Fe crystals by first-principle calculations[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42(44): 27438-27445.
- [45] Emelyanova O V, Ganchenkova M G, Malitskii E, et al. Investigation of microstructure changes in ODS-EUROFER

- after hydrogen loading[J]. *J Nucl Mater*, 2016, 468: 355-359.
- [46] 李守英,胡瑞松,赵卫民,等.氢在钢铁表面吸附以及扩散的研究现状[J].*表面技术*,2020,49(8):15-21.
- [47] 张凤春.双相不锈钢 H₂S 氢致开裂行为的第一性原理研究[D].成都:西南石油大学,2016.
- [48] Chohan U K, Koehler S P K, Jimenez-Melero E. Diffusion of hydrogen into and through γ -iron by density functional theory[J]. *Surf Sci*, 2018, 672: 56-61.
- [49] Urrestizala M, Azkurreta J, Alegria N, et al. Isotope effect of hydrogen and deuterium permeability and diffusivity in fusion reactor materials: a literature review[J]. *Fusion Eng Des*, 2023, 194: 113915.
- [50] Muroga T, Hatano Y, Clark D, et al. Characterization and qualification of neutron radiation effects: summary of Japan-USA Joint Projects for 40 years[J]. *J Nucl Mater*, 2022, 560: 153494.
- [51] Matsuyama M, Zushi H, Tokunaga K, et al. Effect of heating temperature on tritium retention in stainless steel type 316L[J]. *Nucl Mater Energy*, 2018, 16: 52-59.
- [52] Dolan K, Su G, Zheng G, et al. Experimental measurement and multiphysics simulation of tritium transport in neutron-irradiated flibe salt[J]. *Nucl Technol*, 2023, 209(4): 515-531.
- [53] Bidica N, Ghimis N, Monea B. Experimental results of deuterium/hydrogen co-current permeation through nickel membrane, in non-steady-state surface limited regime[J]. *Fusion Eng Des*, 2023, 194: 113718.
- [54] Bidica N, Bornea A, Sofilca N, et al. An experiment-oriented analysis of a non-steady-state model for the permeation of multicomponent hydrogen isotopes through metals[J]. *Fusion Sci Technol*, 2020, 76(3): 275-283.
- [55] 李茹烟,王晓宇,王俊,等.CFETR 氦冷固态包层及其辅助系统动态氚输运分析[J].*核化学与放射化学*,2021,43(3): 212-222.
- [56] 王海霞,魏世平,梅华平,等.一种基于 Matlab/Simulink 实现不同维度氚输运模型耦合计算的方法: 中国, CN202110155430[P].2023-08-11.