ФГУП «Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики»

Сборник докладов 16-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM'23 Junior



Саров, 2-8 июля 2023 г.

Под редакцией доктора технических наук А. А. Юхимчука

Саров 2024

УДК 564.11 ББК 24.121 В40

### Составители: Н. Ю. Туманова, Е. В. Власова, Ал. А. Юхимчук

Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'23 Junior: сборник докладов 16-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова / Под редакцией доктора технических наук А. А. Юхимчука. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2024. – 425 с., ил.

#### ISBN 978-5-9515-0578-1

Сборник содержит лекции и доклады, представленные на 16-й Международной школе молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'23 Junior».

Материалы представлены по следующим темам: кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода с твердыми телами, включая эффекты радиогенного гелия; механические свойства и структурные превращения конструкционных материалов в среде водорода; гидриды и гидридные превращения; аппаратура и методы исследования.

Рекомендовано в качестве учебного пособия для студентов технических вузов и техникумов, изучающих влияние водорода и его изотопов на свойства конструкционных материалов.

Печатается с оригинальных текстов авторов.

### УДК 564.11 ББК 24.121

Редколлегия с большой благодарностью отмечает: к.т.н. И. А. Алексеева, к.ф.-м.н. В. Н. Алимова, к.ф.-м.н. С. С. Ананьева, А. С. Аникина, профессора, д.ф.-м.н. С. А. Белькова, снс И. Е. Бойцова, профессора, д.х.н. В. Н. Вербецкого, к.ф.-м.н. В. В. Гаганова, к.ф.-м.н. А. В. Голубеву, к.ф.-м.н. А. Н. Голубкова, к.ф.-м.н. Е. А. Денисова, к.х.н. К. Б. Жогову, профессора, д.ф.-м.н. Ю. В. Заику, главного специалиста В. Г. Киселева, профессора, д.х.н. С. Н. Клямкина, снс В. А. Королёва, нс В. Ю. Королева, к.ф.-м.н. Е. К. Костикову, снс С. Р. Кузенова, профессора, д.ф.-м.н. Б. В. Кутеева, профессора, д.ф.-м.н. А. И. Лившица, профессора, д.ф.-м.н. И. Ю. Литовченко, к.х.н. С. В. Митрохина, снс И. Л. Малкова, к.ф.-м.н. Р. К. Мусяева, профессора, д.ф.-м.н. А. Писарева, д.т.н. И. Л. Растунову, к.ф.-м.н. Н. И. Родченкову, профессора, д.х.н. М. Б. Розенкевича, к.ф.-м.н. А. А. Селезенева, к.ф.-м.н. Д. И. Черкеза, профессора, д.ф.-м.н. В. М. Чернова, снс Д. В. Чулкова, д.т.н. А. А. Юхимчука, взявших на себя нелегкий труд рецензирования представленных материалов.

ISBN 978-5-9515-0578-1

#### © ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2024

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM'23 Junior

Саров, 2-8 июля 2023 г.

### Организаторы

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»

ФГУП «РОССИЙСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЯДЕРНЫЙ ЦЕНТР – ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ФИЗИКИ»

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ФИЗИКИ И МАТЕМАТИКИ (НЦФМ)

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ПИЯФ



### Сопредседатели:

Илькаев Р. И. – почетный научный руководитель РФЯЦ-ВНИИЭФ, академик РАН

Ковальчук М. В. – президент НИЦ «Курчатовский институт»

Заместитель сопредседателей: Юхимчук А. А. – д.т.н., РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

### Члены комитета:

Бисикало Д. В. – заместитель научного руководителя НЦФМ – главный ученый секретарь НЦФМ, академик РАН, Россия

Беграмбеков Л. Б. – проф., НИЯУ МИФИ, Россия Вербецкий В. Н. – проф., МГУ, Россия Денисов Е. А. – к.ф.-м.н., доцент СПбГУ, Россия Заика Ю. В. – д.ф.-м.н., «КарНЦ РАН», Россия Ковалишин А. А. – заместитель директора НИЦ «Курчатовский институт», член-корр. РАН, Россия Лифшиц А. И. – проф., СПбГУТ, Россия Магомедбеков Э. П. – к.х.н., РХТУ, Россия Нецкина О. В. – к.х.н., ИК СО РАН, Россия Писарев А. А. – проф., НИЯУ МИФИ Постников А. Ю. – к.т.н., РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия Тажибаева И. Л. – проф., ИАЭ НЯЦ РК, Казахстан Хапов А. С. – к.т.н., ВНИИА им. Н. Л. Духова, Россия

### Секретарь:

Тихонов Василий Валерьевич – к.т.н., РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия, Тел.: 8 (83130) 2-45-99, e-mail: <u>arkad@triton.vniief.ru</u>

### Исполнительный комитет

Председатель:

Москалев О. А. (РФЯЦ-ВНИИЭФ)

Заместитель председателя: Максимкин И. П. (РФЯЦ-ВНИИЭФ)

### Члены комитета:

Бучирин А. В. (РФЯЦ-ВНИИЭФ) Васильев А. В. (АНО «ДНЦФМ») Воронцова О. С. (РФЯЦ-ВНИИЭФ) Гевлич А. Н. (РФЯЦ-ВНИИЭФ) Пешехонова О. Ф. (РФЯЦ-ВНИИЭФ) Миронов В. Е. (РФЯЦ-ВНИИЭФ) Постников А. Ю. (РФЯЦ-ВНИИЭФ) Сенягина М. Н. (РФЯЦ-ВНИИЭФ) Тарасов С. В. (РФЯЦ-ВНИИЭФ) Тивикова О. А. (РФЯЦ-ВНИИЭФ) Чувиковский А. В. (РФЯЦ-ВНИИЭФ) Юхимчук А. А. (РФЯЦ-ВНИИЭФ)

### Секретарь:

Феоктистова Ирина Сергеевна (РФЯЦ-ВНИИЭФ) Тел.: 8 (83130) 2-46-05, e-mail: <u>arkad@triton.vniief.ru</u>

### Предисловие

В 2023 году, со 2 по 8 июля, в г. Сарове Нижегородской обл. была проведена 16-я Международная школа по тематике «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'23 Junior».

Решение об организации и проведении Международных школ по тематике «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» было принято в 2004 году в г. Сарове в ходе Второго международного семинара с одноименным названием. Первые Международные школы IHISM Junior были проведены в 2005 и 2006 годах на базе учебного центра «Урозеро» Карельского государственного университета под г. Петрозаводском (председатель локального организационного комитета – профессор Ю. В. Заика) и стали очень популярны в среде молодых ученых, занимающихся водородной тематикой. С 2008 года Школа носит имя великого ученого и организатора, профессора Санкт-Петербургского государственного университета А. А. Курдюмова, стоявшего у истоков ее организации. Фиксированного места проведения Школы не существует: ее организаторами сразу же был выбран передвижной стиль проведения Школы. За это время Школа проводилась: в г. Петрозаводске (2005, 2006 и 2016 гг.), Санкт-Петербурге (2007 г.), на теплоходе «Георгий Жуков» (2008 и 2012 г.), в г. Сарове (2009, 2014 и 2019 гг.), Воронеже (2010 г.), Звенигороде (2011 г.), Москве (2015 г.), Протвино (2017 г.), Гатчине (2021 г) и Окуловке (2022 г.).

В работе Школы приняло участие более 120 специалистов из 23 организаций Москвы, Нижнего Новгорода, Санкт-Петербурга, Екатеринбурга, Томска, Петрозаводска, Гатчины и Сарова. На Школе было представлено 19 общеобразовательных и специальных лекций, 6 докладов ведущих специалистов, а также 26 докладов молодых ученых и специалистов по широкому кругу вопросов, связанных с тематикой Школы. Часть этих материалов публикуется в настоящем сборнике.

В рамках работы Школы доклады молодых ученых и специалистов оценивало строгое жюри, состоящее из профессоров ведущих вузов и ведущих ученых по тематике конференции и Школы. Грамотами за лучшие доклады на секции награждены: Ерискин А. А. (ФИАН) и Кузенов С. Р. (СПбГУТ) – секция «Кинетика и термодинамика взаимодействия водорода с твердыми телами, включая эффекты радиогенного гелия»; Анжигатова Е. Д. (ТПУ), Веселова С. В. (МГУ) и Романов И. А. (ОИВТ РАН) – секция «Гидриды и гидридные превращения»; Вораксо И. А. (РХТУ), Крат С. А. (НИЯУ МИФИ) и Рогожина М. А. (РФЯЦ-ВНИИЭФ) – секция «Модели, методы и аппаратура».

Оргкомитет благодарит за помощь в организации Школы спонсорскую поддержку ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» и Госкорпорацию «Росатом», Национальный центр физики и математики (НЦФМ), Санкт-Петербургский институт ядерной физики (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ) за активное участие в организации Школы.

Особую благодарность оргкомитет выражает Феоктистовой Ирине, Ялышевой Анастасии, Сенягиной Марине, Максимкину Игорю, Шевнину Евгению и Юхимчуку Александру, усилиями которых стало возможным проведение Школы, а также комфортное пребывание гостей Школы.

Оргкомитет

# ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ЛЕКЦИИ

УДК 669.85/.86

# Редкие и редкоземельные металлы в технологическом развитии современных отраслей экономики

С. А. Мельников<sup>1</sup>, Б. Д. Чернышев<sup>2,3</sup>, В. В. Санин<sup>2</sup>, А. А. Ржеуцкий<sup>2</sup>, С. Ф. Коллегов<sup>2</sup>, Е. Б. Солнцева<sup>1</sup>

# <sup>1</sup> АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» им. Б. Н. Ласкорина, Москва, Россия

<sup>2</sup> АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н. П. Сажина, Москва, Россия

<sup>2</sup> Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

SeAlMelnikov@rosatom.ru

В работе рассмотрены примеры использования редкоземельных элементов для получения перспективной продукции на базе AO «ВНИИХТ» – AO «Гиредмет». Описаны процессы переработки исходных оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) и методы получения постоянных магнитов на основе сплавов R-Fe-B. Описаны металлургические подходы к получению качественных металлогидридных сплавов типа AB и AB5. Рассмотрены процессы получения порошков на основе тяжелых сплавов и магнитных материалов и перспективы их использования в качестве сырья для методов аддитивного производства, PIM-технологий и порошковой металлургии.

### Введение

В начале 20 века в развитии научно-технического прогресса начали играть химические элементы, ранее не находившие применения. Они были объединены общим названием «редкие элементы» или редкие металлы. Основная масса этих элементов была открыта в 19 веке, поэтому существовал определенный инкубационный период до начала их использования. Этому способствовали малая распространённость и рассеянность в земной коре многих редких металлов. На долю 8 наиболее распространенных элементов (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg) приходится около 99,6 %. Доля редких элементов значительно меньше, а роль в развитии научно-технологического прогресса значительна [1]. Следует отметить, что некоторые элементы причисляют к весьма редким из-за их рассеянности в силу неспособности образования собственных минералов и рудных месторождений (Ga, Sc и т. д.).

В АО «ВНИИХТ» – АО «Гиредмет» традиционно проявляется научнопрактический импульс к их изучению:

- тугоплавкие металлы;

- редкоземельные металлы.

Для тугоплавких металлов (W, Re, Mo) характерными признаками являются высокие температуры плавления, а также возможность образования тугоплавких соединений – карбидов, боридов, силицидов. Тугоплавкие элементы используют для легирования сталей, жаропрочных и твердых сплавов.

Редкоземельные редкие металлы являются 4*f*-элементами, заполнение этого уровня определяет близость химических и физических свойств. К РЗЭ или лантаноидам также причисляют Sc и Y.

### Результаты и обсуждение

Человечество с давних времен использует явление магнетизма в своей жизни. Известно, что в III веке до н.э. в Китае изобретен компас, который до настоящего времени практически сохранил все конструкционные особенности, основанные на сохранении намагниченного состояния. Это происходит за счет того, что магнитная стрелка «запасает» энергию и сама выступает в качестве источника постоянного магнитного поля, не требующего внешнего подвода энергии. Между древним компасом и современным постоянным магнитом дистанция в несколько тысячелетий.

В настоящее время магнитными называется широкий класс функциональных материалов, свойства которых обусловливают их применение в различных областях техники. Известно огромное количество типов, брендов, марок, подклассов и т.п. магнитных материалов, различающихся химическими составами, технологиями производства и их функциональными назначениями [1–4]. Это многообразие можно продемонстрировать диаграммой на рис. 1, на которой обозначены области наиболее используемых в промышленности материалов в координатах «намагниченность насыщения (J<sub>s</sub>), остаточная индукция (B<sub>r</sub>)» – «коэрцитивная сила (H<sub>ci</sub>)» [5, 6].

Основными характеристиками магнитных материалов являются намагниченность, остаточная индукция и коэрцитивная сила. Намагниченность J характеризует магнитный момент единицы объема магнитного материала, а коэрцитивная сила H<sub>c</sub> – внешнее поле H, при котором намагниченность после намагничивания до насыщения и размагничивания материала становится равным нулю. Графическая зависимость намагниченности J от внешнего поля H для конкретного материала характеризуется кривой намагниченности и петлей гистерезиса. Если напряженность внешнего поля достаточна для достижения намагниченности насыщения материала петлю гистерезиса называют предельной, множество других возможных петель, получаемых при меньших значениях H и лежащих внутри предельной петли, называют частными



(непредельными). Постоянные магниты характеризуются величиной  $\rm H_{c}$  более 20 кА/м [7].

Рис. 1. Разработка постоянных магнитов на примере лабораторной статистики для максимального магнитного произведения (1 МГсЭ ≈ 8 кДж/м<sup>3</sup>)

Благодаря способности создавать магнитное поле в зазоре большинство магнитных материалов нашли применение в таких отраслях, как электроника и связь (HDD, DVD-приводы, магнитные системы для магнетронов, ЛБВ, акустические преобразователи и др.), радиотехника (магнитные системы акустических преобразователей, а также электрические машины – электродвигатели и генераторы), нефтяное и газовое машиностроение (электрические приводы нефтяных насосов, магнитные системы для автономных диагностических комплексов магистральных газо- и нефтепроводов, труб нефтяных и газовых скважин), энергетика и химическое машиностроение (ветрогенераторы, насосы, в том числе для перекачки ядовитых, пожаро- и взрывоопасных жидкостей, магнитные фильтры, синхронные и гистерезисные магнитные муфты), автомобилестроение (главный тяговый привод электромобилей, электрическая часть главных приводов гибридных автомобилей, системы мотор-колесо и др.), коммунальное хозяйство (электропривод лифтовых систем, протекторы котельного камня, счетчики электроэнергии, воды и тепла), горнодобывающая, химическая, пищевая промышленность (высокоградиентные магнитные сепараторы, приводы горного и обогатительного оборудования), медицина (магнитные системы комплексов компьютерной томографии, насосы для перекачки крови, магнитные терапевтические приборы), аэрокосмическая промышленность (электроприводы геометрии планера, насосы, датчики контроля и уровнемеры, гироскопы, главные приводы электрических БПЛА), судостроение, включая подводные лодки и атомоходы (всевозможные электроприводы, включая главные приводы) [8, 9].

Рынок постоянных магнитов развивается высокими темпами и во многом определяет уровень производства промышленно развитых стран. Если весь рынок магнитов в 1993 году (включая ферритовые, алнико, редкоземельные постоянные магниты и магнитопласты) оценивался в 2,5 млрд. долл. США, то в 2010 году он составлял уже 8,8 млрд., в 2015 – 14,9 млрд., в 2021 – 27,9 млрд. Среднегодовой темп роста данного рынка находится на уровне 7,4 %, что свидетельствует о том, что рынок постоянных магнитов достигнет отметки в 50 млрд. долл. к 2030 году [10]. При этом более 65 % этого рынка занимает сегмент редкоземельных постоянных магнитов, которые вытеснили наиболее широко используемые в конце 20 века ферритовые магниты за счет кардинального увеличения магнитных параметров и отработке технологии производства промышленных РЗМ-магнитов. Появившиеся в 1968 г. первые образцы постоянных магнитов на основе интерметаллида SmCo<sub>5</sub> [11] и в 1976 – магнитов на основе гетерогенных материалов типа Sm(Co,Cu,Fe,Zr)<sub>Z</sub>, где Z = 6,0-7,5 [12] позволяли удерживать вес груза превышающий свой собственный в 1000 раз, как это смоделировано на рис. 2.



Рис. 2. Магнит на основе интерметаллида SmCo<sub>5</sub>, удерживающий стальную гирю массой 100 г [13]

С целью получения чистого самария в 90-х годах была проведена работа по оптимизации металлотермического способа получения металлического самария в условиях ОАО «МЗП» [14]. Данный процесс основывался на взаимодействии оксида самария и лантаноидов (La, мишметалл), который можно представить формулой (1):

$$\operatorname{Sm}_2\operatorname{O}_3 + \operatorname{Ln} \to \operatorname{Ln}_2\operatorname{O}_3 + \operatorname{Sm}^{\uparrow}$$
 (1)

Особенностью данной работы является перевод процесса получения металла с двух стадий на одну на печи сопротивления типа СШВ, что позволяет снизить температуру процесса получения самария до 1400-1450 °C. В данной работе также были предложены режимы изготовления оксида самария, что позволило сократить время восстановления, повысить производительность оборудования на 10-15 % и переводить не менее 90,0 % самария из металла в слиток. Данная технология позволила также обеспечить переработку отходов, полученных после шлифовки самарий-кобальтовых магнитов марок КС25 и КС37.

С середины 80-х годов прошлого столетия стал развиваться новый класс P3M-магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B. Это совпало с процессом конверсии отрасли: на ряде предприятий были запущены технологические цепочки по получению соединений неодима, получения металлического сырья и изготовления спеченных магнитов. В процессе отработки гидрометаллургического передела были получены продукты, составы которых изменяются от соответствующему природному распределению P3M (мишметалл) до смеси Nd и Pr с соотношением  $C_{Nd}$ :  $C_{Pr} = 3,5-8,0$ . Разработанная технология позволила обеспечить выпуск слитков пригодных для получения постоянных магнитов в виде спеченных изделий и быстрозакаленного материала Nd-Fe-B в виде фрагментов лент и порошка.

В качестве примера использования многокомпонентного редкоземельного сырья в производстве РЗПМ на основе сплавов РЗМ-Fe-В можно привести данные по получению магнитов с применением редкоземельного металла следующего состава: 6,5 % La, 24,0 % Ce, 7,1 % Pr, 54,8 % Nd, 3,7 % Sm, 0,78 % Eu, 2,88 % Gd, <1,0 % Ca (рис. 3).



Рис. 3. Влияние температуры спекания на гистерезисные характеристики спеченных постоянных магнитов из сплавов: 35 % ММ-5 % Со-1,1 % В-Fe (ост.) (а), 35 % ММ-7 % Со-1,2 % В-Fe (ост.) (б), ● – литой сплав, ○ – сплав после отжига после 1085 °C

Для отработки режимов водородной обработки сплавов Nd-Fe-B в AO «ВНИИХТ» была использована установка ретортного типа, предназначенная для синтеза порошков нитрида урана. Ее использование позволило успешно провести процессы водородной обработки данных сплавов с целью получения порошка, пригодного для дальнейшего прессования в магнитном поле и последующего спекания. Впоследствии конструкцию этой установки было предложено выбрать в качестве прототипа для оснащения участка водородного диспергирования при организации отечественного производства постоянных магнитов РЗМ-железо-бор.

К первому типу водородной обработки относится простое гидрирование. Этот тип обработки получил общепринятое обозначение латинскими буквами «HD» от термина «hydrogen decrepitation». Согласно литературным данным [14–17], активное взаимодействие водорода со сплавами системы Nd-Fe-B начинается при температуре 50 °C. В ходе взаимодействия газа и сплава, исходный состав которого представлен основной фазой Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B и прослойкой на основе Nd, образуются гидриды Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>BH<sub>2</sub> и NdH<sub>2</sub>. Наибольшая скорость взаимодействия материала с водородом наблюдается при 120–160 °C. При нагреве прогидрированного сплава выше 280 °C начинается обратный процесс – дегидрирование или десорбция водорода «HD».

Вторым типом обработки является водородная обработка по режиму гидрирование-дегидрирование, которая получила обозначение «HDD» «hydrogenation-decrepitationот начальных букв следующих терминов desorption». Суть этой обработки состоит в освобождении наводороженного сплава от сорбированного водорода, которое можно провести нагревом материала в условиях динамического вакуума. Экспериментально было установлено, что при нагреве прогидрированного сплава Nd-Fe-B выше 300 °C становится заметным рост давления в объеме за счет выделения водорода. Наиболее интенсивно этот процесс наблюдается при нагреве материала в интервале температур 350-420 °С. Нагрев материала до 500-550 °С гарантированно приводит к практически полной десорбции водорода. После проведения обработки со стадией дегидрирования получается материал со стандартным набором фаз.

Третий тип обработки «HDDR» от начальных букв названий процессов, происходящих при обработке: hydrogenation-decomposition (disproportionation)-desorption-recombination или гидрирование-диспропорционированиедесорбция-рекомбинация, является наиболее сложным в реализации [18]. Суть данной обработки основана на изменении фазового состояния при добавлении в систему водорода: при температуре проведения обработки 800-850 °С перестает существовать магнитная фаза Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, распадаясь на гидрид NdH<sub>x</sub>, α-железо и борид железа. Водород вводится в систему при температуре 750-780 °C, что выше температуры дегидрирования. Реакция распада происходит в течение длительного времени, скорость превращения максимальна при 835-850 °C. Время выдержки материала при этой температуре должно быть не менее 2 часов. Давление водорода в рабочем пространстве реторты должно изменяться в пределах (1,0-1,5)·10<sup>5</sup> Па. Для проведения обратного превращения необходимо провести откачку водорода из реторты и выдержать материал в условиях динамического вакуума в течение 1,5-2 часов. В результате десорбции водорода (дегидрирования) проходит обратная реакция – образование из продуктов распада рекомбинированной фазы  $Nd_{2}Fe_{14}B$ .

Водородная обработка по режимам «HD» и «HDD» приводит к практически полному разрушению исходного слитка сплава, а при проведении обработки по режиму «HDDR» разрушение слитка не наблюдали. В табл. 1 приведены характеристики порошков, полученных в процессе тонкого измельчения сплава 33,0 Nd - 2,4 Dy - 1,22 B - 1,0 Ti - ост. Fe для изготовления спеченных образцов. Из приведенных в табл. 2 характеристик спеченных магнитов находим, что оптимальной водородной обработкой в производстве спеченных сплавов является сохранение адсорбированного водорода в материале ввиду образования более мелких частиц с сохранением магнитной анизотропии.

### Таблица 1

Свойства порошков сплав:	Nd-Fe-B после	тонкого измельчения
--------------------------	---------------	---------------------

Вид водородной обработки	Без обработки	HD	HDD	HDDR
Средний размер частиц, мкм	1,56	1,18	1,53	1,6
Тип порошка	Анизотропный	Анизотропный	Анизотропный	Изотропный
Н <sub>с</sub> порошка, кА/м	305,0	235,0	290,0	560,0
Отношение $B_r/\mu_o J_s$	0,85	0,9	0,8	0,57

### Таблица 2

Свойства спеченных магнитов после проведения водородной обработки

Тип обработки	Т спекания, °С	JHc	<sub>в</sub> H <sub>c</sub>	В <sub>r</sub> , Тл	(BH) <sub>max</sub> , кДж/м <sup>3</sup>	ρ, кг/м <sup>3</sup>
Без обработки водородом	1110	976,5	912,7	1,187	280,1	7460
HD	1110	922,1	896,5	1,24	308,7	7480
HDD	1125	573,3	558,8	1,22	295,4	7430

На рис. 4 приведены фотографии слитка сплава до водородной обработки и после ее проведения.



Рис. 4. Сплав Nd-Fe-B до (а) и после (б) гидрирования

В АО «ВНИИХТ» были проведены исследования по развитию комбинированной обработки магнитных сплавов Nd-Fe-B, сочетающей водородное диспергирование с легированием сплавами-добавками переходных металлов с P3M (Dy-Al, Dy-Al-Co, Tb(Dy)-B, Dy-Co, Dy-Cu и т. д.). Пример результатов использования таких обработок приведен в табл. 3.

Состав спеченного магнита	В <sub>г</sub> , Тл	<sub>в</sub> Н <sub>с</sub> , кА/м	<sub>I</sub> Н <sub>c</sub> , кА/м	(BH)max, кДж/м <sup>3</sup>
БС	1,079	738,2	795,5	217,9
$BC + Dy_{32,1}Al_{55,2}Co_{12,7}$	1,028	765	1369	199
$BC + Dy_{37,7}Al_{32,5}Co_{29,8}$	1,046	734,5	1018	194
$BC + Nb_3Co_7$	1,172	739,8	820,8	254
$BC + DyCu_5$	1,061	744	1344	206
$BC + DyCo_2$	1,15	822,8	994,4	241

Магнитные	свойства	спеченных	сплавов и	при т	гемпер	ратуре	1120	°C
-----------	----------	-----------	-----------	-------	--------	--------	------	----

Несмотря на то, что представленные в таблице 3 сплавы были хрупкими, некоторые из них после водородной обработки рассыпались в порошок с размером частиц менее 0,2 мм.

Выбор легирующих добавок обусловлен тем, что в их состав, по крайней мере, должен входить хотя бы один элемент, влияющий на фундаментальные магнитные характеристики (константа анизотропии, температура Кюри, намагниченность насыщения) основной магнитной фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.

В качестве примера базового сплава БС был выбран сплав, химический состав которого соответствует формуле Nd<sub>15,25</sub>Fe<sub>73,5</sub>Co<sub>1,6</sub>Ti<sub>1,4</sub>Cu<sub>0,5</sub>Al<sub>0,25</sub>B<sub>7,5</sub>. Базовый сплав был выплавлен в вакуумной индукционной печи из чистых исходных шихтовых компонентов. Масса слитка БС составляла около 15 кг. Слитки сплавов-добавок были получены также из чистых исходных компонентов, но в вакуумных дуговых печах с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Масса выплавленных слитков-добавок составляла 800–1500 г. Для усреднения химического состава слитков они подвергались двукратному переплаву с переворотом слитков.

Из сравнения полученных данных следует, что введение добавок, содержащих в своем составе тяжелый P3M – диспрозий – приводит к заметному росту коэрцитивной силы  $_1H_c$ . Так, в случае использования добавки  $Dy_{32,1}Al_{55,2}Co_{12,7}$   $_1H_c$  выросла с 795,5 кА/м до 1369 кА/м или на 72 %. Введение добавки  $Dy_{37,7}Al_{32,5}Co_{29,8}$  приводит к увеличению  $_1H_c$  до 1018 кА/м или на 28 %. Приблизительно такое увеличение коэрцитивной силы  $_1H_c$  наблюдается при легировании добавкой  $DyCo_2$ : до  $_1H_c = 994,4$  кА/м, или на 25 %. Использование в качестве легирующей добавки интерметаллического соединения  $DyCu_5$  приводит к значительному росту  $_1H_c$ , на 69 % до значения 1344 кА/м. Введение легирующей добавки, не содержащей в своем составе тяжелый РЗМ, или в случае добавки  $Nb_3Co_7$ , не приводит к заметному росту  $_1H_c$ :  $_1H_c = 820,3$  кА/м, что равносильно росту на 3,2 %.

Таблица 3

В изменении остаточной индукции легирование базового сплава сказывается не столь выражено по сравнению с изменением  $_{1}H_{c}$ . Так, использование добавок  $Dy_{32,1}Al_{55,2}Co_{12,7}$ ,  $Dy_{37,7}Al_{32,5}Co_{29,8}$  и DyCu<sub>5</sub> приводит к уменьшению остаточной индукции, соответственно, на 4,7; 3,1 и 1,7 %. Введение добавок, в состав которых входит кобальт (Nb<sub>3</sub>Co<sub>7</sub>, DyCo<sub>2</sub>), может привести к росту  $B_{r}$ , соответственно, на 9,6 % и 6,6 %.

Влияние легирования добавками сплавов РЗМ с переходными металлами на энергетическое произведение (BH)<sub>max</sub> коррелирует с изменением остаточной индукции B<sub>r</sub> спеченных магнитов: увеличение B<sub>r</sub> сопровождается ростом (BH)<sub>max</sub> и наоборот.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты по введению легирующих добавок подтверждают данные других работ [15, 19–21], что метод смесей может быть эффективным инструментом для корректировки магнитных свойств изделий.

Первые опыты по использованию водородного диспергирования и легирования с помощью сплавов-добавок показали перспективность этого метода для возвращения отходов производства спеченных магнитов Nd-Fe-B в повторный производственный цикл.

Состав спеченных магнитов содержит химические элементы в следующих пропорциях (% масс.): 33,8 РЗМ (основа – неодим с небольшим количеством Pr, Dy, Tb), 1,05 Co, 0,4 Ti, 0,4 Al, 1,25 B, остальное – железо. Отличительной особенностью бракованных магнитов явилось высокое содержание кислорода в материале магнитов – 1,7 %.

Водородная обработка была проведена в течение 4 ч при двух температурах окончания гидрирования: 160 °C и 250 °C. Следует отметить, что при проведении этих обработок поглощение водорода начинается при температуре 120 °C и активно происходит при температуре печи 150–170 °C.

В материале после водородной обработки более 60 % составляют частицы с размером менее 0,63 мм. Более крупные частицы обладают незначительной механической прочностью и при повторном рассеивании доля частиц фракции -0,63 мм составляет не менее 85–90 %.

Поэтому было решено получить спеченные изделия из наводороженного порошка спеченных магнитов по методу смесей, добавляя к нему сплавыдобавки, компенсирующие убыль РЗМ из металлической фазы. В качестве таких добавок выбраны сплавы следующих составов (% масс. дол.):

1) 85,0 % Nd –15,0 % Fe;

2) 58,0 % Dy – 42,0 % Co (DyCo<sub>2</sub>);

3) 88,0 % Dy – 12,0 % B.

Из гидрированного порошка и порошка сплава-добавки были приготовлены смеси для последующего тонкого измельчения:

1) 90 % порошка брака магнитов и 10 % сплава-добавки 85,0 % Nd – 15,0 % Fe;

2) 87 % порошка брака магнитов, 10 % сплава-добавки 85,0 % Nd – 15,0 % Fe и 3 % сплава-добавки 58,0 % Dy – 42, 0 % Co;

3) 87 % порошка брака магнитов, 10 % сплава-добавки 85,0 % Nd – 15,0 % Fe и 3 % сплава-добавки 88,0 % Dy – 12,0 % В.

Сплавы-добавки 88,0 % Dy – 12,0 % В и 58,0 % Dy – 42,0 % Со были получены путем сплавления из чистых шихтовых компонентов в вакуумной

дуговой печи с нерасходуемым электродом. Сплав-добавка Nd-Fe был получен в процессе кальциетермического внепечного восстановления фторидов неодима и железа. Эта добавка была пластична в исходном состоянии, поэтому она подверглась водородной обработке наряду с другими сплавамидобавками, хотя они являлись хрупкими в исходном состоянии.

При изготовлении спеченных магнитов из смесей 1-3 наиболее высокие магнитные свойства были получены после спекания при 1150 °С (табл. 4), т. е. водородная обработка скраповых отходов спеченных магнитов в сочетании с методом смесей позволяет получить приемлемый уровень магнитных свойств спеченных изделий.

Таблица 4

Состав порошка	В <sub>г</sub> , Тл	<sub>J</sub> Н <sub>c</sub> , кА/м
Смесь 1	0,99	880
Смесь 2	0,95	952
Смесь 3	1,07	1080

# Магнитные свойства спеченных магнитов, полученные из смеси брака и добавок

Применение метода смесей при предложенных способах переработки брака магнитов Nd-Fe-B позволило провести оптимизацию составов смеси для спекания с целью получения необходимого комплекса магнитных свойств на спеченных магнитах в условиях АО «ВНИИХТ».

Основным поставщиком постоянных магнитов на основе сплавов Nd-Fe-B и Sm-Co на мировом рынке является Китай: данная страна обладает и развивает собственные месторождения редкоземельных элементов, что позволило производителям разработать собственное производство получения постоянных магнитов полного цикла – из руды в готовое изделие.

Богатыми месторождениями редкоземельных металлов обладает Российская Федерация, ввиду чего в ГК «Росатом» проводятся работы по разработке технологии полного цикла производства постоянных магнитов. Внедрение данной технологии при наличии собственной сырьевой базы позволит к 2030 году обеспечить выпуск магнитов на основе редкоземельных металлов для нужд отечественной промышленности на уровне 1000 т/год.

Для производства лигатур и сплавов для изготовления постоянных магнитов на АО «ВНИИХТ» была разработана технология получения чистых P3M (Dy, Nd, Pr, Tb). Получение компактных слитков на основе данных металлов осуществлялось по следующей технологической цепочке. На первом этапе необходимо из исходного оксида РЗЭ получить фторид РЗЭ путем нагрева и выдержки при температурах порядка 500 °С смеси оксида с бифторидом аммония в муфельной печи. Далее фторид смешивается с металлическим кальцием (в виде стружки) и загружается в вакуумную индукционную печь, где проходит металлотермическое восстановление фторида в инертной атмосфере (аргон). Данный процесс описывается реакцией (2), приведенной для процесса восстановления неодима (для других РЗЭ в реакции будут изменяться стехиометрические коэффициенты):

$$2NdF_3 + 3Ca = 2Nd + 3CaF_2$$
<sup>(2)</sup>

Процесс металлотермии ведут в вакуумно-индукционной печи в атмосфере аргона при температуре 1600 °С. Полученный металлический неодим частично загрязнен CaF<sub>2</sub>, для удаления которого проводят рафинирующий переплав в вакуумной дуговой печи.

Однако данный процесс сложно масштабировать, поэтому его целесообразно использовать для получения сплавов в малых количествах. Поэтому для производства лигатур для создания постоянных магнитов системы Nd-Fe-B разработана более эффективная технология получения лигатур на основе Nd и Fe с содержанием P3Э не менее 70 % масс. Для проведения электролитического получения лигатуры Nd-Fe используют расплав солей LiF чистотой не менее 99,0 масс. % и NdF<sub>3</sub> чистотой не менее 99,0 масс. %. Выбор данных материалов обусловлен низкой температурой плавления смеси солей (менее 800 °C) и низкой вязкостью расплава.

В расплавленный электролит вводят оксид неодима, данная стадия описывается уравнениями 3–5:

$$3LiF + NdF_3 \rightarrow Li_3NdF_6 \tag{3}$$

$$2\mathrm{Li}_3\mathrm{NdF}_6 + 2\mathrm{Nd}_2\mathrm{O}_3 = 6\mathrm{Li}\mathrm{NdOF}_2 \tag{4}$$

$$LiNdOF_2 \leftrightarrow Li^+ + NdOF_2^-$$
(5)

На катоде происходит процесс восстановления металлического неодима:

$$3NdOF_2^{-} + 6e^{-} = 2Nd + 6F^{6-} + NdO_3^{-3-}$$
 (6)

На аноде происходит разложение оксифторнеодим-иона:

$$3NdOF_2^{-} - 3e^{-} = 3F^{-} + 3/2O_2 + 2Nd^{3+} + NdF_3$$
 (6)

Разработанный процесс, который проходит при температурах порядка 500 °C, по сравнению с методом металлотермии позволяет отказаться от дополнительных переделов и сразу получать лигатуры заданного состава. Также данную технологию возможно масштабировать, что является определяющим фактором при выборе методов получения сплавов для крупнотоннажного производства постоянных магнитов.

В настоящее время наблюдается активный переход от классических технологий к методам аддитивного производства. Применение таких технологий, как послойное наплавление (FDM), стереолитография (SLA), лазерная наплавка металла (DMD), селективное лазерное плавление (SLM), литье гранулятов высоконаполненных металлическим и керамическим порошком (PIM) позволяет в кратчайшие сроки моделировать будущие конструкции и изготавливать изделия сложной геометрии на основе функциональных материалов с высоким уровнем физических и механических свойств уже не только в лабораторных масштабах [22, 23]. Определяющим фактором качественного изделия является использование порошков с требуемыми характеристиками: гранулометрический состав, форма частиц, соответствие стехиометрического составе заданным значениям и т. д.

На АО «ВНИИХТ» были успешно получены порошки на основе магнитомягких и магнитотвердых материалов систем Fe-Ni и Nd-Fe-B. Материал на основе системы Nd-Fe-B получали путем плавления шихты с последующей обработкой в планетарной шаровой мельнице и по технологии HDDR. Измельчение с использованием указанных методов привело к формированию частиц осколочной формы с размерами менее 63 мкм, которые применяли для разработки процесса печати магнитов из порошков неправильной формы. Для классического SLM-процесса сплавы на основе магнитомягких материалов подвергали газовой атомизации. На рис. 5 представлены фотографии порошков на основе Fe-Ni и Fe-Si.







Рис. 5. Порошки на основе магнитомягких материалов составов 80,0 % Ni - 20,0 % Fe (a), 50,0 % Fe – 50,0 % Ni (б), 96,0 % Fe – 4,0 % Si (в)

Распределение по размерам полученных порошков магнитомягких сплавов после газовой атомизации представлены в табл. 5. Порошки сгруппированы по долям в 10,0 (d10), 50,0 (d50), 90,0 (d90) %.

Таблица 5

Размеры порошков на основе магнитомягких сплавов после газовой атомизации

	Размер частиц порошка соответствующей фракции, мкм				
Состав порошка	d10	d50	d90		
80,0 % Ni – 20,0 % Fe	5,89	17,35	41,47		
50,0 % Fe –50,0 % Ni	5,87	18,80	50,72		
96,0 % Fe – 4,0 % Si	11,51	33,56	86,58		

Для отработки процессов получения магнитов в укрупненном масштабе в отличие от технологий аддитивного производства применяли метод PIMтехнологии. Схема данного процесса, который основывается на литье гранулятов высоконаполненных металлическим или керамическим порошком, представлена на рис. 6.



Рис. 6. Технологическая схема процесса РІМ

Начальным технологическим этапом, характерным для обеих технологий, являлось изготовление порошка гексаферрита стронция. Данный материал синтезировали путем механоактивации карбоната стронция, гематита и специальных технологических добавок с последующим высокотемпературным отжигом в окислительной атмосфере [24]. Далее полученный материал просеивали и классифицировали для получения порошка с размерами частиц не более 20 мкм.

На основе полученного порошка был изготовлен гранулят для PIM-технологии, а также фотополимерная смола, содержащая магнитный материал. Получение «зеленых» заготовок из гранулята высоконаполненного порошком гексаферрита стронция проводили методом инжекционного прессования на термопласт-автомате при температуре размягчения органического связующего. Далее «зеленые» детали подвергали операции удаления связующего растворным методом для получения «коричневых» заготовок.

Спекание заготовок на основе гексаферрита стронция было выполнено в окислительной атмосфере с целью формирования однофазного состояния.

Было установлено, что недостаточно высокие магнитные свойства образцов постоянных магнитов на основе гексаферрита стронция, полученных методом PIM-технологии, обусловлены низкой плотностью образцов и наличием дефектов в виде трещин и пор. Таким образом, для увеличения плотности и, как следствие, уровня магнитных свойств постоянных магнитов требуется доработка процесса синтеза, рецептуры гранулята и режимов спекания. Однако в ходе данного эксперимента было успешно подобрано связующее, которое позволит получать данным методом магниты на основе сплавов Sm-Co. Причем его использование в сочетании с водородной обработкой на этапе спекания позволит не допустить загрязнение магнитов углеродом.

Наряду с разработанной технологией водородной обработки возникла необходимость в развитии технологии сплавов-накопителей водорода, которые помимо хранения водорода выполняли бы роль очистителей водорода от вредных примесей (кислорода, азота, паров воды). Технологические режимы выплавки данных сплавов в малотоннажных объемах изучены и отработаны в АО «ВНИИХТ» и АО «Гиредмет». Ведется поставка малотоннажных партий основным исследовательским группам, занимающихся вопросами водородной энергетики. Тем не менее, вопросы оптимизации технологического процесса с целью увеличения производительности, использования шихтовых материалов (ШМ) отечественного производства и снижения себестоимости сплавов АВ<sub>5</sub> являются актуальными и ведутся в настоящий момент.

Снижение стоимости МГ-материала возможно за счет перехода к менее дорогим сплавам на основе титана и железа – система AB. Несмотря на то, что исследования интерметаллида на основе TiFe, как материала для хранения водорода продолжаются более 50 лет, интенсивность работ в данной области резко увеличилась в последние годы [25, 26]. В первую очередь это обусловлено необходимостью выявления причин значительных расхождений значений водородоемкости данных материалов (от 0,67 до 1,86 % масс. H). Главным недостатком систем AB-сплавов является чувствительность к примесному составу, отражающимся в свою очередь на водородсорбционных свойствах. Основными вредными примесями являются кислород и углерод, содержавшиеся либо в исходном сырье, либо появляющиеся в процессе выплавки сплавов. Поэтому вопросы использования качественных шихтовых материалов отечественного производства и процессы металлургического получения данных сплавов являются актуальными в настоящий момент.

Составы металлогидридных сплавов типа AB<sub>5</sub> широко изучены с точки зрения водородосорбционных свойств [25–27] и разработаны различные композиции сплавов с элементами микролегирования основы сплава LaNi<sub>5</sub> – церием, алюминием, марганцем и т. д. В данном направлении задачей авторов являлось разработка технологических основ получения данных сплавов в опытно-промышленных масштабах и поставка малотоннажных партий. Изготовление металлогидридных сплавов типа  $AB_5$  осуществлялось следующим образом. Первоначально производилась выплавка сплавов в слитках массой до 30 кг. Бо́льшая масса слитка приводит к ликвационной неоднородности микролигирующих добавок (Се, Mn, Al) и как следствие – снижению свойств сплавов. Далее производилось механическое измельчение слитка до порошка с фракцией: <1,6 мм. Сплавы на основе интерметаллидной фазы LaNi<sub>5</sub> легко подвергаются механическому измельчению. На рис. 7 представлен внешний вид стадий сзготовления порошка сплава LaCeNi<sub>5</sub>.





а

б

Рис. 7. Процесс изготовления металлогидридного сплава AB5: выплавка слитка (а), стадии измельчения в порошок (б)

Выплавка сплавов на основе La и Ni с различными легирующими добавками в количестве 2 тонн была проведена двумя основными электрометаллургическими методами: вакуумноиндукционной плавкой (ВИП) и вакуумнодуговой плавкой (ВДП).

Важную роль с практической точки зрения представляют тугоплавкие редкие металлы. Наиболее характерной чертой этих элементов является «тугоплавкость», так как они имеют высокие температуры плавления: от 1660 °С для чистого титана до 3400 °С для вольфрама.

Такие тугоплавкие металлы как W, Mo, Re имеют важное значение для создания современных приборов и устройств: защитные экраны, электроды, контейнеры для хранения и транспортировки изотопов, техника специального назначения и т. д.

Физико-химические свойства тугоплавких металлов определяют технологию их получения. Для Nb и Ta проводятся металлотермическое восстановление оксидов до первичных слитков, которые подвергают рафинирующему переплаву в электронно-лучевых печах.

W, Mo, Re получают методом восстановления оксида или аммонийных солей в токе водорода. Данный процесс проходит в несколько стадий. На первой стадии при температурах 450–550 °C происходит разложение аммонийных солей или частичное восстановление высших оксидов до низших, которые характеризуются меньшей летучестью.

В АО «Гиредмет» – АО «ВНИИХТ» было создано опытно-промышленное производство порошков W, Re, Мо водородным восстановлением и порошков Nb и Ta методом водородного диспергирования компактных слитков, удовлетворяющее потребностям предприятий научного блока ГК «Росатом» на уровне 10–15 тонн порошков в год.

Одним из направлений работы лаборатории металлургических процессов является разработка технологии получения изделий из сплавов повышенной плотности типа ВНМ (W-Ni-Cu) и ВНЖ (W-Ni-Fe). Изделия из этих сплавов получают методами порошковой металлургии по следующему циклу: смешивание порошков W, Ni, Cu или Fe в заданной пропорции, прессование полученной смеси в формах заданной геометрии, спекание в вакуумных печах при температурах 1500–1600 °C. Такие изделия после спекания получили название псевдо-сплавов, так как их микроструктура представлена зернами вольфрама, которые окружены прослойкой на основе никеля, меди или железа в зависимости от марки сплава, являющихся более пластичными. Такое сочетание структурных составляющих в материале позволило подвергать заготовку из сплавов повышенной плотности ВНМ и ВНЖ с содержанием вольфрама не менее 90 % масс. механической обработке на металлорежущих станках. На рис. 8 приведены фотографии изделий после спекания и механической обработки на токарном станке.



Рис. 8. Образец сплава повышенной плотности после спекания (а) и механической обработки (б)

В настоящее время в лаборатории металлургических процессов проводятся работы по получению изделий методом холодного изостатического прессования (СІР) в эластичных формах сложной конфигурации. Данный метод позволяет получать изделия сложной формы весом от 50 граммов до 10 кг. Использование данного метода с последующей механической обработкой позволяет получать изделия в виде труб и стаканов с высоким коэффициентом использования материала. Следует также отметить, что порошки вольфрама служат наполнителем для пластичных защитных изделий таких, как перчатки и фартуки.

Экспериментально было показано, что с использованием аргоннодуговой плавки можно получать сварные конструкции сплавов повышенной плотности с металлическими профилями и трубками из нержавеющей стали X18H10T, как это показано на рис. 9.



Рис. 9. Фотографии сварного шва между нержавеющей сталью и сплавами ВНЖ-90 (а) и ВНМ-3-2 (б)

При этом не происходит резкого изменения состава свариваемого изделия и, как следствие, возможно получить герметичные сварные швы. Это позволяет находить новые конструкционные решения в изделиях ядерного приборостроения и прочих сферах.

## Заключение

1. В АО» Гиредмет» – АО «ВНИИХТ», входящих в контур Химикотехнологического кластера АО «Наука и Инновации» ведутся работы по разработке технологий получения тугоплавких и редкоземельных металлов.

2 .Разрабатываются процессы получения изделий из магнитных материалов с использованием аддитивных и PIM-технологий.

3. Уделяется особое внимание разработкам технологий металлических РЗМ для использования в производстве постоянных магнитов и металлогидридных сплавов.

4. Ведутся работы по направлению развития технологии сплавовнакопителей водорода. Накоплен опыт в производстве металлогидридных сплавов AB5, ведутся поставки малотоннажных партий ведущим научнотехническим организациям, занимающимся использованием водорода в области энергетики и транспорта. Дополнительно разрабатываются и исследуются новые составы сплавов и методики получения.

5. В части технологий получения тугоплавких металлов разрабатывается приемы прямого прессования заготовок изделий сложной формы для последующего применения в приборостроении для ядерной отрасли и средств защиты персонала от ионизирующего излучения.

### Список литературы

1. Зеликман А. Н., Скрейн О. Е., Самсонов Г. В. Металлургия редких металлов. М.: «Металлургия», 1978. С. 560.

2. Спеддинг Ф. Х., Даан А. Х. Редкоземельные металлы. – М.: «Металлургия», 1965. – 610 с. Редкоземельные металлы [Текст] : [Сборник статей] / Сост. Ф. Х. Спеддинг и А. Х. Даан; Пер. с англ. К. В. Уколова [и др.] ; Под ред. проф. Е. М. Савицкого. - [Москва] : Металлургия, 1965. С. 22–26.

3. Лав Б. Металлургия иттрия и редкоземельных металлов / Сб. статей под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. – М.: «Иностранная литература», 1962. С. 76.

4. Михайличенко А. И., Михлин Е. Б., Патрикеев Ю. Б. Редкоземельные металлы. – М.: «Металлургия», 1978. С. 232.

5. Bautista R. G., Woug M. M. Rare Earth, Extraction, Preparation and Application. – PA: The minerals, metals and materials society, 1988. P. 282.

6. Кулифеев В. К., Тарасов В. П., Кропачев А. Н. Металлургия редкоземельных и радиоактивных металлов. М.: МИСиС, 2013. С. 74.

7. Williams B. W. Power Electronics: Devices, Drivers, Applications and Passive Components. – G.: McGraw-Hill, 1987. P. 560.

8. Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient / O. Gutfleisch, M.A. Willard, E. Brücke et al. // Adv. Mater. 2011. P. 821–842.

9. Croat J., Ormerod J. Modern Permanent Magnets. – UK.: Woodhead Publishing, 2022. P. 456.

10. Permanent Magnet Market // Functional Materials / Advanced Materials. – URL:https://www.gminsights.com/industry-analysis/permanent-magnet-maket#: ~:text=Permanent% 20Magnet%20market%20size%20was,7.4%25%20from% 202022%20to%202030 (дата обращения: 18.03.2024).

11. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1, 2. М.: Металлургиздат, 1962. С. 1188.

12. Пат. 4612047A US, Int. Cl. C 22 C 33/00. Preparation of rare earth-iron alloys by termite reduction. / F.A. Schmidt. № 4612047; опубл. 16.09.1988.

13. Дерягин А.В. Редкоземельные магнитожесткие материалы // Успехи физических наук. 1976. Т. 120. №. 3. С. 393–437.

14. Верклов М. М., Габай А. М., Кобозев В. И. и др. // Тезисы докладов Х Всесоюзной конференции по постоянным магнитам. 1991. С. 76–77.

15. Савченко А. Г., Менушенков В. П. Редкоземельные постоянные магниты: принципиальные основы разработки и технология производства // Сборник материалов российско-японского семинара «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование». 2003. С. 125–157.

16. Yartys V. A., Shtohryn A. I. Production of fine powders of Nd–Fe–B alloys by the method of hydrogen decrepitation // Fiz.-Khim. Mekh. Mater. 1988. V. 24.  $N_{2}$  4. P. 111–114.

17. Hydrogen absorption and desorption in NdFeB alloys / P.J. McGuiness, I.R. Harris, U.D. Scholz et al. // Z. Phys. Chem. 1989. V. 163. P. 687–692.

18. I.R. Harris. The use of hydrogen in the production of Nd-Fe-B-type magnets and in the assessment of Nd-Fe-B-type alloys and permanent magnets – an update // Proceedings of the 12th Internat. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications. 1992. P. 347–371.

19. Гистерезисные свойства спечённых постоянных магнитов на основе сплавов (Nd,R) – (Fe,Co) – В с добавками [R/A1], где R = Dy или Tb / А.Г. Савченко, В.А. Рязанцев, Ю.Е. Скуратовский и др. // «Электротехника». 1999. № 10. С. 5–10.

20. Savchenko A.G., Riazantsev V.A., Skuratovskij Ju.E. Hysteresis characteristics of sintered and heat treated (Nd,Dy)-(Fe,Co)-B based permanent magnets with (Dy/Al) additions. // Proc. 6th Intern. Conf. Technologia 99. – 1999. – V. 2. – P. 971–974.

21. Свойства спеченных постоянных магнитов из сплава Nd(Dy)-Fe-B с добавками сплава Dy-(Al,Co) / А. Г. Савченко, С. А. Мельников, В. П. Пискорский и др. // Перспективные материалы. 2007. № 3. С. 49–54.

22. A Study of the Microstructure and Magnetic Properties of Fe-Cr-Co Alloys with Reduced Content of Co obtained by the MIM Technology / B.D. Chernyshev , A. V. Kamynin, E. S. Khotulev et al. // Metal Science and Heat Treatment. 2020.  $N_{0}$  61. P. 704–708.

23. Fabrication of Powders of Alloy 25Kh15KA for Synthesizing Permanent Magnets by Selective Laser Melting / I. S. Gavrikov, B. D. Chernyshev, A. V. Kamynin et al. // Metal Science and Heat Treatment. 2020. № 62. P. 502–507.

24. Чернышев Б. Д., Щетинин И. В. Исследование возможности получения постоянных магнитов на основе систем Fe-Cr-Co и Fe-Sr-O методами аддитивных технологий// Электронная техника. Серия 1: СВЧ-техника. 2023. Вып. 559. №. 3. С. 24–33.

25. Hydrogen storage behaviours of high entropy alloys: A Review / T. R. Somo, M. V. Lototsky, V. Yartys et al. // Journal of Energy Storage. 2023.  $N_{2}$  73.

26. A review on crucibles for induction melting of titanium alloys / S. Fashu, M. Lototskyy, M.W. Davids et al. // Materials and Design. 2020. № 186. P. 108295.

27. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies / B.Tarasov, P. Fursikov, A.Volodin et al. // Engineering, Materials Science, Environmental Science International Journal of Hydrogen Energy. 2021. № 49. P. 13647–1657.

УДК 621.384.6

# Ускорители ионов и изотопов водорода для материаловедческих исследований

Трифонов С. А., Апарин-Урсулика Д. С., Юнин В. С.

АО «НИИЭФА», Санкт-Петербург

triser89@gmail.com

## Введение

В настоящее время ускорители заряженных частиц становятся все более востребованы для решения прикладных задач в области исследования материалов. АО «НИИЭФА» является одним из лидирующих отечественных предприятий по разработке, изготовлению и инсталляции таких типов ускорителей, как нейтронные генераторы, циклотроны (для задач науки, медицины, материаловедения и др.) и комплексы на их базе. Высокие эксплуатационные характеристики позволяют конкурировать с ведущими мировыми производителями подобного оборудования [1, 2].

Разрабатываемое оборудование для ядерной медицины и прикладных задач представлено следующими видами:

• Циклотронные комплексы для производства медицинских PH (PH - радионуклидов) и РФП (РФП – радиофармацевтических препаратов) серии CC – Compact cyclotron: CC-30/15, CC-18/9M, CC-11 с локальной защитой, Ц-80, CC-2 (БНЗТ – борнейтронзахватная терапия) (рис. 1).

• Нейтронные генераторы: НГ-10, НГ-11, НГ-12, НГ-12И

• Линейные ускорители электронов для модификации изделий и стерилизации медицинских изделий: УЭЛР-5-1С, УЭЛР-10-10С (рис. 2).



Оборудование находит широкое применение в следующих направлениях:

• Ядерная медицина

• Проведение исследований по радиационному материаловедению (проведение облучения материалов и изделий протонным и нейтронным пучками)

• Исследование элементного состава аналитическими методами на основе ЯФМА (ЯФМА – ядерно-физические методы анализа)

• Производство радиоизотопной продукции

### Нейтронные генераторы

Генераторы нейтронов предназначены для получения потока нейтронов в стационарном и импульсном режимах работы и применяются для проведения исследований и испытаний на радиационную стойкость различных объектов и материалов; исследований воздействия нейтронного излучения на биологические объекты, при нейтронно-активационном анализе и создании технологий радиационного воздействия нейтронного и гамма-излучения для прикладных целей: медицины, сельского хозяйства, экологии; а также создании комплексов для контроля и поиска взрывчатых и делящихся веществ; а также в составе комплектов аппаратуры для калибровки и сертификации источников нейтронов и приборов для измерения параметров потоков нейтронного излучения.

Генераторы нейтронов серии НГ относятся к высоковольтным ускорителям прямого действия и представляют собой ускорители изотопов водорода с тритиевой мишенью. Источник ускоряющего напряжения обеспечивает  $U_{yck}$ с положительной полярностью относительно земли при номинальном токе нагрузки. Работа генератора нейтронов НГ-10М основана на использовании ядерной реакции по формуле (1):

$$D + T = \text{He}^4 + n + 17,6 \text{ M} \Rightarrow \text{B}$$
(1)

Ионы дейтерия, образованные в источнике ионов, извлекаются в виде пучка, ускоряются до энергии  $W_{\text{макс}}$ , в ускорительной трубке и бомбардируют

атомы трития, содержащиеся в мишени. В результате реакции генерируются нейтроны с энергией около 14 МэВ и  $\alpha$ -частицы [2]. Современные генераторы нейтронов типа НГ позволяют получать потоки нейтронов до  $10^{13}$  с<sup>-1</sup> и током пучка до 60 мА.

Внешний вид нейтронного генератора НГ-10М представлен на рис. 3.



Рис. 3. Генератор нейтронов НГ-10

Структурная схема генератора нейтронов показана на рис. 4.



Рис. 4. Структурная схема нейтронного генератора серии «НГ»

Генератор нейтронов НГ-12И (рис. 5), представляющий собой ускоритель ионов дейтерия с ускоряющим напряжением до 200 кВ и током пучка атомарных ионов на мишени до 10 мА, разработан и изготовлен НИИЭФА им. Д. В. Ефремова и с 1995 г. используется в РФЯЦ-ВНИИТФ в качестве источника нейтронов энергией ~14 МэВ (D—T) и ~2,5 МэВ (D—D) для исследования ядерно-физических характеристик конструкционных материалов и нейтронно-активационных измерений.

Первоначальный вариант ускорителя предполагал использование одного канала транспортировки пучка, который сепарировался электромагнитом, установленным под углом 45° после ускорительной трубки, и фокусировался на вращающейся титанотритиевой мишени диаметром 230 мм с помощью дублета электромагнитных квадрупольных линз [1]. На генераторе проводились научно-исследовательские работы в области нейтронной терапии, а также программа работ по исследованию неоднородной радиационной защиты термоядерных реакторов, что потребовало существенных изменений в количестве и конфигурации каналов транспортировки ускоренного пучка и установки дополнительных мишенных устройств.

Для модернизированного генератора разработан новый инжектор ионов, в котором в отличие от ранее разработанных масс-сепарация ионного пучка проводится до ускорительной трубки с помощью электромагнитного массанализатора, установленного в высоковольтном электроде. В инжекторе используется ЭЦР-источник (ЭЦР – электронно-циклотронный резонанс) ионов с многоапертурной системой отбора ионов, который должен обеспечивать пучок ионов дейтерия током до 50 мА. Замена источника связана с тем, что в отличие от дуоплазматрона в источниках данного типа отсутствует термокатод, замена которого обычно вызывает значительные перерывы в работе генератора, поскольку связана с вскрытием вакуумного объема, кроме того, наличие даже микротечи в газоразрядной камере дуоплазматрона или тракте газоснабжения приводит к неустойчивой работе источника. Помимо высокой надежности работы микроволновые источники ионов характеризуются тем, что позволяют получать пучки ионов с высокими оптическими характеристиками при токе в десятки миллиампер, что особенно важно при сепарации пучка до ускорительной трубки.

Газ, поступающий из ионного источника, откачивается через трубку дифференциальной откачки.

Ускоренный до энергии 250 кэВ пучок атомарных ионов дейтерия током до 30 мА с помощью раздаточного электромагнита может подаваться по трем каналам транспортировки к различным мишенным устройствам. Пучок фокусируется на мишени электромагнитными квадрупольными линзами. Перед 90°-м раздаточным магнитом планируется установка дополнительного дублета электромагнитных квадрупольных линз. На канале нейтронной терапии используется мишенное устройство с мишенью диаметром 230 мм, разработка технологии производства которых также проводится в настоящее время.

Электроэнергия для систем питания ионного источника и других устройств инжектора подается через три разделительных трансформатора, установленных рядом с высоковольтным электродом. Разработаны системы стабилизированного питания источника ионов, высоковольтных источников, источников питания электромагнитов и линз, которые работают на частоте около 20 кГц, что существенно снижает габариты источников питания и позволяет добиться более высокой стабильности параметров. Управление системами, расположенными под высоким напряжением, а также получение информации осуществляется через оптоволоконные линии связи.



Рис. 5. Генератор нейтронов НГ-12И: 1 – магнетрон; 2, 10 – анализирующий магнит; 3 – электромагнитная линза; 4 – ускорительная трубка; 5 – высоковольтный электрод; 6 – трубка дифференциальной откачки; 7 – блок разделительных трансформаторов; 8 – вакуумная камера; 9 – электромагнитная квадрупольная линза; 11 – триплет квадрупольных линз; 12 – прерыватель пучка; 13, 14 – мишенное устройство; 15 – импульсная система

Комплексы имеют автоматизированную систему управления с автоматическим поддержанием заданных рабочих параметров.

Модернизированная система управления позволяет не только отслеживать весь технологический процесс, но и позволяет проводить высоковольтную тренировку ускорительного комплекса при включении после длительного простоя в случае работы комплекса в «рваном» режиме – либо круглосуточно, либо до возникновения потребности в продукте облучения.

На рис. 6 (а, б) приведен фрагмент мнемосхемы управляющей программы и отображение состояния основных систем.



Рис. 6. Отображение состояния узлов генератора НГ-10М (а); б – отображение состояния узлов вакуумной системы

## Мишенные устройства

В зависимости от поставленных задач, мишенные устройства могут существенно различаться по типу исполнения. Существует три типа мишенных устройств, которые боле подробно будут описаны ниже: с неподвижной мишенью, с вращающейся мишенью, со «сканирующим» пучком. Каждый тип мишенных устройств обладает своими преимуществами и недостатками, которые будут подробнее рассмотрены ниже.

Неподвижные мишени применяются при пучках ионов относительно малой мощности и рассчитаны на получение потока нейтронов до 10<sup>9</sup> н/с. По конструктивному исполнению неподвижные мишенные устройства – пластины либо полые цилиндры с одним открытым торцом, которые устанавливают в конце каналов вывода пучка. Их очевидный плюс – дешевизна при разработке и производстве. Минус у такого рода мишеней очень существенный: краткий ресурс использования ввиду малого размера и, как следствие, быстрое «выжигание» трития. На рис. 7 приведена условная модель неподвижного мишенного устройства, мишень выделена фиолетовым цветом.



Рис. 7. Модель неподвижного мишенного устройства

В нейтронном генераторе НГ-12 пучок ионов дейтерия с энергией до 250 КэВ и током до 15–20 мА бомбардирует тритиевую мишень с удельной активностью не ниже 0,79 МКи/кг. При диаметре пучка 10–20 мм мощность, выделяемая на 1 см<sup>2</sup> поверхности мишени, равна несколько киловатт. В рассеянии этой мощности (мишень должна эксплуатироваться при температуре не– выше 150 градусов) заключается основная трудность разработки мишенного устройства. Повышение эффективности рассеяния достигается увеличением диаметра мишени и вращением ее с высокой скоростью. Это приводит к значительному усложнению конструкции мишенного устройства и разработке надежного вращающегося уплотнения. Схема устройства показана на рис. 8. Конструктивная особенность такого устройства заключается в том, что помимо разработки самого устройства надо предусматривать систему вакуумноплотного соединения неподвижного и вращающегося узлов. В ранее созданных устройствах описываемого типа такое уплотнение могло выполнять-



ся либо на основе уплотнения, наполненного фторопластом (в рабочем объёме поддерживается вакуум  $10^{-5}$  торр), либо на основе магнитной жидкости.

Рис. 8. Мишенный узел с «вращающейся» мишенью

Мишень вращается с частотой 1000 об/мин. Для герметизации устройства использовано вращающееся уплотнение. Срок службы мишени – не менее 10 часов. Подложки мишеней выполнены из бескислородной меди толщиной 2 мм с развитыми каналами охлаждения, выгнуты в сторону высокого давления и выдерживают перепад давлений до 10<sup>5</sup> Па.

Герметичность устройства обеспечивается кольцом из фторопласта, скользящего по металлической втулке. Для обеспечения равномерного прижима кольца к втулке используется дифференциальная откачка. Вход и выход воды для охлаждения мишени осуществляется через ввод с вращающимся уплотнением, расположенный в центре мишени. Поток нейтронов равен  $1-2 \times 10^{12}$  н/с.



Рис. 9. Мишени диаметром 230 мм после облучении, а – без титан-тритиевого слоя; б – с титан-тритиевым слоем

Применяются также системы с «вращающимся» пучком. Суть состоит в следующем: на подлёте к мишенному устройству пучок дейтонов проходит через устройство развёртки – электромагнит, который создаёт вращающееся магнитное поле, отклоняющее пучок от оси. За счёт этого магнитного поля пучок постоянно вращается («сканирует») по подложке. Изменяя напряжённость магнитного поля можно изменять расстояние от оси канала вывода пучка до оси самого пучка с тем, чтобы использовать всю площадь мишени.

Поток нейтронов составляет до 10<sup>13</sup> н/с. Скорость вращения пучка – 3000 об/мин. Схема мишеней показана на рис. 10. Слева – мишень диаметром 230 мм, справа – 430 мм. Поверхность мишени является сферической. Ранее, как правило, использовались мишени с развитыми каналами охлаждения, однако развитие современных охлаждающих комплексов («чиллеров») позволило отказаться от этого и перейти к гладким охлаждаемым поверхностям.



Рис. 10. а – мишень диаметром 230 мм, б – диаметром 430 мм

## Расчетно-эксперементальные исследования воспроизводимых параметров гамма-нейтронного излучения генератора

Усовершенствованная конструкция мишенного блока привела к некоторому изменению характеристик полей, излучаемых возле него. Это связано, в первую очередь, с изменением массы мишенного блока и излучающей нейтроны поверхности тритиевой мишени. Так, до модернизации в результате вращения ускоренного пучка ионов дейтерия диаметром 20 мм излучающей поверхностью мишени было кольцо диаметром 300 мм, после модернизации – круг диаметром 20 мм (т. е. диаметром пучка дейтронов) [5].

Нейтроны энергией 14,8 МэВ генерируются преимущественно по реакции D + T =He<sup>4</sup> + n + 17,6 МэВ. Энергия ускоряемых дейтронов, бомбардирующих тритиевую мишень, равна 270 кэВ. Активность тритиевых мишеней, установленных в мишенный блок, равна (1,5–2) 10<sup>3</sup> Ки. Ток ионного пучка при проведении экспериментов варьировали от сотен микроампер до десятков миллиампер. Радиометром-монитором в источнике нейтронов служил радиометр с классическим счётчиком Мак-Кибена. Стабильность его работы контролировали с применением плутоний-бериллиевого радионуклидного источника нейтронов. При измерениях счётчик Мак-Кибена устанавливают в жесткой геометрии, на фиксированном расстоянии от мишенного блока генератора.

В процессе исследований:

• осуществлена градуировка радиометра-монитора по чувствительности к нейтронам с энергией 14,8 МэВ;

• измерены флюенс, доза и энергетический спектр нейтронов и фотонов на разном расстоянии от тритиевой мишени нейтронного генератора и под разным углом к направлению ускоряемого пучка дейтронов;

• измерен энергетический спектр нейтронов, рассеянных от стен экспериментального зала. Радиометром-монитором в источнике нейтронов служил радиометр с классическим счётчиком Мак-Кибена.

Был произведен расчет флюенса нейтронов при измерении абсолютным методом по формуле (2).

$$F = \frac{n_0 r_0 C_n C_r}{\eta \varepsilon_{\gamma} \left[ 1 - \exp(-\lambda t_0) \right]} \frac{1}{\sigma N_a} \frac{\lambda t}{\left[ 1 - \exp(-\lambda t) \right]'}$$
(2)

где:  $n_0$  – скорость счета импульсов в фотопике от  $\gamma$ -квантов с энергией 934 кэВ, приведенная на конец времени облучения детектора из ниобия нейтронами;  $C_n, C_r$  – поправочные коэффициенты, учитывающие поглощение  $\gamma$ -квантов энергией 934 кэВ в самом детекторе, а также отличие в геометрии измерений детекторов и точечных источников  $\gamma$ -излучения, используемых для градуировки спектрометра;  $\lambda$ ,  $\eta$  – константа распада и эмиссия  $\gamma$ -квантов с энергией 934 кэВ ( $\lambda$  = 7,904  $\odot$  10<sup>-7</sup> c<sup>-1</sup>;  $\eta$  = 0,994);  $\varepsilon_{\gamma}$  – чувствительность спектрометра к  $\gamma$ -излучению с энергией 934 кэВ; t – время измерения наведенной активности в детекторе;  $N_a$  – число ядер нуклида – мишени <sup>93</sup>Nb в детекторе;  $\sigma$  – сечение реакции <sup>93</sup>Nb(n, 2n) при энергии нейтронов 14,8 МэВ.

Проведен расчет флюенса нейтронов при измерении относительным методом по формуле (3).

$$F = A \frac{n_0 t_0}{N_a \left[1 - \exp(-\lambda t_0)\right]} \frac{\lambda t}{\left[1 - \exp(-\lambda t)\right]} k$$
(3)

где: *n*<sub>0</sub> – скорость счета импульсов в фотопике от γ-квантов энергией 934 кэВ, приведенная на конец времени облучения детектора из ниобия

нейтронами;  $C_n$ ,  $C_r$  – поправочные коэффициенты, учитывающие поглощение  $\gamma$ -квантов с энергией 934 кэВ в самом детекторе, а также отличие в геометрии измерений детекторов и точечных источников  $\gamma$ -излучения, используемых для градуировки спектрометра;  $\lambda$ ,  $\eta$  – константа распада и эмиссия  $\gamma$ -квантов с энергией 934 кэВ ( $\lambda = 7,904 \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ ;  $\eta = 0,994$ );  $\varepsilon_{\gamma}$  – чувствительность спектрометра к  $\gamma$ -излучению с энергией 934 кэВ; t – время измерения наведенной активности в детекторе;  $N_a$  – число ядер нуклида-мишени <sup>93</sup>Nb в детекторе;  $\sigma$  – сечение реакции <sup>93</sup>Nb(n, 2n) при энергии нейтронов 14,8 МэВ; A – градуировочный коэффициент ( $A = 1,87*10^{26}$ ); k – поправочный коэффициент, учитывающий отличие в энергии нейтронов для эталонного и исследуемого источника нейтронов.

Экспериментальное исследование характеристик полей излучения на разном расстоянии от мишенного блока нейтронного генератора проводили также с применением сцинтилляционного спектрометра с кристаллом стильбена. Кроме того, измеряли спектр нейтронов и γ-излучения за слоем урана и слоями урана, графита и карбида бора (моделирующее опорное поле МОПС-3).

В спектрометре использовались кристаллы стильбена размером 40×40 и 15×10 мм. Кристаллы стильбена размером 40×40 мм применяли для измерения спектра нейтронов и фотонов на расстоянии от мишенного блока (от тритиевого слоя мишени до геометрического центра кристалла) больше 100 см, размером 15×10 мм – меньше 100 см. Провести измерения при расстоянии меньше 25 см не удалось из-за наличия интенсивного магнитного поля, обусловленного коммутирующим ускоренный пучок дейтронов магнитом.

Показано сравнение экспериментальных данных по выходу нейтронов, полученных с применением спектрометра с кристаллом стильбена размером 15×10 мм и радиометра-монитора со счетчиком Мак-Кибена.

Поток нейтронов, измеренный спектрометром с кристаллом стильбена, рассчитывали по формуле. Расхождение результатов, полученных двумя методами, не превышает 2 %. В то же время необходимо отметить, что оцененная погрешность данных со спектрометром со стильбеном составляет 4–5 %. Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Способ измерения	Расстояние мишень-центр кристалла, см					
	33.5	53.5	153.5	425		
Радиометр со счётчиком Мак-Кибена	3,74·10 <sup>8</sup>	9,35·10 <sup>8</sup>	5,21·10 <sup>9</sup>	1,83.1010		
Спектрометр со стильбеном размером 15×10 мм.	3,70·10 <sup>8</sup>	9,50·10 <sup>8</sup>	5,17·10 <sup>9</sup>	1,84.1010		

На рис. 11 (а, б, в) приведены графики энергетических спектров нейтронов: а – энергетический спектр нейтронов реакции T(d, n), измеренный с использованием кристалла стильбена размером  $15 \times 10$  мм на расстоянии 53,5 см от мишени; б – Энергетический спектр нейтронов реакции D(d,n), измеренный с использованием кристалла стильбена размером  $15 \times 10$  мм на расстоянии 153,5 (1), 53,5 (2), 53,5 см (3) и под углом 0, 0 и 90° относительно оси
мишени соответственно; в – энергетический спектр нейтронов, обусловленый рассеянными в помещении нейтронами реакции T(d, n) и измеряемый с использованием кристаллами стильбена размером 15×10 мм на расстоянии 153, 5 (1) и 425 см (2) от мишени.



Рис. 11. Графики энергетических спектров нейтронов: а – энергетический спектр нейтронов реакции T(d, n), б – Энергетический спектр нейтронов реакции D(d,n), в – энергетический спектр нейтронов

На основе полученных данных сделаны следующие выводы.

• Измерены спектры нейтронов и излучения на расстоянии 0,25–4 м от тритиевой мишени мощного нейтронного генератора в направлении ускоряемого пучка дейтронов (до 270 кэВ).

• Оценен возможный максимальный вклад нейтронов, генерируемых по реакции D (d, n) в общий поток нейтронов из мишенного блока генератора.

• Измерены спектр и флюенс нейтронов, рассеянных от стен, пола и потолка экспериментального зала, на разном расстоянии от мишени генератора.

• Созданный аппаратно-методический комплекс, включая нейтронный генератор, радиометр-монитор со счетчиком Мак-Кибена, спектрометр излу-

чения могут обеспечить оперативное прецизионное моделирование термоядерных спектров.

• Целесообразно модернизировать спектрометр с кристаллом стильбена, а также совершенствовать методики и программы расшифровки спектров для расширения диапазона измерения спектра нейтронов в сторону меньшей энергии нейтронов (до 0,1 МэВ).

Сравнение различных типов генераторов нейтронов приведено в табл. 2.

Т	a	б	П	и	П	а	2
-	u	v			щ	u	-

Наименование нейтронного генератора/ параметры	НГ-12-2	НГ-11 И	НГ-11И-1	НΓ-10	ΗΓ-13
Ускоряющее напряжение, кВ	250-300	150–160	150–160	150	250-270
Ток пучка, мА	15	5	5	0,3	15/60
Диаметр пучка, мм	20	5	5		10-20/20-40
Поток нейтронов, нейтр/с	2*10 <sup>12</sup>	5*10 <sup>11</sup>	2*10 <sup>11</sup>	$2*10^{10}$	10 <sup>13</sup>
Импульс, мкс	10-100	1-100		2-100	10-1000
Частота импульса, Гц	1-1000	10-1000		10-10000	10-1000
Импульс, нс	1–3	2-10	2-3		
Частота импульса, МГц	1,2,4	1	1		

В таблице 3 показано сравнение с зарубежными аналогами по потоку нейтронов.

#### Таблица 3

Параметр	Нейтронные генераторы НИИЭФА	NI-NEG I Китай	NI-NEG II Китай
Поток нейтронов, н/с	10 <sup>13</sup>	$10^{12} - 10^{13}$	10 <sup>15</sup> –10 <sup>16</sup> (теоретически), устройство в раз- работке, фактически – неизвестно

На рисунке 12 приведены фотографии зарубежных комплексов.



Рис. 12. Источник ионов и транспортировка низкоэнергетического пучка в HINEG-I, (а), (б) – Вращающаяся тритиевая мишень HINEG-I

Среди применений потоков нейтронов в стационарном и импульсном режимах можно выделить основные:

• Проведение испытаний и исследований на радиационную стойкость различных объектов и материалов.

• Исследование воздействия нейтронного излучения на биологические объекты.

• Проведение нейтронно-активационного анализа.

• Проведение научно-исследовательских работ при создании технологий радиационного воздействия нейтронного и гамма-излучения для целей медицины, сельского хозяйства и экологии.

• Создание комплексов для контроля делящихся веществ и поиска взрывчатых веществ.

 Использование в составе комплектов аппаратуры для калибровки и сертификации источников нейтронов и приборов для измерения параметров потоков нейтронного излучения.

#### Применение НГ-12И для нейтронной терапии

Началом рождения нейтронной терапии можно считать 1938 год, когда после создания Эрнестом Лоуренцом в 1932 году циклотрона, уже в 1938 году он вместе со своим братом, врачом по профессии, впервые применил генерируемые на берилиевой мишени в результате (p, n) реакции нейтроны для лечения своей матери, страдавшей онкологическим заболеванием.

Второе рождение нейтронной терапии состоялось в конце 60-х годов 20 века, и уже к началу 21 века более чем в 30 медицинских онкологических центрах проводилась в том или ином виде нейтронная терапия.

Применение НГ-12 для нейтронной терапии началось с 2000 года в г. Снежинске. В 2003–2005 гг. была проведена модернизация оборудования с учетом эксплуатационных особенностей. Научно-методическое сопровождение работ по нейтронной терапии осуществляется специалистами Челябинского областного онкологического диспансера.

Источником нейтронов с энергией 14 МэВ является генератор нейтронов HГ-12. Поток нейтронов  $1,5 \times 10^{12}$  нейтр/сек получается при бомбардировке тритиевой мишени ионами дейтерия током до 30 мА и формируется далее составным коллиматором (45 см железа + 15 см борированного полиэтилена + 5 см железа). Расстояние от источника до облучаемой поверхности равно 105 см.

В медицинском канале вращавшаяся с частотой 500 об/мин мишень диаметром 230 мм облучалась пучками D+1, D+2, D+3, которые разделены в пространстве с помощью дополнительного масс-сепаратора, установленного непосредственно перед мишенью. Это позволяло использовать весь пучок, полученный из ускорителя, при сохранении высокого срока службы мишени. При ускоряющем напряжении 220 кВ и токе пучка 15 мА был получен поток нейтронов 1,4·10<sup>12</sup> с<sup>-1</sup>. Вместе с тем из-за трудностей в изготовлении мишеней большого диаметра в настоящее время работы проводятся с мишенями диаметром 90 мм, что существенно ограничивает возможности установки. В качестве опорного метода нейтронных измерений на месте облучаемого объекта использовался метод нейтронно-активационных детекторов, а также дозиметры смешанного нейтронного и гамма-излучений ДКС-05М на основе малогабаритных ионизационных камер из полиэтилена и графита, методика твердотельных делительных конверторов и термолюминисцентные дозиметры. Показано, что средняя энергия нейтронов в свободном пространстве на оси коллиматора составляет 10,5 МэВ, доля гамма-излучения – 4–8 %.

К настоящему времени было проведено лечение более 2000 человек с локализацией опухоли в области головы и шеи. План и схему лечения разрабатывали специалисты диспансера, исходя из эксплуатационных возможностей нейтронного генератора.

Время одного облучения около 30 мин, доза ~0,3 Гр, число облучений на одного пациента восемь (по два облучения в день). Суммарная доза по нейтронам составила 2,4 Гр, доза по изоэффекту (с учетом ОБЭ) –14,4 Гр [3,4].

#### Имитационное ионное облучение

Материалы, используемые в быстром реакторе, а также перспективных установках ADS, ITER, подвержены высоким дозам облучения нейтронами. Облучения материалов нейтронами приводит к изменению их физических и механических свойств и поэтому существенно влияет на работоспособность конструкций ядерных реакторов. Основным фактором, определяющим эти изменения, является нарушение кристаллической решетки, характеризующееся числом смещений атомов в кристаллической решетке за время облучения (число смещений на атом, англ. – *displacements per atom*, dpa). Это излучение вызывает серьезное радиационное повреждение материалов, что приводит к разрушению оборудования [6]. Исследование радиационных повреждений, обусловленных облучением большими дозами, весьма актуально и важно. Однако это исследование замедляется из-за отсутствия нейтронных и протонных источников, имеющих высокие плотности потоков частиц. Моделирование с использованием облучения тяжелыми ионами представляет эффективный путь такого исследования. В настоящее время в АО «НИИЭФА» разрабатывается циклотрон многозарядных ионов, основные параметры которого приведены в табл. 4. Модель системы внешней инжекции (а) и основного магнита (б) показаны на рис. 13.



Рис. 13 (а, б). Модель циклотрона многозарядных ионов

Т	аб	ЛИ	ца	4
---	----	----	----	---

Система инжекции	Внешняя		
Тип источников	На базе электронно – циклотронного резонанса и электронно-лучевой		
Ускоряемые ионы	C, O, Ne, Si, Ar, Fe, Kr, Ag, Xe, Bi		
Энергия инжекции ионов, МэВ/нуклон	8–15		
Ток ионов, мкА	1,4-40		
Диаметр полюса электромагнита, мм	4000		
Индукция в центре, Тл	1,29–1,6		
Масса магнита (Fe/Cu), т	870/63		

#### Заключение

Утвержденный план правительства РФ по реализации федеральной программы развития синхротронных и нейтронных исследований на 2019–2027 гг. включает в себя создание установок класса «мегасайенс», среди которых роль АО «НИИЭФА» является одной из ключевых. Продолжается развитие линейки нейтронных генераторов типа НГ, серии циклотронов типа СС (Compact cyclotron), ведётся разработка компактного циклотрона с локальной защитой для снижения радиационной нагрузки на персонал. Среди перспективных разработок можно особенно выделить работы по созданию ускорительного комплекса многозарядных ионов для имитаций условия космического пространства с целью испытаний электронной компонентной базы на радиационную стойкость с энергией 8–15 МэВ, а также ускорителя протонов с изменяемой энергией в диапазоне 30–250 МэВ.

#### Список литературы

1. Ворогушин М. Ф., Строкач А. П., Филатов О. Г. Ускорители НИИЭФА прикладного назначения //Письма в ЭЧАЯ. 2016. Т. 13. № 7(205). С. 1251–1256.

2. Ванин А. В., Гавриш Ю. Н. Современные циклотронные комплексы НИИЭФА// Физика и техника ускорителей // Письма в ЭЧАЯ. 2018. Т. 15, № 7 (219). С. 764–769.

3. Воронин Г. Г., Морозов А. В., Свиньин М. П. и др. Современное состояние и перспективы развития генератора нейтронов НГ-12И для нейтронной терапии и прикладных исследований // Атомная энергия. 2003. Т. 94. Вып. 2. С. 127.

4. Воронин Г. Г., Морозов А. В., Свиньин М. П., Солнышков Д. А. (ФГУП НИИЭФА им. Д. В. Ефремова), Кирюшкин С. В., Магда Э. П., Мокичев Г. В., Сауков А. И., Семков А. Л. Современное состояние и перспективы развития генератора нейтронов НГ-12И для нейтронной терапии и прикладных исследований // (РФЯЦ-ВНИИТФ им. Е. И. Забабахина). Атомная энергия, 2003, февраль. Т. 94, вып. 2. С. 166–171.

5. Севастьянов В. Д., Трыков Л. А. Исследование характеристик полей нейтронов и У-излучения генераторов нейтронов с энергией 14 МэВ при использовании спектрометра с кристаллом стильбена // Измерительная техника. 2008. № 5. С. 53–58.

6. Андрианов С. Л., Зиятдинова А. В., Федин П. А., Никитин А. А., Кулевой Т. В., 2-х канальный ускорительный комплекс на базе установки ТИПР-1, Институт теоретической и экспериментальной физики им. А. И. Алиханова, Молодежная конференция по теоретической и экспериментальной физике МКТЭФ-2019, НИЦ «Курчатовский институт», 25–28 ноября 2019 г. УДК 621.039.663

## Концепция замкнутого тритиевого цикла для исследований технологий термоядерного реактора на базе центра коллективного пользования «Тритий»

#### С. С. Ананьев, Б. В. Иванов

НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Ananyev\_SS@nrcki.ru

В статье описана концепция тритиевой инфраструктуры, которую планируется создать в рамках центра коллективного пользования «Тритий» для работы с количествами трития около 500 г и с потоками до 100 м<sup>3</sup>Па/с, характерными для перспективных термоядерных установок и источников нейтронов. Предлагаемая концепция, позволит испытывать и развивать технологии переработки тритийсодержащих сред и обеспечивать условия для будущих масштабных экспериментов с использованием трития. Этот уникальный центр позволит проводить фундаментальные и прикладные исследования с использованием трития, направленные на разработку и оптимизацию систем термоядерного топливного цикла а также других направлений. Работа центра позволит подготовить кадровый резерв специалистов по направлению науки и техники.

#### Введение

Практически все кандидатные ядерные реакции синтеза предполагают использование изотопов водорода в качестве одного или нескольких компонентов топлива. Тритий будет присутствовать (в качестве компонента топлива и продукта) в реакциях D-T и D-D [1].

Термоядерная установка, использующая тритий в любом, даже самом малом количестве, требует наличия тритиевого топливного цикла. Такой комплекс (далее – ТЦ) [2. 3] является одной из важнейших систем, необходимых для обеспечения работы термоядерного реактора (ТЯР) или термоядерного нейтронного источника (ТИН).

Центр коллективного пользования «Тритий» – это проект площадки для отработки и демонстрации в промышленном масштабе ключевых тритиевых технологий, необходимых для реализации термоядерного синтеза и безопасной эксплуатации других тритиевых объектов (например, атомных электростанций в условиях образования трития и др.). Тритиевая инфраструктура позволит проводить фундаментальные наукоёмкие исследования, связанные с радиоактивным изотопом водорода – тритием, производить разработку и оптимизацию конструкции систем термоядерного топливного цикла, осуществлять подготовку специалистов высокой квалификации.

#### Топливный цикл термоядерной установки

Предполагается, что будущие реакторные термоядерные установки промышленного масштаба будут использовать реакцию синтеза дейтерия и трития, хотя тритий является редким и радиоактивным элементом с периодом полураспада 12,3 года. В современных экспериментальных термоядерных установках используется тритий, производимый в качестве побочного продукта в реакторах деления с тяжеловодным замедлителем, в масштабах на много порядков меньших, чем необходимые для коммерчески привлекательного производства электроэнергии на термоядерном реакторе. Работа гибридных реакторов, сочетающих в себе реакции синтеза и деления, может потребовать существенно меньшего количества трития в качестве топлива, однако в них воспроизводство трития практически исключено (так как нейтрон будет потрачен не для реакции трансмутации, а для производства трития) [4]. Во всех случаях, обеспечение и поддержание достаточных запасов трития имеет решающее значение для стратегии развития термоядерных реакторов и развития атомной энергетической отрасли.

Любая перспективная термоядерная установка или реактор, использующий тритий, требует тритиевого топливного цикла, способного перерабатывать весь тритий, который не участвовал в реакции термоядерного синтеза, выделять тритий и дейтерий и удалять примеси, а также обеспечивать разделение дейтерия и трития для выделения компонентов топлива достаточной чистоты и в достаточном качестве для поддержания плазменных операций. Кроме того, термоядерным реакторным установкам необходимо будет поддерживать самообеспечение по тритию, генерируя тритий со скоростью, превышающей скорость выгорания и радиоактивного распада. Этот тритий необходимо извлечь из бридеров, очистить и ввести в топливный цикл. Наконец, топливный цикл должен удалять как можно больше трития из всех потоков выхлопных газов, включая потоки газообразных и жидких отходов, чтобы минимизировать воздействие на окружающую среду. Невыполнение этого требования приведет не только к экологическому ущербу, но и к ненужным потерям трития, что приведет к увеличению эксплуатационных расходов. Дополнительно задачей термоядерного топливного цикла является обеспечение безопасной эксплуатации, минимальной радиационной нагрузки на персонал и окружающую среду.

Исходя из вышеперечисленного, для работы термоядерной установки при условии ее самообеспечения по тритию необходимо повышать долю используемого трития, то есть отношение «сгорающего» трития к общему количеству трития в топливном цикле. Задача по повышению доли «сгорающего» трития относится к плазменным технологиям и в настоящее время ведутся активные работы в этом направлении на различных стендах и установках по всему миру. Минимизация количества трития во всех системах топливного цикла и увеличение его производства являются задачами тритиевых технологий. Уменьшение количества трития в системах топливного цикла возможно за счет повышения эффективности процессов переработки тритийсодержащих смесей, внедрения новых технологий, отказа от периодических процессов в пользу непрерывных, увеличения времени непрерывной работы оборудования за счет повышения его надежности, оптимизации систем ТЦ и др.

Проблема самообеспечения тритием значительно повышает требования к эффективности обращения, получения и переработки трития и его соединений в топливном цикле термоядерных установок. В условиях низких значений доли «сгорающего» трития только развитие тритиевых технологий позволяет достичь самообеспечения по тритию термоядерных установок. В настоящий момент требования к системам ТЦ перспективных установок являются технологическим и научным вызовом, решение которого возможно только в рамках специализированных тритиевых лабораторий.

В физических установках вакуумная система обеспечивает необходимые условия для формирования, подпитки и удержания плазмы, а также работы средств дополнительного нагрева плазмы, ввода в установку вспомогательных газов и откачки всех отработанных газов (включая изотопы водорода и их химические соединения). Принципиальным отличием ТЯР/ТИН от экспериментальных установок будет работа в режиме длинных разрядов или стационарном, существенно большие количества трития и наличие бланкета. Бланкет, в широком смысле термина, предполагается для утилизации энергии нейтронов и синтеза целевых нуклидов (в том числе, трития). Вакуумная система ТЯР/ТИН совместно с «тритиевым заводом» образуют вакуумнотритиевый комплекс (ВТК), дополнительными функциями которого является подготовка и подача в реактор компонентов топлива, включая тритий, замкнутая (циклическая) переработка продуктов термоядерной реакции и извлечение синтезируемого в бланкете трития. Функциональные элементы ВТК показаны на рис. 1.



Рис. 1. Условная структурная схема вакуумно-тритиевого комплекса ТЯР с магнитным удержанием [2]

### Развитие тритиевого топливного цикла в России и мире

В 70-90 гг. XX века были созданы крупные токамаки (установки с магнитным удержанием плазмы) для проведения термоядерных экспериментов, в т. ч. с тритием, и соответственно, включавшие системы ТЦ: TFTR (США), JET (Евроатом), ТСП (СССР/Россия). На токамаках ТFTR и JET были проведены эксперименты с тритием (~ 100 грамм трития переработали за экспериментальную компанию в 1990-х и, увеличив этот показатель до 1 кг, в компании 2021–2023 гг.). Помимо термоядерных установок, создавались специализированные комплексы для разработки тритиевых технологий и испытания оборудования. В 90х годах в РФЯЦ ВНИИЭФ для моделирования процессов вакуумно-тритиевого комплекса ТЯР и ресурсных испытаний технологического оборудования был сформирован крупномасштабный тритиевый контур (с общим количеством перерабатываемого трития до 200 г). Подобные лаборатории и комплексы были созданы в Японии (Tritium processing laboratory, TPL), США (Tritium Systems Test Assembly, TSTA) и Германии (Tritium Laboratory Karlsruhe, TKL). В 21 веке работы с тритием были свернуты в ряде крупных лабораторий, а в остальных посвящены различным научным и практическим вопросам. Не принимая во внимание тритиевых комплексов физических установок (эксперименты Троицк ню-масс, эксперимент Katrine в TKL, эксперименты на комплексе «Акулина» в Дубне, эксперименты в National Ignition Facility в Ливерморской национальной лаборатории и др.) на сегодняшний день системные работы по технологиям топливного цикла сосредоточены в КІТ (Технологический институт Карлсруэ), ORNL (Ок-Риджская национальная лаборатория), ряде лабораторий в Китае и ряде исследовательских центров, осуществляющих эксперименты на термоядерных установках – токамаках и стеллараторах. При этом работы с тритием проводят только в некоторых из них. Для отработки технологий топливого цикла с использованием трития в релевантных количествах требуется создания специализированной инфраструктуры, например, какой является центр НЗАТ в Culham Center [5]. В России исторически развиты технологии обращения с тритием, однако они в первую очередь ориентированы на инжекцию топливных макровастиц и военное применение. Для реализации существующего в России задела [6–8], необходимы кооперация и координация работы десятка различных институтов – ведущих организаций в своих областях [89] и создание специализированной стендовой базы для испытания технологий ТЦ в РФ.

С 2021 года в России реализуется комплексная программа ГК Росатом «Развитие техники, технологий и научных исследований в области использования атомной энергии в Российской Федерации на период до 2030 г.» (далее РТТН) в рамках которой действует федеральный проект «Развитие термоядерных и инновационных плазменных технологий» (далее ФП-3) [10, 11]. Согласно паспорту проекта к 2035 году должно быть выполнено концептуальное и техническое проектирование гибридной реакторной установки на базе токамака (ГРУ) и ранее реализован проект токамака с реакторными технологиями (ТРТ), оснащенного топливным циклом, рассчитанным на работу с тритием.

Как отмечалось ранее [9, 12], для создания действующей системы ТЦ в составе токамака необходимо пройти несколько этапов:

1. Создание комплекса лабораторных стендов для проведения исследований и улучшения отдельных систем топливного цикла (системы на новых физических принципах с улучшенными характеристиками). Создание таких стендов необязательно, но крайне желательно для подготовки научного персонала и улучшения характеристик системы в целом.

2. Создание безтритиевого протий-дейтериевого топливного цикла, тестирование и ресурсные испытания всех систем топливного цикла в ходе совместной работы. Эта система может быть создана на любой площадке, близость к токамаку не нужна.

3. Создание тритиевого топливного цикла. Эта система может быть создана на любой площадке, где есть разрешение и опыт работы с большим количеством трития.

4. Создание системы тритиевого топливного цикла на токамаке.

Реализация 4 этапа без реализации 2 и 3 этапов несёт существенные риски, связанные со сложностью комплекса топливного цикла, необходимостью предварительной отработки систем и проведения ресурсных испытаний, оптимизации технолоий и др.

Отдельно стоит обратить внимание на необходимость повышения уровня технологий обращения с тритием и повышения уровня подготовки персонала, а также увеличение общего количества инженерно-технического и научного персонала в данной отрасли. Необходимо обеспечить своевременную передачу уникального опыта, и не допустить утрату компетенций, носителями которых зачастую являются несколько человек в стране. Требуемая стендовая база и отдельные установки, могут быть созданы в рамках реализации комплексной программы РТТН или создаваемого в г. Сарове Национального центра физики и математики (НЦФМ). Развитие технологий в критических областях для достижения требуемого уровня готовности в запланированное время и подготовка кадров могут быть осуществлены в ряде научных и профильных образовательных организаций. Однако отработка тритиевых технологий потребует специализированной инфраструктуры и коллектива с опытом работы с большими количествами трития. В РФ такие условия есть в Российском федеральном ядерном центре ВНИИЭФ (Саров) и Производственном объединении «Маяк» (Озерск). Авторам представляется наиболее разумным формирование тритиевого центра в г. Сарове в рамках воздаваемого там НЦФМ.

#### Направления деятельности в ЦКП «Тритий»

Создание ЦКП мирового уровня необходимо и оправдано для решения стратегических задач РФ в области ядерной и термоядерной программ, фундаментальной и прикладной науки при обращении с тритием и его соединениями. Инфраструктура мирового класса, соответствующая всем современным требованиям радиационной безопасности, должна обеспечить проведение научно-исследовательских и опытно-промышленных работ в области обращения с тритием и распространения опыта и компетенций обращения с тритием и его соединениями.

Центр должен быть укомплектован современным оборудованием и позволять проводить на своей площадке все необходимые работы по пробоподготовке, материаловедческим исследованиям, анализу газов, созданию и тестированию технологических процессов. Для этого в составе ЦКП должны присутствовать

• Аналитическая лаборатория, включающая:

 – анализ газовых сред и поверхности (масс-спектрометрия, радиохроматография, КРС и ИК – спектроскопия);

- термоаналитическое оборудование;

- рентгенофазовый анализ;

- стенды радиометрического анализа поверхностей тел и жидких сред;

- дозиметрическое оборудование.

• Технологическая лаборатория, включающая:

 комплекс термической обработки на базе вакуумных печей и термокамер;

 – комплекс термобарической подготовки образцов при воздействии трития;

 установку лазерной и электро-лучевой сварки в контролируемой газовакуумной среде;

– комплекс оборудования для нанесения на образцы защитных или адсорбирующих покрытий.

• Материаловедческая лаборатория, включающая:

 комплекс для исследований взаимодействия трития с материалами, включая металлогидриды (механические, термодинамические, кинетические характеристики, фазовые диаграммы);

- металлографический комплекс;

 – микроструктурный анализ (просвечивающий и сканирующий электронные микроскопы).

• Лаборатория испытаний систем ТЦ, включающая:

 – инфрастуктурный комплекс отработки тритиевых систем с испытательной площадкой и установками хранения и очистки газовой среды;

- установки каталитического разложения водородных соединений;

- установки разделения изотопов водорода;

- комплекс переработки твердотельных и сверхтяжеловодных отходов;

– элементы замкнутых тритиевых циклов.

В ЦКП могут быть проведены испытания и отработка тритиевых систем проектируемых и создаваемых физических установок УФЛ, ТИН, и ТRT, а также быть созданы новые тритиевые технологии для перспективных проектов ГРУ, ДЕМО и др. Помимо этого в НЦФМ могут быть проведены сопутствующие работы по направлению «физики топливного цикла»:

 – расчетно-теоретические работы по ТЦ и кандидатным материалам термоядерных установок;

 исследования по взаимодействию газов и плазмы с материалами ТЯР/ТИН, в т. ч. содержащими индуцированные дефекты кристаллической структуры;

 – экспериментальные работы по процессам в технологических системах ТЦ;

- образовательные программы по профильным направлениям.

#### Стационарный замкнутый топливный цикл

Одним из главных направлений деятельности ЦКП должна стать интеграция и отработка технологий топливного цикла в стационарном режиме работы термоядерной установки, обеспечивающих оборот компонентов топлива через системы ТЦ и экспериментальные установки. Непрерывная работа всех систем ТЦ является важным отличием перспективных стационарных установок (например, DEMO и др.) от действовавших (TFTR) и действующих (JET) и некоторых проектируемых (например, ИТЭР). До настоящего времени опыт разработки топливного цикла ограничивался периодическим режимом работы. Для будущих термоядерных установок масштабирование периодического топливного цикла нецелесообразно, так как не позволяет достичь самообеспечения по тритию из-за связанного с этим длительного времени обработки, увеличения содержания изотопов водорода в системах ТЦ, а также увеличения соответствующих эксплуатационных расходов и требований безопасности. Более того, все потенциальные технологии ТЦ были протестированы только изолированно, а не совместно друг с другом и/или в стационарных режимах работы.

Для выявления критических областей и технологий, требующих доработки, необходим анализ состояния и степени готовности технологий с точки зрения их применения в ТЦ токамака. Такой анализ был проведен [6–8] в дополнение к работам по концептуальному проектированию ТЦ и выбору оптимальной архитектуры [3, 13], а также оценке целевых потоков и составу газа [13–16]– что совместно определяет кандидатные технологии для ТЦ.

Ориентируясь на актуальные проекты термоядерных установок, в РФ были выбраны основные технологии-кандидаты для отработки в ЦКП. Топливный цикл на основе комбинаций этих технологий должен быть создан и отработан для определения оптимальных рабочих параметров и эксплуатационных режимов. Целью отработки является согласование отдельных систем ТЦ в различных сценариях эксплуатации пилотной установки (релевантной тритиевой петле). Замкнутый стационарный топливный цикл также позволит проводить экспериментальные кампании в ЦКП научным группам в рамках деятельности НЦФМ и РТТН совместно с другими организациями-партнерам для определения перспективных направлений работ для дальнейшей деятельности.

Одной из возможных проблем для стационарно работающих контуров ТЦ может быть возрастание выбросов и более высокая вероятность случайного выброса трития в помещения установки/предприятия или окружающую среду. Работа замкнутого стационарного цикла с релевантными для термоядерных установок составом газа, количеством трития и используемыми технологиями (в т.ч. детритизации) позволит продемонстрировать наилучшие доступные методы минимизации потенциального выброса и/или компенсации возможных последствий. В будущем, в этот цикл могут быть включены альтернативные (перспективные) технологии топливного цикла. Этот объект инфраструктуры предоставит возможность протестировать всеобъемлющую аналитическую систему для целей мониторинга и контроля трития.

В соответствии с правилами работы с тритием, на площадке термоядерной установки должны быть осуществлены меры по контролю и учету количества трития. Обычно это означает контроль количества, местонахождения и перемещение трития в системах топливного цикла и на площадке в целом. Данные мероприятия в периодическом сценарии работы легко осуществимы посредством статических измерений давления, объема, температуры и концентрации (PVTc-измерения) [1, 17] (в тритиевой кампании JET DTE2 количество рабочих дней на установке, идущих подряд, не превышало 4 в связи с необходимостью проведения процедур учета трития [18]). PVTc-измерения – надежный метод, но его сложно реализовать в стационарно работающем ТЦ. Тритиевая инфраструктура ЦКР «Тритий» должна стать неотъемлемой частью разработки и тестирования методов непрерывного контроля и учета трития, включая измерения расхода газовых смесей в различных режимах работы токамака, экспресс анализ газовых смесей с помощью газовой хроматографии или лазерной рамановской спектроскопии и др.

Замкнутый стационарный топливный цикл должен состоять из нескольких подсистем, каждая из которых включает в себя основные технологиикандидаты и выполняет определенную функцию (см. рис. 2). Системы, хранения, подготовки и распределения включают гидридные ловушки для хранения изотопов водорода, резервуары и распределительные коллекторы, и позволят моделировать подпитку топливом, воздействие системы предотвращения разрушения (срыва плазмы) в токамаке, инжекцию нейтральных пучков и регенерацию криосорбционных насосов нагревных инжекторов и др. Помимо использования гидрида урана для хранения водорода должны быть отработаны другие сорбционные составы, обеспечивающие широкий диапазон возможностей для всех систем ТЦ. Компоненты топлива и примесные газы будут вводиться в «симулятор» вакуумной камеры токамака, откуда смесь газов – «выхлоп» будет извлекаться системой откачки. Эта установка позволит, в том числе, протестировать различные виды насосно-компрессорного оборудования в совместимом с тритием исполнении – для применения в вакуумнотритиевых системах ТЯР/ТИН, а также отработать режимы с последовательной регенерацией крионасосов, актуальные для системы пучкового нагрева стационарных термоядерных установок. С использованием симулятора вакуумной камеры и дополнительного экспериментального оборудования должны быть отработаны режимы подпитки плазмы топливом и стимуляции неустойчивостей на ее краю посредством инжекции криогенных пеллет, выполненных из газа различного изотопного состава.



Рис. 2. Подсистемы тритиевой инфраструктуры ЦКП «Тритий»

Переработка топлива для удаления примесей и продуктов термоядерных реакций подразумевает выделение из моделируемого «выхлопа» вакуумной камеры ТЯР/ТИН изотопов водорода с использованием мембранных реакторов с металлическими мембранами, имеющими селективность по водороду. Комбинация каталитических и мембранных реакторов позволит выделять большую часть изотопов водорода из химических соединений, образующихся в «выхлопе» (аналогично установке «CAPER» в TLK KIT). Отработка технологий эффективного извлечения водорода из смеси газов является наиболее важной для ТЦ, поскольку может определять архитектуру ТЦ и параметры остальных его систем. Расположение мембранных элементов каскадом позволит осуществлять непрерывную обработку водородосодержащих потоков, а также исследовать кинетические и термодинамические параметры выделения водорода. На оборудовании комплекса должны быть протестированы молекулярные сита (включая криогенные) и неметаллические мембраны в рамках развития перспективных технологий ТЦ. В составе комплекса планируется создание оборудования для отработки технологии выделения водорода на сверхпроницаемых мембранах.

Получения газов высокой чистоты осуществляется за счет использования систем разделения изотопов водорода. В состав комплекса систем будут входить различные технологические решения (низкотемпературная ректификация и хроматография), каждая из которых имеет свое рабочее окно параметров для эффективного применения. Планируется отработать перспективную технологию термоциклической адсорбции TCAP.

Газы (в том числе, атмосфера помещений и боксов), содержащие тяжелые изотопы водорода должны быть обработаны для снижения их концентрации до требуемого уровня – для этого планируется применение технологии физового изотопного обмена. Контроль состава атмосферы и потоков газов в системах ЦКП будет контролироваться аналитической системой для обеспечения радиационной безопасности. Планируется демонстрация технологии на основе химического изотопного обмена для переработки тритийсодержащих жидких отходов к концентрациями релевантными для ТЯР/ТИН, что позволит обосновать возможность её применения в масштабных термоядерных установках и в контуре АЭС или решения прикладных задач.

В совокупности эти системы образуют замкнутый контур, который будет работать в непрерывном режиме, что позволит моделировать замкнутый топливный цикл для поддержки стационарных операций с плазмой ТЯР/ТИН – от подачи топлива до регенерации и воспроизводства трития.

#### Обработка топлива для подпитки плазмы токамака

Поддержание плазменных сценариев потребует прецизионной подачи компонентов топлива различными системами инжекции. Помимо отработки непосредственно технологий ввода топлива нужно обеспечить получение и подачу требуемых топливных композиций в системы ТЦ. Топливный цикл должен включать средства выделения изотопов водорода из «выхлопных» газов и их разделение в стационарном режиме. Разделение изотопов – сложный процесс, который возможен благодаря относительно небольшим различиям в физических и физико-химических свойствах соединений протия, дейтерия и трития.

В зависимости от специфики термоядерной установки в его ТЦ может быть включена обработка непрерывных потоков выхлопных газов, либо периодических выхлопов от регенерации криопанелей. В обоих случаях необходимо извлекать газы высокой чистоты, с прецизионно контролируемым составом, не увеличивая при этом запасов трития, «простаивающего» в системах обработки ТЦ. Состав газа. Для получения заданных смесей топливного газа на площадке ЦКП и в ТЦ будущих ТЯР/ТИН величины потока и состав газа должны измеряться с высокой точностью, а технологические потоки должны быть проконтролированы для обеспечения безопасной эксплуатации. Для этого необходимо отработать автоматизированные процедуры:

а) контроля состава потока между системами обработки ТЦ (включая системы инжекции).

б) контроля величины потока с учетом изменяющегося состава.

В обычных промышленных условиях изменением состава технологических потоков можно легко управлять, поскольку физические свойства компонентов существенно не изменяются. Близкий атомный вес изотопов водорода при существенных различиях их свойств может затруднить оперативную компенсацию изменений в составе потока, что приведет к неправильной скорости потока и/или состава, подаваемого в последующие системы ТЦ. Это в свою очередь может негативно отразиться на сценарии плазменного разряда в целевой термоядерной установке.

Комплекс систем подготовки газообразных топливных смесей, симулятора вакуумной камеры и откачки «выхлопа» позволит исследовать способы точного управления газовыми и технологическими потоками с изменяющимся составом, чтобы наилучшим образом моделировать релевантные для ТЯР/ТИН потоки выхлопных газов. Системы должны быть автоматизированы и использовать различные аналитические методы для отслеживания изотопов водорода в реальном времени.

Разделение изотопов водорода. Наиболее эффективной непрерывной технологий разделения изотопов водорода является криогенная ректификация. Ключевыми преимуществами этой технологии являются ее эффективность при разделении смесей и возможность регулирования продуктового потока за счет изменения параметров в колоннах (например, температуры и давления в колоннах, соотношения потоков жидкости и газа). Однако данная технология позволяет регулировать обогащенный по целевому изотопу поток в достаточно узком интервале и требовательна к величине входящего потока и его изотопному составу, что делает невозможным значительное изменение производительности установки и снижает общую «гибкость» топливного цикла к изменению потоков между системами без использования дополнительного оборудования (например, ресиверов). Система разделения изотопов водорода в составе ТЦ ЦКП «Тритий» будет использовать технологию криогенной ректификации в каскаде до четырех дистилляционных колонн, одной из задач работ с данной технологией будет увеличение возможностей по регулировке производительности и снижение количества трития в системе. Используя связку компонентов замкнутого ТЦ можно будет проверить влияние различных схем регенерации криогенных панелей и сценариев работы перспективной термоядерной установки на эксплуатационные характеристики системы криогенной ректификации водорода.

Как уже было отмечено выше, помимо технологии криогенной ректификации будет исследована технологии хроматографического разделения, в частности термоциклическая адсорбция, которая обладает рядом преимуществ по сравнению криогенной ректификацией, которые могу быть использованы составе ТЦ ТЯР/ТИН. Минимизация запасов трития. Распространенный в промышленности подход к обеспечению сглаживания колебаний расхода и состава потока заключается во включении функции хранения в технологический процесс. Однако для топливных циклов термоядерных установок хранение больших количеств трития не является подходящим решением [3, 19]. Это означает, что для промышленной эксплуатации ТЦ при их стационарной работе выбранная архитектура ТЦ и технологические решения должны обеспечить:

• оперативную адаптацию к изменениям величин потоков и состава газовых смесей – т. е. схемы контроля и автоматизации;

• компенсацию изменений в питающих потоках при сохранении минимального интегрального количества трития на площадке.

В случае использования технологии криогенной ректификации для эффективной работы потребуются большие запасы изотопов водорода – в конечном итоге значительные запасы трития будут накапливаться в криогенной дистилляционной колонне, если потребуется производство трития высокой чистоты.

Комплекс систем ЦКП «Тритий» будет способствовать оптимизации использования технологии криогенной ректификации и позволит (параллельно или последовательно) исследовать альтернативные технологии разделения изотопов, а также развивать методы оптимизации внутренних потоков рециркуляциив в ТЦ. Преимущество этого подхода заключается в уменьшении количества изотопов водорода, отправляемых в основные системы переработки топливного цикла, а также в уменьшении запасов трития, задерживаемого при переработке. Необходимо подчеркивает важность точного анализа циркулирующих потоков и способов балансировать топливную смесь.

# Извлечение трития из бридерных материалов и теплоносителя

Для работы любых промышленных термоядерных устройств, потребляющих тритий, должны быть найдены решения, обеспечивающие их топливом. Одним из решений может быть промышленное производство трития в реакторах деления (см. например, [20]). Другим решением может быть производство трития непосредственно на термоядерной установке. В случае гибридного реактора это маловероятно (так как термоядерный нейтрон будет потрачен на реакцию с образованием трития вместо того, чтобы быть использованным для реакции трансмутации), однако для случая термоядерной электростанции сценарий воспроизводства трития может и должен быть рассмотрен [4]. Коммерчески жизнеспособная термоядерная электростанция не может полагаться на импортируемый тритий и для того, чтобы установка была самодостаточной, скорость образования трития должна превышать скорость, с которой он потребляется в реакции синтеза. В большинстве проектов перспективных термоядерных реакторов таких конструкциях, как DEMO, STEP, ARC и другие тритий нарабатывается в бланкете-размножителе, окружающем область с плазмой. Нейтроны из плазмы захватываются литийсодержащим материалом-размножителем внутри бланкета и расщепляют атомы лития на тритий и гелий.

Одной из задач, которые должны быть решены в ТЦ, является не только воспроизводство трития, но и его извлечение из материала-размножителя бланкета (продувочного газа – в случае твердотельного исполнения или из жидких металлов, таких как литий и литий-свинцовая эвтектика). Для моделирования соответствующих компонентов ТЦ в составе ЦКП «Тритий» планируется комплекс систем извлечения трития. Исследования, проводимые в ЦКП на данном комплексе позволят выделить наиболее эффективные технологии для решения актуальных для ТЦ ТЯР/ТИН задач выделения трития из различных материалов-бридеров, а также проводить исследования по извлечению трития из теплоносителя. Комплекс систем извлечения трития в ТЦ перспективной термоядерной установки условно показан на рис. 3.

В процессе эксплуатации ЦКП должны быть отработаны методы извлечения трития из инертного газа-носителя, а также из жидкого материала с использованием технологий проникновения в вакууме, холодного улавливания, контакторов с расплавленными солями, мембранных реакторов и др.



Рис. 3. Упрощенный вид топливного цикла термоядерной установки с системами извлечения трития из бланкета (вверху) и теплоносителя(снизу). Q<sub>2</sub> используется для обозначения всех изотопов водорода

Разработка систем выделения трития из различных сред в ТЦ термоядерной установки, проводимая в ЦКП «Тритий», должна быть выполнена с учетом исследований влияния трития на функциональные и конструкционные материалы. К ним можно отнести материалы мембран, сорбенты, катализаторы и др. Обычно в экспериментальных работах, ориентированных на взаимодействие изотопов водорода с материалами ТЯР используются дейтерий и протий, в экспериментах не учитывается влияние распада трития и изотопные изменения таких свойств, как коэффициент диффузии. Проведение работ с кандидатными материалами в условиях трития позволит учесть эти факторы. Работа также позволит оценить удержание трития в функциональных и конструкционных материалах, что является одним из основных факторов при выборе материалов и технологий ТЯР.

#### Минимизация потерь трития

Минимизация потерь трития в термоядерных установках является ключевой по нескольким причинам: необходимость самообеспечения по тритию, защита окружающей среды и защита операционного персонала.

Все организации, работающие с применением радиоактивных материалов, должны соблюдать установленные нормы и правила (в частности, Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009 и др.). Экспериментальная программа с использованием трития на площадке ЦКП «Тритий» должна позволять разработку и совершенствование методов обеспечения безопасности, аналитических методик и т. д. Для работы ЦКП потребуется разрешение регулятора по охране окружающей среды РФ, для чего должно быть продемонстрировано использование наилучших доступных технологий для ограничения утечек, выбросов и отходов.

На площадке ЦКП все элементы тритиевой инфраструктуры будут использовать герметичные перчаточные боксы с инертной атмосферой азота для обеспечения вторичной изоляции с давлением, поддерживаемым в пределах от 200 Па до 500 Па. Атмосфера перчаточных боксов будет проходить очистку в системе детритизация воздуха и других газов с установленной нормативно скоростью обмена.

Целью детритизации атмосферы помещений и боксов является удаление и восстановление трития из газовых выбросов других подсистем. Тритийсодержащий газ преобразуется в тритированную воду в каталитических конверторах и затем улавливается в колонне- скруббере. Полученный поток тритированной воды будет направлен в систему переработки тритийсодержащих жидких отходов для переработки, а очищенный газ может быть сброшен в окружающую среду. В процессе эксплуатации технологических систем будет проверена эффективность различных режимов работы колонныскруббера, используемых материалов (например, насадки) и показана возможность мониторинга и удаления следов трития перед выбросом в окружающую среду.

Переработка тритийсодержащих жидких отходов основана на изотопном обмене между водой и водородом в колонне заполненной катализатором и специальной насадкой с использованием технологии электролиза (СЕСЕпроцесс). При этом для детритизации в колонну СЕСЕ может быть направлена смесь изотопов водорода из системы криогенной ректификации, а обогащенный по тритию поток водорода может быть направлен обратно. Системы детритизации тесно связаны друг с другом в ТЦ (см. [3]) и вместе должны продемонстрировать решение для непрерывного извлечения/удаления трития с требуемыми эксплуатационными параметрами для перспективных и проектируемых термоядерных установок.

#### Заключение

Описанные выше ключевые задачи охватывают лишь небольшую часть возможностей тритиевой инфраструктуры ЦКП «Тритий» и сосредоточены

исключительно на технологическом оборудовании, необходимом для отработки задач ТЦ. Возможность обеспечения работы «дополнительных» экспериментальных перчаточных боксов, дает огромные возможности для тестирования оборудования, тестирования новых материалов и проведения широкого спектра работ как в направлении «физики изотопов водорода» и «физики топливного цикла», так и по прикладным направлениям. Описанная инфраструктура замкнутого топливного цикла позволяет проводить эксперименты по проникновению водорода через материалы и накоплению, тестировать приборы и др., расширяя общие экспериментальные возможности коллектива ВНИИЭФ и НЦФМ, в рамках которых может быть реализован ЦКП «Тритий». Не имеющая аналогов в РФ тритиевая научно-производственная инфраструктура мирного назначения предоставит возможности для дальнейшего развития моделирования топливного цикла и проверки моделей на основе данных, полученных экспериментально. Коллектив специалистов, работающих над созданием и эксплуатацией ЦКП, будет обладать необходимыми знаниями и опытом для участия в разработке и проведении новых тритиевых экспериментов и более масштабных процессов, которые помогут продвинуть термоядерное направление науки и техники к цели устойчивого производства термоядерной энергии и/или создания термоядерных источников нейтронов.

Тритиевый ЦКП может стать пилотной установкой, демонстрирующей в промышленном масштабе ключевые тритиевые технологии для реализации термоядерного ТЦ. Его расположение на территории более крупного исследовательского центра (ВНИИЭФ) работающего с большими количествами трития и ведущими специалистами по данному направлению науки и техники в РФ позволит эффективно эксплуатировать ЦКП, а также наращивать кадровый потенциал и компетенции совместно с НЦФМ.

Помимо возможности реализации новых разработок и технологий тритиевого топливного цикла, он также позволяет обеспечивать тритием экспериментальные исследовательские установки «внешних» потребителей – для удовлетворения потребностей промышленности, научных кругов и учебных разработок в области термоядерного синтеза. Обеспечивая работу в стационарном режиме и имея на площадке количества трития для работы от 10 до 100 г (на различных этапах проекта), тритиевый ЦКП может стать важным фактором в международном термоядерном сообществе и катализатором прорывной науки и инноваций в области термоядерного синтеза.

В процессе проектирования, подготовки и работы ЦКП «Тритий» могут быть также решены важнейшие инженерно-физические задачи для создания ТЦ термоядерной установки промышленного масштаба:

a) выбор параметров, разработка схем и технологического оборудования для приготовления, ввода, извлечения, переработки и очистки компонентов топлива;

б) определение вакуумных параметров и требований к средствам откачки различных подсистем реактора;

 выбор газокинетических и теплофизических параметров, компоновки вакуумного тракта и разработка его элементов, отвечающих критериям «абсолютной» эксплуатационной надежности;

г) комплексные исследования взаимодействия изотопов водорода с конструкционными и функциональными материалами (в т. ч. с учетом формирования дефектов структуры и образования радиогенного гелия под воздействием нейтронного облучения) для ТЯР, выбор конструктивных решений;

д) оптимизация технологий очистки (детритизации) вакуумной камеры и трактов;

е) создание надежных способов герметизации и коммутации вакуумного тракта, в том числе при автоматической сборке/дистанционном обслуживании;

ж) совершенствование методов вакуумных измерений и соответствующей аппаратуры, методов оперативного контроля состава газа и плазмы;

з) развитие методов и аппаратуры дистанционного контроля герметичности и устранения течей на различных участках вакуумного тракта;

и) совершенствование технологий контроля плотности и изотопного состава плазмы путем топливной инжекции, дополнительной стимуляции неустойчивостей на краю (ЭЛМ), дополнительного нагрева плазмы, газонапуска и рециклинга;

к) воспроизводство трития в зоне бланкета и его извлечение из теплоносителя/бридера;

л) обеспечение радиационной безопасности по тритию в эксплуатационных режимах и при аварийных ситуациях;

м) разработка автоматизированной системы управления средствами откачки, блоками регенерации, очистки и подачи топлива, коммутирующей арматурой и контрольно-измерительными приборами;

и др.

Современный Центр коллективного пользования «Тритий» мирового уровня предназначен для решения следующих стратегических задач:

 – физическое моделирование оборота газовых смесей в стационарном замкнутом топливном цикле (тритиевой петле) для тестирования, развития и внедрения новых технологий обращения с тритием.

 – отработки на релевантных газовых смесях технологий для переработки трития (соответствующих установкам реакторного уровня) для разработки и совершенствования технологий от низкого TRL до промышленного применения.

– создание тритиевой инфраструктуры (поставка трития и его извлечение из исследовательских помещений) для проведения тритиевых экспериментов и научно-исследовательской деятельности совместно научными коллекивами и промышленными заказчиками для решения перспективных проблем (которые могут возникнуть при создании реакторных установок).

 – разработка и демонстрация безопасной архитектуры топливного цикла посредством взаимодействия с регулирующими органами, отработка вопросов мониторинга.

Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики (проект 8 «Физика изотопов водорода»).

#### Список литературы

1. Tanabe T., Tritium: Fuel of Fusion Reactors. Tokyo: Springer Japan, 2017. doi: 10.1007/978-4-431-56460-7.

2. Черковец В. Е., Фрунзе В. В. Тритиевые комплексы термоядерных установок с магнитным удержанием, Москва: Тровант, 2019. С. 218–232.

3. Ananyev S. S., Ivanov B. V., Kuteev B. V. Analysis of promising technologies of DEMO-FNS fuel cycle, Fusion Eng. Des., 161, 111940 (2020), https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111940.

4. Ананьев С. С., Голубева А. В., Кутеев Б. В. Перспективы использования термоядерных источников нейтронов в РФ, Сборник докладов 15-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» IHISM'22 JUNIOR. Под ред. д.т.н. А. А. Юхимчука, Саров 2023, DOI: 10.53403/9785951505378 2023 194.

5. https://ccfe.ukaea.uk/divisions/h3at/our-facilities/h3at-research-centre/.

6. Иванов Б. В., Ананьев С. С. Оценка уровня готовности технологий тритиевого цикла в России на примере проекта гибридного реактора ДЕМО-ТИН, ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2021. Т. 44, вып. 4. DOI: 10.21517/0202-3822-2021-44-4-5-24.

7. Иванов Б. В., Ананьев С. С. Оценка уровня готовности технологий тритиевого топливного цикла для реактора ДЕМО-ТИН. Часть 2, ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2022. т. 45, вып. 4. DOI: 10.21517/0202-3822-2022-45-4-120-135.

8. Иванов Б. В., Ананьев С. С., Бобырь Н. П. Оценка уровня готовности технологий тритиевого топливного цикла для реактора ДЕМО-ТИН. Часть 3, ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2023, т. 46, вып. 1. DOI: 10.21517/0202-3822-2023-46-1-49-63.

9. Ананьев С. С., Иванов Б. В., Кутеев Б. В., Юхимчук А. А., Развитие технологий тритиевого топливного цикла для термоядерных установок в РФ, L Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и УТС, 13–17 февраля 2023 г.

10. Kuteev B. V., Goncharov P. R. Fusion–Fission Hybrid Systems: Yesterday, Today, and Tomorrow. – Fusion Sci. Technol., 2020. Vol. 76, № 7. P. 836– 847.

11. Ильгисонис В. И., Ильин К. И., Новиков С. Г., Оленин Ю. А. О программе российских исследований в области управляемого термоядерного синтеза и плазменных технологий. Физика плазмы, 2021. Т. 47, № 11. С. 963–969.

12. Ананьев С. С. Топливный дейтерий-тритиевый цикл термоядерного реактора, 16-ая Международная Школа молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова, 2–8 июля 2023, г. Саров.

13. Ananyev S., Dnestrovskij A., Kukushkin A. et al. Choice of Gas Isotope Composition for Neutral Beam Injectors of the FNS-ST Compact Fusion Neutron Source, Fusion Science and Technology, 79:4 2023. 381-398, doi: 10.1080/15361055.2022.2097571.

14. Ananyev S. S., Dnestrovskij A. Y., Kukushkin A. S. et al. Architecture of Fuel Systems of Hybrid Facility DEMO-FNS and Algorithms for Calculation of

Fuel Flows in the FC-FNS Model. Fusion Sci. Technol., 2020. Vol. 76, № 4. P. 503–512.

15. Ананьев С. С., Днестровский А. Ю., Кукушкин А. С. Потоки в системах топливного цикла ДЕМО-ТИН с учетом D- и Т-пеллет инжекции, Физика плазмы, 2022. Т. 48, № 3. С. 195–211, 10.31857/S0367292122030015.

16. Ananyev S. Kukushkin A., Calculation of Consistent Plasma Parameters for DEMO-FNS Using Ionic Transport Equations and Simulation of the Tritium Fuel Cycle, Appl. Sci. 2023, 13, 8552. https://doi.org/10.3390/ app131485 52APSC2023.

17. Federici G., Skinner C. H., Brooks J. N. et al. Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors // Nuclear Fusion, 2001, Vol. 41(12R), P. 1967–2137, https://doi.org/10.1088/0029-5515/41/12/218.

18. King D. B. JET machine operations in T&DT, 29th IAEA Fusion Energy Conference FEC2023, Oct 16–21, 2023, London UK, https://conferences.iaea.org/event/316/papers/27829/files/10883-IAEA%20DT%20Ops%20Paper%20D.pdf.

19. Murdoch D. K. et al. Tritium inventory issues for future reactors: choices, parameters, limits, Fusion Engineering and Design, 2-4, 1999, Vol. 46. P. 255–271.

20. Иванов Б. В., Ананьев С. С., Потребность трития в термоядерной энергетике и возможности его производства трития в ядерных энергетических реакторах на примере США, Атомная Энергия, 2023. Т. 135, № 3–4.

УДК 546.212.027

## Тяжелая вода. Применение и получение

# И. А. Алексеев, Т. В. Васянина, О. А. Федорченко, В. В. Уборский

НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, г. Гатчина

alekseev\_ia@pnpi.nrcki.ru

В работе представлен обзор применения тяжелой воды, как в ядерной отрасли, так и в других отраслях науки и техники. Рассмотрены основные способы разделения изотопов водорода и промышленные установки получения тяжелой воды из природного сырья на их основе. Обсуждается получение тяжелой воды из тяжеловодных отходов на опытно-промышленной установке ЭВИО в НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ и перспективы создания в России установок получения тяжелой воды из природного сырья.

#### Введение

Дейтерий, D, – стабильный изотоп водорода с атомной массой 2,014. Его содержание в природном водороде 0,0156 %, то есть в океанах Земли в среднем содержится 156 атомов дейтерия на миллион атомов водорода. Физики утверждают, что почти весь дейтерий, находящийся в природе, был получен при Большом Взрыве 13,8 миллиарда лет назад. Считается, что другие природные процессы производят лишь незначительное количество дейтерия, при этом дейтерий разрушается в звездах быстрее, чем производится.

Тяжелой водой называют оксид дейтерия  $(D_2O)$  с природным содержанием изотопов кислорода. Отличие ряда свойств тяжелой воды по сравнению с природной водой обусловливает ее практическое применение. В табл. 1 представлено сравнение некоторых свойств тяжелой и природной воды.

Из таблицы 1 видно, что тяжелая вода действительно тяжелая – ее плотность на 10 % выше плотности обычной воды. Тяжелая вода кипит и замерзает при более высокой температуре, по сравнению с природной. Но главное и существенное отличие в ядерно-физических свойствах. Тяжелая вода отличается высоким коэффициентом замедления нейтронов – 5700, и низким значением поперечного сечения захвата тепловых нейтронов 0,46·10<sup>-30</sup> м<sup>2</sup>, в то время как для обычной воды соответствующие величины 61 и 0,33·10<sup>-28</sup> м<sup>2</sup>. Вследствие этого тяжелая вода считается одним из лучших замедлителей нейтронов, чем и обуславливается ее применение в ядерной отрасли. Но применение тяжелой воды и дейтерия не ограничивается этой отраслью. Эти вещества находят все большее применение в различных областях науки и техники.

#### Таблица 1

Свойство	$D_2O$	H <sub>2</sub> O
Молекулярная масса, а.е.м.	20,02942	18,016
Плотность при 298,16 К, г/мл	1,10449	0,99707
Температура плавления при давлении 0,1 МПа, К	276,973	273,16
Нормальная температура кипения, К	374,59	373,16
Критическая температура, К	644,66	647,31
Критическое давление, МПа	21,8	22,13
Теплота испарения при 298,16 К, Дж/моль	45391±36	44007±13
Теплота плавления, кДж/моль	6,01	6,35
Коэффициент замедления нейтронов	5700	61
Удельная теплоемкость при 293 К, кДж/кг·К	4,201	4,184
Эффективное сечение захвата тепловых нейтро- нов, $10^{-28}$ м <sup>2</sup>	0,0046	0,33

Некоторые физические свойства тяжелой и природной воды [1]

#### Области применения тяжелой воды и дейтерия

Высокая замедляющая и крайне низкая поглощающая способность по отношению к тепловым нейтронам тяжелой воды – основа использования её в реакторостроении. Тяжелая вода обладает высокой теплоемкостью и может применяться также в качестве теплоносителя. Особенностью тяжеловодных энергетических реакторов является то, что они могут работать на природном уране. Поэтому наибольшее распространение тяжеловодные энергетические реакторы получили в странах, где отсутствует технология обогащения урана, так как они позволяют использовать в качестве ядерного горючего природный уран. К таким странам в первую очередь относится Канада, но тяжеловодные энергетические реакторы эксплуатируются также в Индии, Аргентине, Республике Корея, Румынии, Пакистане. СССР построил тяжеловодный энергетический реактор с газовым охлаждением КС-150 для АЭС в Богунице (Словакия), который работал с 1972 по 1977 гг. Программа по созданию первого российского энергетического тяжеловодного реактора в Приморье не была реализована.

Наиболее известным типом тяжеловодного реактора является CANDU (Canadian Deuterium Uranium), где тяжелая вода используется и в качестве замедлителя нейтронов, и в качестве теплоносителя для охлаждения активной зоны реактора. Эти реакторы обладают рядом других преимуществ, таких как меньший расход ядерного горючего и внутренняя безопасность.

Применение тяжелой воды представляется весьма перспективным в уран-ториевых реакторах, так как в этом случае имеется принципиальная возможность достижения коэффициента воспроизводства вторичного ядерного топлива<sup>233</sup>U, равного и даже большего единицы [2].

62

В ряде стран мира построены исследовательские тяжеловодные реакторы, которые используются как для физических и материаловедческих исследований, так и для наработки изотопной продукции. Применение тяжелой воды в качестве замедлителя и теплоносителя обеспечивает большую удельную мощность энерговыделения, а следовательно, и высокий поток нейтронов  $\sim 10^{14}$  см<sup>-2</sup>×с<sup>-1</sup> и выше, поэтому тяжеловодные реакторы являются самыми эффективными высокопоточными источниками нейтронов. Такие реакторы построены и эксплуатируются во Франции, Австралии, Германии, Китае. В России в Гатчине в НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ осуществлен энергетический пуск тяжеловодного высокопоточного исследовательского ядерного реактора ПИК. Реактор ПИК отличается от большинства аналогичных зарубежных проектов увеличенными нейтронными потоками в отражателе, наличием нейтронной ловушки с очень высоким потоком и возможностью облучения материалов в активной зоне. Максимальная плотность невозмущенного потока тепловых нейтронов близка к величине  $5 \times 10^{15}$  см<sup>-2</sup>×с<sup>-1</sup> и соответствует рекордным значениям, полученным в реакторах непрерывного действия.

Существуют также тяжеловодные промышленные реакторы (называемые еще как оружейные, изотопные или военные), которые используются для наработки изотопов, применяющихся в различных областях (оружие, медицина, промышленность). Наиболее широко такие реакторы используются для производства ядерных оружейных материалов. К промышленным реакторам относят и реакторы, специально предназначенные для наработки трития – компонента термоядерного оружия.

Тяжеловодные ядерные реакторы являются основными потребителями тяжелой воды. Для заполнения гидросистемы каждого энергетического реактора требуется 300–500 т тяжелой воды (0,4–0,5 т на 1 МВт электрической мощности). Загрузка в исследовательские тяжеловодные реакторы составляет 20–30 т D<sub>2</sub>O.

Дейтерий, особенно в сочетании с тритием, считается ядерным топливом для энергетики будущего, основанной на управляемом термоядерном синтезе. В первых энергетических реакторах такого типа предполагается осуществить реакцию

$$D + T \rightarrow {}^{4}\text{He} + n + 17,6 \text{ M} \Im B$$
(1)

Эта реакция характеризуется большой скоростью (или большим ядерным поперечным сечением) и высоким выходом энергии.

Нельзя не отметить использование изотопов водорода в военных целях. Термоядерное оружие (водородные бомбы) основано на реакциях синтеза между изотопами водорода (дейтерием и тритием). Советская водородная бомба АН602, испытанная 30 октября 1961 года на ядерном полигоне «Сухой Нос» архипелага Новая Земля имела измеренную мощность в тротиловом эквиваленте 58,6 мегатонны. Появление термоядерного оружия стало возможным только благодаря дейтериду лития-6 (<sup>6</sup>LiD). Дейтерий-тритиевые инициаторы используются как промежуточные запалы для термоядерного горючего. На тяжеловодных промышленных реакторах нарабатываются тритий для термоядерного оружия и плутоний для ядерного оружия.

Мирное использование изотопов водорода весьма многогранно. Изотопы водорода используются в науке, причем иногда в весьма значительных количествах. Так нейтринная обсерватория Садбери (SNO) в Садбери, Онтарио, использовала 1000 тонн тяжелой воды. Детектор нейтрино находится в шахте на глубине 2100 м, чтобы защитить его от мюонов, создаваемых космическими лучами. Эксперимент на SNO ясно продемонстрировал, что нейтрино солнечных электронов от распада <sup>8</sup>В в солнечном ядре превращаются в другие активные разновидности нейтрино на пути к Земле. Реакция на дейтерии, которая имеет одинаковую чувствительность ко всем активным ароматам нейтрино, также обеспечивает очень точную оценку начального солнечного потока для сравнения с солнечными моделями [3].

Дейтерированные соединения применяют для изучения веществ методами рассеяния нейтронов. Методы нейтронного рассеяния, наиболее активно используемые в структурных исследованиях материалов: дифракция, рефлектометрия, малоугловое рассеяние. Имеется сильная изотопная чувствительность рассеяния, в частности к замещению H/D. Это обеспечивает контрастирование широкого спектра материалов с помощью дейтерирования. Водород является основным компонентом всех материалов органической химии и науки о жизни, но он почти не взаимодействует с рентгеновскими лучами. Поскольку водород (и дейтерий) сильно взаимодействуют с нейтронами, методы рассеяния нейтронов вместе с современной установкой для дейтерирования применяют во многих исследованиях макромолекул в биологии и многих других областях. В лучших источниках холодных и ультрахолодных нейтронов применяется дейтерий.

Дейтерий используется в спектроскопии ядерного магнитного резонанса водорода (протонный ЯМР). Из-за свойств ядерного спина дейтерия, которые отличаются от свойств легкого водорода протия, обычно присутствующего в органических молекулах, спектры ЯМР протия сильно отличаются от спектров дейтерия, и на практике дейтерий «не виден» прибором ЯМР, настроенным для легкого водорода. Поэтому дейтерированные растворители (включая тяжелую воду, а также такие соединения, как дейтерированные хлороформ, CDCl<sub>3</sub>, дихлорметан CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ацетон, C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>O, бензол C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> и другие) обычно используются в ЯМР-спектроскопии, чтобы можно было измерять только спектры легкого водорода интересующего соединения без вмешательства сигнала растворителя.

Изотопные метки – удобный способ изучения свойств вещества, когда в систему добавляется компонент с переменным изотопным составом. В химии, биохимии, медицине и науках об окружающей среде дейтерий используется в качестве нерадиоактивного стабильного изотопного индикатора. В химических реакциях и метаболических путях дейтерий ведет себя примерно так же, как обычный водород (с некоторыми химическими отличиями). Его можно отличить от обычного водорода по массе, используя массспектрометрию или инфракрасную спектрометрию.

Тяжелая вода и дейтерий находят применение в ряде отраслей промышленности.

Тяжелая вода в нефтяной промышленности используется как изотопный маркер для изучения процессов в нефтяных скважинах. Так, например, изучаются процессы каталитического акватермолиза нефти.

Изделия из монокристаллов на основе KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> применяются для создания систем управления и преобразования лазерного излучения. Кристаллы дейтерированного дигидрофосфата калия (DKDP, KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) применяются в качестве нелинейных оптических кристаллов, (например для Nd:YAG и Nd:YLF лазеров). Эти кристаллы выращиваются из водных растворов, могут быть изготовлены довольно больших размеров. Наиболее часто используется электрооптический кристалл DKDP с уровнем дейтерирования более 98 %.

Дуговая дейтериевая лампа (или просто дейтериевая лампа) – газоразрядный источник света низкого давления, используемый в спектроскопии, когда необходим непрерывный спектр в ультрафиолетовой области. Дейтериевая лампа является идеальным источником ультрафиолетового излучения для применения в спектрофотометрах, жидкостной хроматографии, при проведении радиометрических работ в фотометрии. Плазменные «дуговые» или газоразрядные лампы, использующие водород, отличаются высокой мощностью в ультрафиолетовом диапазоне и сравнительно небольшой мощностью в видимом и инфракрасном диапазоне. Лампы, использующие дейтерий, имеют более длительный срок службы, и коэффициент излучения на дальнем конце их УФ-диапазона в три-пять раз больше, чем у обычной водородной дуговой лампы при той же температуре. Дейтериевые дуговые лампы несмотря на то, что они в несколько раз дороже, считаются лучшим источником света по сравнению с водородными дуговыми лампами для коротковолнового УФ-диапазона.

На ФГУП «ВНИИА им. Н. Л. Духова» разрабатывают и производят нейтронные генераторы — ускорительные устройства, в которых ядра дейтерия, ударяясь в мишень, вступают в ядерную реакцию с содержащимся в ней тритием. При этом выделяющиеся нейтроны имеют постоянную энергию 14,1 МэВ, а само устройство очень удобно в эксплуатации. При отсутствии ускоряющего напряжения нейтроны не излучаются (в отличие от радиоизотопных нейтронных источников), а радиоактивный тритий находится внутри нейтронной трубки и в таком виде практически безопасен (его мягкое бетаизлучение не способно пробить даже лист бумаги). Нейтронные генераторы используются везде, где требуются компактные автономные источники нейтронов. Очень востребованы они у геологов, которые используют их при геофизическом исследовании скважин методом нейтронного каротажа. Метод нейтронной активации при этом позволяет оперативно получить полную информацию о химическом составе всех горных пород по глубине скважины, просто опустив в неё нейтронный зонд с детектором. Нейтронный генератор, изготовленный во ВНИИА, есть даже на марсоходе «Curiosity», в составе прибора детектор альбедных нейтронов. Главная задача этого прибора – поиск воды на Марсе под толщей грунта, и уже имеются первые положительные результаты [4].

Газообразный дейтерий используется при производстве волоконнооптических кабелей. Выявлено, что наиболее существенную роль в снижении потерь на затухание в ближней ИК-области играет поглощение колебаний за счет С-Н-колебаний. Для минимизации потерь оптоволокно подвергают специальной обработке с целью замены водорода дейтерием в полимере сердцевины, что приводит к значительному уменьшению потерь на затухание не только в видимом диапазоне длин волн, но и в ближнем ИК-диапазоне. Обработка оптоволокна на саранском заводе «Оптиковолоконные Системы» происходит следующим образом. После изготовления и всех тестов оптоволокно на четверо суток отправляется принимать азотно-дейтериевые ванны. Обработка дейтерием приводит к формированию OD-групп (дейтероксильных групп) в волокне, тем самым препятствуя появлению OH-групп. Это снижает потери на поглощение и увеличивает срок службы оптоволокна в несколько раз [5].

В технологии производства интегральных схем (ИС) с проектными нормами 7 нм и ниже групповые процессы отжига при повышенном давлении в дейтерии используются в качестве пассивирующего отжига для пассивации оборванных связей на границе Si-SiO<sub>2</sub> при формировании транзисторной структуры (FEOL) и металлизации (BEOL) (400 °C при давлении до 20 атм в течение 0,5 часа в 100 % дейтерии). При этом наблюдается значительное повышение стойкости связей Si-D к воздействию горячих носителей, в результате чего достигается увеличение срока службы приборов в 50–100 раз.

Соединения дейтерия используются для создания высокоэффективных органических светодиодов. На основе этих соединений организовано производство сверхъяркого OLED-экрана. Компания LG представила новое поколение телевизионных панелей под названием OLED EX. Эти новые панели могут выдавать на 30% больше яркости при уменьшении размеров лицевых панелей по периметру экрана. OLED EX основана на использовании дейтерия. Соединения дейтерия используются для изготовления высокоэффективных органических светоизлучающих диодов, которые излучают более яркий свет. По сравнению с обычным водородом дейтерий, как утверждают в компании, позволяет увеличить яркость светодиодов, а также повысить их энергоэффективность [6]. Дейтерированные соединения используются в компонентах OLED, отвечающих за излучение синего света. Эти компоненты имеют тенденцию разрушаться быстрее всего, поскольку синий свет по своей природе имеет высокую частоту. Благодаря использованию дейтерия срок службы этих компонентов можно продлить в несколько раз и повысить эффективность OLED-устройства.

Появляются публикации о перспективах использования дейтерия в медицине. Фармацевтическая промышленность обнаружила, что путем замены метильных групп дейтерированной метильной группой в фармацевтическом соединении можно продлить метаболическую активность фармацевтического препарата у пациентов. Дейтерирование может улучшить фармакокинетику и/или профиль токсичности лекарств, потенциально приводя к повышению эффективности и безопасности по сравнению с недейтерированными аналогами. Первоначально усилия по использованию этого потенциала в первую очередь привели к разработке дейтерированных аналогов имеющихся в продаже лекарств с помощью подхода «дейтериевого переключения», таких как дейтербеназин, который стал первым дейтерированным препаратом, получившим одобрение FDA (Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США) в 2017 году. За последние несколько лет фокус сместился на применение дейтерирования при открытии новых лекарств, и в 2022 году FDA одобрило новаторский дейтерированный препарат деукравацитиниб [7]. Предполагается, что применение дейтерированных препаратов может способствовать увеличению продолжительности жизни и улучшению сопротивляемости раковым и возрастным заболеваниям.

Время от времени в печати, в том числе в научных журналах, появляются публикации, посвящённые положительным эффектам употребления в пищу воды с пониженным содержанием дейтерия, так называемой лёгкой воды. Публикации содержат утверждения о благоприятных и оздоровительных свойствах такой воды. Лёгкую воду продают за большие деньги, обещая чудесные исцеления. Несмотря на недоказанность существования полезных эффектов лёгкой воды, приказом № 281 от 30 апреля 2013 года в программу Министерства здравоохранения РФ включена «разработка основ применения питьевых вод с пониженным содержанием дейтерия для немедикаментозного лечения экологически обусловленных заболеваний» [8].

#### Методы производства тяжелой воды

Для получения тяжелой воды используются различные методы разделения изотопов. Тяжелая вода получается концентрированием содержащихся в природном сырье дейтерия и его соединений. Для получения 1 тонны тяжелой воды необходимо переработать около 40 тысяч тонн простой воды. Поэтому заводы по производству тяжелой воды являются одними из самых крупномасштабных и энергоемких предприятий химической промышленности.

Выбор метода для конкретной установки определяется экономическими и экологическими факторами. Целесообразно использовать методы, отличающиеся высоким коэффициентом разделения и хорошей кинетикой процесса. Методам разделения изотопов водорода посвящено большое количество публикаций [1, 9–16]. В данном обзоре кратко рассмотрим основные технологии, использовавшиеся для получения тяжелой воды в промышленных масштабах. В табл. 2 представлены основные способы получения тяжелой воды [9, 10].

Таблица 2

Способ разделения	Температура, К	Коэффициент разделения, α <sub>нр</sub>	Энергозатраты, MBт·ч/кг D <sub>2</sub> O		
Электролиз воды	313–333	1,5–10	120–150		
	Ректифика	ция			
Ректификация Н <sub>2</sub> О	353-373	1,043-1,026	40		
Ректификация NH <sub>3</sub>	283–293	1,024-1,020	8		
Ректификация H <sub>2</sub>	22–23	1,47-1,52	4–5		
Химический изотопный обмен					
Однотемпературный в системе H <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub>	248	5,3	3,0		
Однотемпературный в системе H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	333	3,14	65–70		
Двухтемпературный в системе H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O	303/403	2,34/1,82	2,8		
Двухтемпературный в системе NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	248/338	5,16/2,87	1,0		
Двухтемпературный в системе CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	248/333	6,12/3,12	1,0		

# Сравнительная характеристика основных способов получения тяжелой воды [9, 10]

Электролиз воды является одним из наиболее привлекательных способов разделения изотопов водорода вследствие больших значений коэффициента разделения ( $\alpha$ ), характеризующего отношение относительных концентраций тяжелого изотопа (дейтерия) в обогащенной и обедненной им фракциях. Именно электролиз был первым методом получения тяжелой воды. Первое крупнотоннажное производство тяжелой воды методом электролиза было создано в Норвегии на предприятии фирмы Norsk Hydro в 1935 году, на котором в 1938 году было произведено 40 кг продукта, а максимальная производительность завода в последний год его существования (в 1942 году) составила 1,54 тонны тяжелой воды. Во время II мировой войны и в первые послевоенные годы были построены установки по производству воды методом многоступенчатого электролиза в сочетании с каталитическим изотопным обменом дейтерия между водородом парами воды. По этому методу были построены первые в СССР заводы получения D<sub>2</sub>O. Первая в СССР установка по производству тяжелой воды электролизным методом была смонтирована и пущена в октябре 1945 года на Чирчикском электрохимическом комбинате [10].

Другая группа способов разделения изотопов – это процессы ректификации, основанные на различии изотопного состава между различными фазами рабочего вещества. Наиболее простым по схеме является производство тяжелой воды методом ректификации воды. Для получения тяжелой воды из природной воды в 1943–1945 гг. в США были построены и эксплуатировались три установки ректификации воды под вакуумом с суммарной проектной производительностью 2,4 т D<sub>2</sub>O в месяц. Методом ректификации воды осуществляли концентрирование дейтерия до 82–92 ат. %, а на стадии получения продукта (до 99,8 ат.% дейтерия) использовали электролиз. Фактическая производительность установок оказалась вдвое меньше проектной при средней степени извлечения дейтерия 1,94 %. Вследствие нерентабельности из-за малой эффективности колонн и высоких энергозатрат их эксплуатация была прекращена [11]. В настоящее время ректификация воды используется для конечного концентрирования тяжелой воды, кондиционирования тяжеловодных отходов и депротизации тяжеловодного теплоносителя.

В 1955 г. в СССР в Норильске был введен в эксплуатацию завод для производства тяжелой воды из природного сырья методом ректификации аммиака, Основной частью завода был каскад из пяти колонн высотой около 100 м каждая, диаметром 4,7, 1,7, 0,8, 0,3 и 0,3 м, установленных на постаменте. Завод проработал в течение 7 лет и был остановлен в 1962 г. [13].

В середине 1956 г. в СССР (г. Чирчик) было осуществлено первое в мире промышленное производство тяжелой воды методом ректификации жидкого водорода. Работа потребовала большого объема научных и опытно технологических исследований, и результат показал надежность технологии. По данной технологии предприятия в Чирчике и Днепродзержинске безаварийно проработали десятки лет. Процесс ректификации водорода был основным методом получения тяжелой воды в СССР [14].

Наиболее эффективным способом получения тяжелой воды является способ химического изотопного обмена между водой (или водородом) и другим водородсодержащим соединением. При изотопном обмене между такими соединениями, как вода – сероводород, аммиак – водород, вода – водород, водород – метиламин и др., наблюдается высокий коэффициент разделения и имеется возможность создания экономичных производств [1, 9]. Реализовать процесс химического обмена можно двумя разновидностями технологических схем. Первая из них – так называемый однотемпературный процесс, где разделительной колонне сопутствуют два узла обращения потоков, и двухтемпературный процесс, где узлы обращения потоков отсутствуют, а разделительная установка состоит из двух колонн, работающих при разных температурах – низкой Т<sub>хол</sub>. и высокой Т<sub>гор</sub>.

В производстве тяжелой воды наиболее широкое распространение получил метод двухтемпературного изотопного обмена между водой и сероводородом по реакции

$$H_2O_{(\#udkoctb)} + HDS_{(ra3)} \leftrightarrow HDO_{(\#udkoctb)} + H_2S_{(ra3)}.$$
 (2)

Большинство тяжелой воды в мире было получено этим методом. В США и Канаде на его основе были построены крупные производства. Несмотря на то, что данному методу присущ ряд недостатков, таких как высокая коррозионная активность, токсичность и пожаро-взрывоопасность сероводорода, заводы практически безаварийно проработали по 40 лет. В связи с накоплением большого количества тяжелой воды и отсутствием крупной программы строительства тяжеловодных реакторов эти производства в США и Канаде были закрыты. По этому методу и сейчас работают заводы в Индии и Иране, а также, возможно в Китае и КНДР. Следует отметить, что первое в мире производство по получению тяжелой воды химобменным способом между сероводородом и водой с использованием двухтемпературного метода было реализовано в СССР в 1949 г. на заводе в г. Алексине [15]. К сожалению, данное производство не было доведено до технологического совершенства и в конце 70-х годов было остановлено. Существовал в Советском Союзе и проект создания крупного производства тяжелой воды двухтемпературным сероводородным методом, однако по ряду причин, в основном связанных с экологической опасностью, он не был реализован [14].

Достоинством систем аммиак-водород, метиламин-водород и водаводород являются большие значения коэффициентов разделения. Но эти системы требуют использования катализатора, в качестве которого для первых двух предложено применять амид или метиламид калия, а для последней катализаторы на основе платины, палладия и никеля. Производства тяжелой воды на основе однотемпературного процесса в системе аммиак-водород работали во Франции (в Мазингарбе с 1968 по 1972 г.), Индии, Аргентине, а на основе двухтемпературного процесса в системе аммиак-водород в Тальчере, Индия (с 1985 по 1994 г.) и показали неплохую экономичность.

Метод изотопного обмена между парами воды и водородом в сочетании с электролизом воды использовался на заводе в Трейле, Канада (1941–1956 гг.) и на небольших производствах в СССР.

В 70-х годах XX века в ряде стран (Канаде, Японии, России, Румынии и др.) были созданы эффективные платинированные катализаторы, обладающие гидрофобными свойствами и сохраняющие свою активность в присутствии жидкой воды. Такие катализаторы, представляют собой платину или металлы платиновой группы, нанесенные на гидрофобный носитель (например, сополимер стирола с дивинилбензолом или тефлон), или гидрофобизированные тефлоном или силиконом катализаторы на гидрофильных носителях [1]. В присутствии таких катализаторов изотопный обмен проходит в две стадии: изотопный обмен между газообразным водородом и парами воды на гидрофильном катализаторе

$$HD + H_2O_{(nap)} \leftrightarrow H_2 + HDO_{(nap)}$$
(3)

и фазовый изотопный обмен

$$HDO_{(nap)} + H_2O_{(жидкость)} \leftrightarrow H_2O_{(nap)} + HDO_{(жидкость)}.$$
 (4)

Проведение изотопного обмена водорода с жидкой водой (в иностранной литературе процесс обозначается аббревиатурой LPCE – Liquid Phase Catalytic Exchange) осуществляют в противоточных колоннах, заполненных чередующимися слоями или равномерной смесью гидрофобного катализатора и гидрофильной мелкой нерегулярной насадки. Этот метод в настоящее время считается наиболее перспективным для разделения изотопов водорода и разрабатывается в ряде стран мира для решения задач кондиционирования тяжелой воды и очистки от трития водных отходов [16].

В ряде установок детритизации тяжелой воды колонна изотопного обмена в варианте LPCE служит только для перевода трития из жидкой фазы в водород (НТ или DT), который для дальнейшего концентрирования трития направляется в блок низкотемпературной ректификации водорода. Для кондиционирования тяжелой воды и очистки от трития водных отходов процесс проводят по однотемпературному методу с использованием в качестве нижнего узла обращения потоков электролизера (в этом случае процесс обозначается аббревиатурами CECE -Combined Electrolysis and Catalitic Exchange или ELEX -Electrolysis and Exchange). Опытные установки на основе CECE процесса создавались в Канаде, Японии, Румынии. В России установка ЭВИО в г. Гатчина работает по этой технологии более 25 лет [17].

В Канаде в Гамильтоне (Hamilton) на базе небольшого завода по получению водорода методом конверсии метана водяным паром с 2000 по 2004 гг. эксплуатировалась опытная установка по производству тяжелой воды производительностью 1 т/год, созданная фирмой AECL для демонстрации новой технологии CIRCE (Combined Industrially Reforming and Catalytic Exchange) – процесса. Планировалось, что установка, в которой использовался двухтемпературный и монотемпературный обмен вода–водород, будет прототипом для новых экономичных производств тяжелой воды [18,19]. Информация о дальнейшем использовании этого процесса, как и информация о промышленном использовании системы вода-водород в двухтемпературном варианте отсутствует.

### Текущее состояние с получением тяжелой воды в мире и в России

Первоначальное развитие крупнотоннажного производства тяжелой воды было связано с задачей разработки и накопления ядерного оружия. Страны, стремящиеся обладать ядерным оружием, строили производства тяжелой воды, не считаясь с затратами. Следующий подъем в росте производства тяжелой воды связан с развитием тяжеловодной энергетики. Чтобы удовлетворить ее потребности, крупные заводы по производству тяжелой воды были построены и работали в Канаде, Румынии, Аргентине, Индии. Но в XXI веке наблюдается определенный застой в развитии тяжеловодной ядерной энергетики почти во всех странах, за исключением Индии, где тяжеловодные энергетические реакторы строятся и запускаются.

Большинство заводов по производству тяжелой воды использовало процесс изотопного обмена вода-сероводород. Вследствие снижения спроса на воду заводы в Канаде и Румынии были закрыты. Еще раньше были закрыты крупные заводы в США, работавшие по этой же технологии. В 2017 г. был закрыт завод в Аргентине. В результате на сегодняшний день крупные производства тяжелой воды есть только в Индии, где эксплуатируются 6 заводов с производительностью от 14 до 200 тонн/год и в Иране [19]. Эти страны являются экспортерами тяжелой воды. Возможно, заводы по производству тяжелой воды существуют и в Китае, но публикаций на эту тему нет, а Китай является импортером тяжелой воды. В табл. 3 приведены проектные мощности по производству тяжелой воды в странах мира. Надо отметить, что не все страны публикуют информацию о производственных мощностях, поэтому некоторые цифры носят оценочный характер.

В последние годы новые области применения химических веществ, меченных дейтерием в производстве оптоволоконной продукции, полупроводников, микросхем и светодиодов и в фармацевтике создают растущий спрос на дейтерий. Увеличение спроса и сокращение предложения приводят к росту цен. На рынке химикатов, меченных стабильными изотопами, за последний год наблюдался резкий рост цен. Эта тенденция особенно ярко проявляется в ценах на основные химические вещества, меченные стабильными изотопами, такие как D<sub>2</sub>O, которые начинают расти в первой половине 2022 года.

#### Таблица 3

	Проектная производительность заводов, т/год				
Страна-производитель	Действующие		Планируемые		
		Остановленные	к вводу в работу		
Аргентина	-	200	200		
Индия	588	-	-		
Иран	20	-	80		
Канада	-	2000	-		
Китай	50*	-	50*		
Россия	10**	-	-		
Румыния	-	180			
CIIIA	-	900	-		
Франция		20			

#### Проектные мощности по производству тяжелой воды

\* Оценка

\*\* За счет переработки некондиционной тяжелой воды

Осознание дефицита тяжелой воды заставляет искать решения проблемы. Аргентина намерена восстановить свой завод «Arroyito» по производству тяжёлой воды и стать её экспортёром. Запуск завода планируется на 2025 год. Канадские компании Laurentis Energy Partners (LEP) и BWXT Canada разрабатывают технологию очистки тяжелой воды. Проект связан с планами по выводу из эксплуатации реакторов CANDU на АЭС «Пикеринг»: новая технология позволит восстанавливать качество тяжелой воды с закрываемых блоков и повторно использовать ее в атомной энергетике, медицине и фармацевтике. О планах увеличить производство тяжелой воды объявлял Иран.

Рассмотрим, как обстоят дела с тяжелой водой в России. В СССР было построено более 10 установок по производству тяжелой воды, в основном на предприятиях Минхимпрома. Самые крупные – в Днепродзержинске (Украина) и Чирчике (Узбекистан) на основе ректификации водорода. Крупный проект по строительству в г. Кемерово производства тяжелой воды двухтемпературным сероводородным методом не был завершен. В 90-е годы, в связи с распадом СССР, Россия лишилась производства тяжелой воды из природного сырья. Между тем тяжелая вода необходима не только для научных исследований, но и для поддержания обороноспособности.

Следует отметить, что в качестве советского наследия России достались существенные количества дейтерия в виде дейтерида лития, которые могут служить источником для получения тяжелой воды. Переработка дейтерида лития включает в себя следующие основные стадии [10]:

• Растворение гидрида лития:

$$LiD + H_2O \rightarrow LiOH + HD$$
(5)

• Перевод гидроксида лития в хлорид лития:

$$LiOH + HCl \rightarrow LiCl + H_2O \tag{6}$$

• Окисление водорода до тяжелой воды:

$$2HD + O_2 \rightarrow 2HDO \tag{7}$$

Таким образом, в результате процесса осуществляется перевод лития в безопасную форму для хранения (LiCl) и образуется вода с содержанием дейтерия порядка 45 ат.%. Полученная некондиционная тяжелая воды может быть обогащена до необходимой концентрации.

При отсутствии производства тяжелой воды из природного сырья в России возникла необходимость создания в кратчайшие сроки абсолютно нового, экономичного производства по получению тяжелой воды из «некондиционного» сырья. Наилучшим местом для создания такого производства оказался Петербургский институт ядерной физики имени Б.П. Константинова (ПИЯФ), так как к началу 90-х годов в ПИЯФ в связи с работами по созданию установки извлечения трития из тяжелой воды реактора ПИК (УИТ) была создана материальная база, а персонал лаборатории разделения изотопов водорода имел достаточный опыт разработки и эксплуатации разделительных установок.

Для решения проблемы тяжелой воды в 1992 г. по инициативе В. В. Уборского (ГИАП) и с одобрения руководства Минатома было создано ЗАО «ДОЛ». Основными акционерами Общества стали ПИЯФ и ПАО «НЗХК». Позже в состав акционеров вошел РХТУ им. Д. И. Менделеева. НЗХК обеспечивал поставку тяжеловодного сырья, ПИЯФ – его переработку.
В 1992 году в ПИЯФ была реконструирована существующая установка депротизации тяжелой воды физмодели реактора ПИК на основе метода ректификации воды [20]. В период с 1993 по 1997 год эта установка производила тяжелую воду с концентрацией дейтерия 99,8 % путем переработки некондиционной тяжелой воды (с концентрацией 40–80 % D<sub>2</sub>O). Производительность составляла около 100 кг/месяц. Установка ректификации воды имела незначительную производительность, не обеспечивала всех потребностей России в тяжелой воде, и также имела невысокую глубину переработки сырья.

В 1995 году в ПИЯФ в сотрудничестве с ЗАО «ДОЛ» и РХТУ им. Д. И. Менделеева была создана опытная установка ЭВИО на основе методов химического изотопного обмена между водой и водородом и электролиза воды (СЕСЕ процесса).

Основа её создания:

 – разработка в РХТУ высокоэффективного гидрофобного катализатора изотопного обмена;

 наличие в ПИЯФ мощной опытно-экспериментальной базы для разделения изотопов водорода и квалифицированных кадров;

 – заинтересованность предприятий атомной и других отраслей науки и промышленности в получении тяжелой воды.

Установка ЭВИО работает с 1995 года и до сего дня находится в рабочем состоянии, отработав в различных режимах около 90000 часов. Установка ЭВИО была одной из первых в мире, работающей по СЕСЕ технологии и предназначенной для решения производственных задач. В мире нет установок, работающих по этой технологии столь продолжительное время, и накопленный за время работы ЭВИО опыт является уникальным.

Используемый гидрофобный катализатор (платина, нанесенная на сополимер стирола с дивинилбензолом) разработан и изготовлен в РХТУ им. Д. И. Менделеева. Важно подчеркнуть, что благодаря высокому качеству российского гидрофобного катализатора и отработанным приемам работы с ним, катализатор сохраняет свою каталитическую активность в течение всех лет работы установки.

В процессе эксплуатации и отработки технологии разделения изотопов водорода установка ЭВИО постоянно модифицировалась с целью повышения эффективности и надежности работы и решения различных разделительных задач. В частности, высокая активность катализатора позволила отказаться от первоначально заложенного в проекте ненадежного и небезопасного каталитического дожигателя водорода, и сверху в колонну депротизации стали подавать воду природного изотопного состава, а водород сбрасывать в атмосферу. Для получения очищенной от трития тяжелой воды была разработана схема использования дополнительной колонны изотопного обмена, которая служила в качестве верхнего узла обращения потоков. Автоматизация процесса, разработка системы проточного аналитического контроля изотопного состава потоков позволили упростить управление установкой [17, 21–22].

Принципиальная схема установки ЭВИО представлена на рис. 1. Основными частями установки являются: две колонны каталитического изотопного обмена LPCE-1 и LPCE-2 внутренним диаметром 96 мм, общей высотой 7,5 м и 6,9 м соответственно и щелочной электролизер ФС-525 с производительностью по водороду до 5 м<sup>3</sup>/час. Колонны изотопного обмена заполнены чередующимися слоями гидрофобного катализатора и гидрофильной спирально-призматической насадки из нержавеющей стали. Колона LPCE-3 используется для научных исследований. Водород в нее может подаваться как из электролизера, так и от другого внешнего источника. Особенностью установки является наличие устройств проточного измерения содержания дейтерия и трития в воде, которые облегчают эксплуатацию ЭВИО.



Рис. 1. Принципиальная схема установки ЭВИО LPCE-1 и LPCE-2– колонны изотопного обмена, СБ1 – СБ9 – емкости для тяжелой воды и сырья, А – точки пробоотбора, РЖС-2 – проточный анализатор трития, IRA-1 и IRA-2- проточный анализатор дейтерия в воде

С момента создания на установке ЭВИО осуществляется переработка тяжеловодных отходов с получением тяжелой воды, в том числе очищенной от трития, и газообразного дейтерия. Отработанная технология запуска и работы обменных колонн в оптимальных условиях позволили довести производительность установки по реакторной тяжелой воде (марка «В») и тяжелой воде, очищенной от трития (марка «А»), до 1000 кг/месяц и 300 кг/месяц соответственно. На сегодня НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ является единственным в России производителем и поставщиком тяжелой воды и дейтерия, обеспечивает текущие потребности российских предприятий и организаций в этих продуктах, а также экспортирует часть продукции. Характеристики получаемой продукции (см. табл. 4) находятся на уровне мировых стандартов и отвечают потребностям отечественных и зарубежных потребителей. Продукция ЭВИО также поставлялась по всему миру – в Австралию, Германию, Китай, США, Южную Корею, Швейцарию.

На ЭВИО продолжается проведение исследовательских и технологических работ по совершенствованию процесса, испытанию новых более эффективных катализаторов РХТУ и более совершенного оборудования. Проведены теоретические и экспериментальные исследования зависимости характеристик процесса изотопного обмена вода-водород на гидрофобном катализаторе от температуры, давления и удельной нагрузки водорода.

Таблица 4

Наименование показателя	Марка «А»	Марка «В»
Атомная доля дейтерия, %, не менее	99,90	99,75
Удельная электрическая проводимость, См/м, не более	2,0×10 <sup>-4</sup>	10×10 <sup>-4</sup>
Перманганатная окисляемость, мг КМпО <sub>4</sub> ,/кг, не более	10	10
Удельная активность трития, Бк/кг, не более	74×10 <sup>3</sup>	9×10 <sup>8</sup>

#### Характеристики изотопной продукции, получаемой на установке ЭВИО в НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ. Вода тяжелая по ТУ 1311-001-02698654-2008

Дейтерий газообразный

Наименование показателя	Значение показателя	
Атомная доля дейтерия, %,	99,85 –99,95	
Содержание примеси кислорода, % об.	$10^{-2} - 10^{-6}$	
Содержание примеси азота, % об.	$10^{-2} - 10^{-5}$	
Содержание трития, Бк/л газа.	менее 1,8×10 <sup>5</sup>	

В результате работы удалось добиться высокой эффективности разделения и стабильности работы колонн изотопного обмена. Показана возможность достижения высоких степеней очистки тяжёлой воды от трития (на три порядка и более) в сравнительно невысоких колоннах, работающих при умеренных температурах (65–75°С) и давлениях (150–180 кПа). Разработаны компьютерные модели адекватные процессу, позволяющие находить параметры разделительных колонн, обеспечивающие их оптимальную работу [21–23].

Проведенные исследования и многолетняя эксплуатация установки ЭВИО позволили отработать технологию СЕСЕ-процесса и обоснованно рекомендовать процесс изотопного обмена вода-водород на гидрофобном катализаторе для промышленного использования. Накопленный опыт позволил разработать проект новой установки извлечения трития из тяжелой воды реактора ПИК (УИТ), создание которой завершается в ближайшее время [24].

# Возможности и варианты создания производства тяжелой воды в России

Учитывая, что уже тридцать лет в России не производится тяжелая вода из природного сырья, но она постоянно расходуется, очевидно, что необходимо создавать собственное производство. Нельзя ориентироваться только на приобретение этого продукта из зарубежных источников. Однако создание промышленного производства, даже небольшого, но с постоянной производительностью и персоналом целесообразно только в случае гарантированной программы (лучше государственной) развития на 15–20 лет вперед. В современном меняющемся по задачам и финансам мире необходимо выбирать процессы и технологии, позволяющие варьировать мощность производства от максимального до минимального, вплоть до его остановки на некоторое время и последующего запуска в работу с восстановлением проектных характеристик. Этот критерий важен, когда в настоящее, быстро меняющееся время необходима большая мобильность не только людей, но и работы технологий.

Самой главной проблемой производства тяжелой воды из природного сырья является крайне низкое содержание изотопа дейтерия в природной воде или другом водород содержащем природном материале. Проведенные во всем мире измерения содержания дейтерия показали, что все величины являются термодинамически обоснованными величинами равновесного состава при данных условиях взаимодействия материалов в природе. Например, несколько пониженное содержание дейтерия в водах средней России по сравнению с содержание дейтерия в Мировом Океане связаны с тем, что воды в серединах континентов, а также ледников проходят несколько этапов испарения и конденсации. А в сконденсированных парах содержание дейтерия ниже, чем в жидкой воде.

Поэтому для правильной оценки возможной производительности проектируемых установок необходимо определить содержание дейтерия в потоках, которые будут сырьевыми, и из которых будет выделяться дейтерий в предлагаемой технологии, то есть в природной воде, сероводороде и других технологических потоках, взаимодействующих с сырьевыми потоками. Данный фактор оказывает существенное значение, как на производительность установки, так и на технологическое оформление схемы установки. Поэтому важен выбор места строительства установки.

В связи с низким природным содержанием дейтерия решающей и самой дорогой является стадия начального концентрирования. На этой стадии перерабатываются огромные потоки, требуются основные затраты электрической и тепловой энергии, а также капитальные затраты на оборудование. Поэтому решающим является выбор технологии на этой стадии.

При сравнении различных методов получения тяжелой воды используются и критерии материальных затрат, времени окупаемости проекта и т. п.

Общеизвестные правила инвестирования, а также анализ опыта производства такого уникального продукта в СССР и России показывает, что нет необходимости создания производства для срочного получения большого количества, (например, 50–150 тонн) продукта за короткое время. Как правило, реализация таких проектов занимает длительное время, за которое можно изготовить необходимое количество продукта из некондиционного сырья на уже существующем оборудовании (установка ЭВИО) или на создаваемом в ближайшее время оборудовании (установка УИТ) в ПИЯФ. Производительность установки ЭВИО может достигать 12 т/год. Новая установка УИТ предназначена для очистки тяжеловодного замедлителя реактора ПИК, но работать будет, скорее всего, периодически, и в свободное время может производить до 20–30 тонн в год кондиционного продукта из некондиционного сырья. Представляется более целесообразным создание производства в виде нескольких типовых модулей с востребованной производительностью.

Но известно, что на установках с малой производительностью себестоимость выше, чем на крупных предприятиях. Поэтому окончательный выбор производительности можно будет сделать после выполнения техникоэкономической оценки возможных проектов.

Рассмотрим варианты создания установок получения тяжелой воды в сочетании с программой развития смежных областей техники. Программа развития водородной энергетики действует в России с 2020 года. В начале 2023 года Правительство Российской Федерации приняло объединенную «дорожную карту» по развитию высокотехнологичного направления «Водородная энергетика» с горизонтом планирования по 2030 год. Документ включает мероприятия в области производства, транспортировки, хранения и использования водорода. Соглашение о сотрудничестве в области развития водородной энергетики было подписано в январе 2023 года между Правительством РФ, Госкорпорацией «Росатом» и ПАО «Газпром». В рамках соглашения Госкорпорацией «Росатом» до 2030 года будет реализован ряд проектов по созданию отечественных технологий в области производства и использования водорода, организовано серийное производство отечественных электролизных установок, и другие. В Мурманской области «Росатом» планировал запустить проект «Низкоуглеродный водород». Здесь предполагается производить низкоуглеродный водород методом электролиза воды. Электроэнергию предполагается получать с Кольской АЭС. Прогнозный объем производства в 2024 году составляет 150 т водорода. Достижение промышленных объемов производства запланировано к 2030 году.

В случае, если эта программа будет реализовываться, представляется интересным вариант использования колонн с насадкой и катализатором изотопного обмена вода-водород для получения тяжелой воды при получении водорода электролизом воды. Если эти колонны использовать в качестве противоточной колонны изотопного обмена, через которую сверху подается питание электролизеров водой, и одновременно снизу поступает полученный в электролизере водород, то в результате внизу колонны должна будет образовываться обогащенная по дейтерию вода. При этом водород и кислород, как и предусмотрено, направляются потребителям. Образующийся в электролизере концентрат тяжелой воды может отбираться и направляться на следующую стадию концентрирования после достижения стационарной концентрации дейтерия в электролизере. В зависимости от конструкции электролизера и количества жидкости в нем, время накопления дейтерия в электролизере может быть значительным. По прикидочным оценкам из водорода, получаемого на электролизере производительностью 500 нм<sup>3</sup>/час, после нескольких стадий концентрирования, требующих электролизеров меньшей мощности, можно будет получить 300-350 кг/год тяжелой воды. К сожалению, производства электролизеров мощностью 500 м<sup>3</sup>/ч и более в России сейчас нет. Если электролизные водород и кислород являются основными и товарными продуктами данного производства, и стоимость электроэнергии будет входить в себестоимость этих продуктов, то производство тяжелой воды может оказаться целесообразным. В случае же, если все энергозатраты будут отнесены к стоимости тяжелой воды, то это производство будет заведомо нерентабельно.

Извлекать дейтерий из электролизного водорода и концентрировать его до получения тяжелой воды можно и методом ректификации жидкого водорода. Сырьем для этого метода может также служить водород, использующийся для синтеза аммиака на предприятиях химической промышленности. В этом случае затраты на получения водорода могут быть также перенесены на основную продукцию. Метод ректификации водорода был хорошо отработан в СССР и имеет несомненные преимущества с точки зрения экологии, достаточно эффективен термодинамически. Опыт работы таких производств в СССР показал, что способ достаточно надежен в эксплуатации и позволяет получать тяжелую воду самого высокого качества. Однако себестоимость ее производства была высока.

В СССР было создано мощное направление науки и производства жидкого водорода для нужд программы «Энергия-Буран». Осуществлялась поддержка и других технологий, связанных с использованием жидкого водорода. Закрытие в 1990 г. программы и распад СССР привел к прекращению деятельности многих предприятий, потери кадров и компетенций. Поэтому есть определенные сомнения в возможности создать такое производство в настоящее время.

Такие схемы выделения дейтерия из водорода, изготавливаемого для других целей, называются «транзитными». Их преимущество – перенос затрат на подготовку сырья на основное производство. Недостаток – ограничение производительности по тяжелой воде объемом сырья.

Выделить дейтерий можно из природной воды. В этом случае производительность установки практически не ограничена. Ректификация воды является наиболее простым, взрыво-пожаробезопасным, экологически чистым, но и наиболее материалоемким и энергоемким способом обогащения воды изотопом дейтерия. Метод не нашел промышленного применения для производства тяжелой воды из природной воды, но используется для поддержания высокой концентрации дейтерия в тяжеловодных энергетических или исследовательских реакторных установках. Также этот метод входит в состав установок получения тяжелой воды на стадии конечного концентрирования.

Установка на основе ректификации воды относительно проста, легко автоматизируется, но, требует большого количества тепловой энергии, хотя есть соображения по снижению энергоемкости путем размещения установки на АЭС. Нет эффективных апробированных массообменных устройств для переработки больших потоков воды. Если использовать этот метод для получения тяжелой воды из природного сырья, то время выхода установки в стационарное состояние будет очень велико. В силу этого использование этого метода на начальной стадии концентрирования крайне сомнительно.

Двухтемпературный метод разделения вода-сероводород основан на использовании зависимости от температуры равновесного распределения изотопов между обменивающимися веществами (в данном случае водой и сероводородом). Сырьевым потоком является вода.

В состав основного оборудования входит каскад начального концентрирования, включающий в себя по две колонны («холодная» и «горячая») первой и второй (а возможно и третьей) ступеней концентрирования. На выходе из установки получается обогащенная вода с содержанием 10–15 % ат.D.

Процесс проводится при давлении 2,0 МПа, выбор давления и температур обусловлен свойствами раствора сероводорода в воде, в том числе температурой и давлением выпадения кристаллогидрата сероводорода. После прохождения двух колонн разделения («холодной», работающей при 30 °С и «горячей», работающей при 130 °С) из обедненной по дейтерию воды проводится отгонка острым паром растворенного сероводорода. После этого обедненная по дейтерию вода направляется дополнительно в пруды – охладители, где окончательная очистка от сероводорода проводится специальными бактериями, и только потом возвращается в окружающую среду. Сероводород получают на отдельной установке.

В СССР в МХТИ им. Д. И. Менделеева при подготовке и выполнении проекта двухтемпературного сероводородного производства было проведено множество исследований и экспериментальных работ на лабораторных, опытных установках и опытно-промышленные испытания, которые позволяют существенно улучшить и упростить технологию разделения с использованием сероводородной схемы.

В 1996 г. был заключен контракт между НИКИЭТ и Исследовательским центром по атомной энергии Ирана по экспертизе завода по производству тяжелой воды двухтемпературным сероводородным методом. Для проведения экспертизы НИКИЭТ привлек специалистов многих организаций, в том числе РХТУ и ПИЯФ. Эти материалы, помогли построить и пустить подобное производство в Араке, где оно работает до сих пор и производит по 20 тонн/год тяжелой воды. Представляется вполне обоснованным, что имеющиеся проектные материалы завода в Араке и экспертные заключения российских специалистов должны позволить облегчить создание собственного проекта подобной установки.

Проведенные в СССР и России оценки выявили возможности повышения экономичности и эффективности данного процесса. Одним из таких решений является использование в качестве сырья не воды, а сероводорода, огромное количество которого выделяется при очистке природного газа. Выделенный сероводород направляется на производство серы. Например, Астраханский газоперерабатывающий завод (АГПЗ) является крупнейшим производителем серы в мире. Этот сероводород может использоваться как сырье для извлечения дейтерия по транзитной схеме.

Расположение установки производства тяжелой воды на площадке АГПЗ или на отдельной площадке рядом с предприятием позволяет:

 а) исключить установку получения сероводорода из состава производства;

б) исключить узел конденсации и хранения жидкого сероводорода;

в) при использовании сероводорода в качестве сырья исключить установки очистки и водоподготовки сырьевой воды;

г) исключить узел очистки обедненного сырьевого потока воды от сероводорода перед сбросом его в окружающую среду;

д) использовать замкнутый водный циркуляционный поток;

е) использовать в замкнутом водном потоке химические добавки, улучшающие кинетику массообмена;

ж) использовать в разделительных колоннах современные контактные устройства, что позволит уменьшить габариты колонн.

Для проведения более точной технико-экономической оценки необходимо провести измерение содержания дейтерия в сырьевом потоке сероводорода.

Очень важным является также то, что проблемы и недостатки системы вода-сероводород, такие как высокая токсичность и коррозионная активность сероводорода, а также большое количество сероводорода, находящегося в технологическом оборудовании производства под давлением около 2,0 МПа, успешно решены на производстве выделения сероводорода из природного газа, в состав которого целесообразно включить установку получения тяжелой воды.

При использовании дейтерия и его соединений в электронной промышленности важным может оказаться содержание трития. Так как для производства используется сырье (сероводород из природного газа), которое не контактировало с поверхностными водами в течение миллионов лет, в нем может совсем не содержаться трития, который должен был полностью распасться за эти годы.

Таким образом, представляется, что включение двухтемпературной установки получения тяжелой воды в систему очистки природного газа от сероводорода действующего газоперерабатывающего завода может позволить производить обогащенный тяжеловодный продукт с содержанием 10–15 % дейтерия без нарушения технологии выделения сероводорода и получения атомарной серы.

Этот тяжеловодный концентрат может перерабатываться на месте с использованием оборудования конечного концентрирования (ректификация во-

ды или установки с технологией СЕСЕ) или направляться на другое предприятие (например, НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ), где и будет обеспечено конечное концентрирование и получение кондиционной тяжелой воды и дейтерия в соответствии с существующими стандартами.

Как уже отмечалось, химический обмен вода-водород является одним из наиболее эффективных способов разделения изотопов водорода. В настоящий момент он освоен в однотемпературном варианте в сочетании с электролизом воды (СЕСЕ процесс). Для получения тяжелой воды из природного сырья СЕСЕ метод считается неэкономичным, из-за высоких энергетических затрат на электролиз воды. Но использование двухтемпературного процесса вода-водород исключает электролиз. Электролизер, как нижний узел обращения потоков, заменяется на так называемую «горячую колонну» (колонну LPCE, работающую в условиях, обеспечивающих относительно небольшое значение элементарного коэффициента разделения). А так как этот процесс характеризуется не менее благоприятными термодинамическими характеристиками, чем обмен вода-сероводород, то он может быть экономичным и должен быть рассмотрен в качестве варианта создания установки получения тяжелой воды.

В пользу этого процесса надо отметить, что разработаны и проверены на практике катализаторы изотопного обмена вода-водород, есть опыт эксплуатации обменных колонн вода-водород при реализации СЕСЕ процесса. Двухтемпературный обмен в системе вода-водород по сравнению обменом в системе вода-сероводород имеет очевидное преимущество, заключающееся в том, что он лишён ряда недостатков присущих сероводородному процессу таких как: высокая токсичность и коррозионная активность сероводорода, выпадение кристаллогидрата. Кроме того, обедненная по дейтерию вода не направляется в специальные пруды для окончательной очистки от сероводорода перед её сливом в окружающую среду, а является дополнительным продуктом производства. Следует отметить, что холодная и горячая колонны в системе вода-водород должны будут работать при разных давлениях, а это означает необходимость проведения операций дросселирования - компримирования паро-газовой фазы, чего нет в случае системы вода-сероводород. Также надо отметить, что процесс двухтемпературного обмена вода-водород сложен для расчета и реализации. Общая эффективность процесса определяется соотношением элементарных коэффициентов разделения для холодной и горячей колонны, правильным соотношением значений потоков водорода и воды в колоннах, а также правильной высотой колонн. Поэтому требуется тщательное моделирование (в этом направлении имеется определённый успешный опыт при моделировании и реализации СЕСЕ процесса) и изучение процесса с тем, чтобы выбрать оптимальные условия его проведения, и надежная автоматизация процесса, чтобы обеспечить эти условия. Поток водорода по колоннам будет достаточно велик, и это вызывает необходимость разработки и отработки конструкции массообменного устройства. Процесс потребует очень большого количества платины для изготовления катализатора, но замена традиционной схемы внутренней организации потоков в колонне на так называемую схему колонны с разделёнными потоками [25, 26] позволит снизить требуемое количество платинового катализатора. Отмеченные сложности не являются поводом отказываться от рассмотрения процесса двухтемпературного изотопного обмена вода-водород для получения тяжелой воды из природного сырья, а стимул для его изучения и освоения.

#### Заключение

Тяжелая вода находит широкое и все возрастающее применение в современном мире. Растущий спрос диктует необходимость увеличения производства тяжелой воды и дейтерия различных категорий.

В НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ отработана технология разделения изотопов водорода на основе СЕСЕ процесса и организована наработка тяжелой воды различных марок и газообразного дейтерия, путем переработки тяжеловодных отходов.

Для дальнейшего долговременного обеспечения России тяжелой водой нужен завод по получению тяжелой воды из природного сырья.

Для сооружения завода необходимо выполнить предпроектную проработку и технико-экономическое обоснование с определением производительности производства, метода производства и места производства.

Современное состояние науки и техники в России позволяют выполнить такую работу – построить и ввести завод в эксплуатацию.

#### Список литературы

1. Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Катальников С. Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАт, 2000. С. 344.

2. Стукин А. Д. Тяжелая вода в ядерной энергетике // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. М. ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 8–10.

3. Bellerive A., Klein J. R., McDonald A. B. et al. The Sudbury Neutrino Observatory // Nuclear Physics B 2016. V. 908. P. 30–51.

4. Семенов А. А. Дейтерий и тритий: водород, да не тот // Наука и жизнь, 2018. № 8. С. 45–52.

5. Павлова Л. Оптоволокно из Саранска: по курсу импортозамещения // Первая миля, 2015. № 5. С. 28–31.

6. Tullo Alexander H. Your next TV could contain uncommon isotopes//Chemical & Engineering News. 2022. V. 100, Iss.9.

7. Rita Maria Concetta Di Martino, Brad D. Maxwell, Tracey Pirali. Deuterium in drug discovery: progress, opportunities and challenges// Nature Reviews Drug Discovery. 2023. V. 22, P. 562–584.

8. Толстой П, Тупикина Е. Лёгкая вода – тяжёлый случай // Наука и жизнь, 2018. № 8. С. 52–58.

9. Андреев Б. М. Химический изотопный обмен-современный способ производства тяжелой воды // Химическая промышленность. 1999. № 4. С. 15–20.

10. Магомедбеков Э. П., Баранов С. В., Белкин Д. Ю. и др. Тяжелая вода – свойства, получение и применение в ядерной отрасли// Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM'14). Сборник докладов Пятой Международной конференции и девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова. – Саров, ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2015. С. 39–56.

11. Производство тяжелой воды / Под ред. Я. Д. Зельвенского. М.: Изд. иностранной литературы. 1961. С. 518.

12. Магомедбеков Э. П., Розенкевич М. Б., Растунова И. Л. Современные технологии разделения изотопов водорода // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2014. № 3. С. 70–86.

13. Розен А. М. Производство тяжелой воды методом ректификации аммиака с тепловым насосом. Опыт пуска промышленной установки. // Атомная энергия. 1995. Т. 79, вып. 3. С. 221–229.

14. Уборский В. В., Алексеев И. А. Производство тяжелой воды в СССР и России // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. М. ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 14–17.

15. Розен А. М. Первый в мире завод для производства тяжелой воды методом двухтемпературного изотопного обмена вода-сероводород // Атомная энергия. 1995. Т. 78, вып. 3. С. 217–220.

16. Белкин Д. Ю. Изотопная очистка теплоносителя промышленного тяжеловодного реактора ЛФ-2. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. М. 2016. С. 150.

17. Алексеев И. А., Розенкевич М. Б., Уборский В. В. 25 лет получения тяжелой воды в России на опытной установке ЭВИО в ПИЯФ им. Б. П. Константинова. Химическая промышленность сегодня, 2021. № 2. С. 24–27.

18. Spagnolo D. A., Boniface H. A., Sadhankar R. R. and al. Prototype CIRCE plant-industrial demonstration of heavy-water production from a reformed hydrogen source. AECL- 12145, 2002. P. 20.

19. Уборский В. В., Алексеев И. А. Производство тяжелой воды в зарубежных странах // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 11–13.

20. Алексеев И. А., Захаров А. С. Тяжеловодные установки Петербургского института ядерной физики // Новости ФИС. Информационный бюллетень. Спец. выпуск. Тяжелая вода. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 2006. С. 34–37.

21. Алексеев И. А., Архипов Е. А., Бондаренко С. Д. и др. Получение тяжелой воды и дейтерия методом изотопного обмена вода-водород в ПИЯФ РАН // Перспективные материалы. Специальный выпуск (8), февраль 2010. С. 203–210.

22. Alekseev I. A., Bondarenko S. D., Fedorchenko O. A. et al. Fifteen years of operation of CECE experimental industrial plant in PNPI // Fusion Science and Technology. 2011. V. 60. P. 1117–1120.

23. Fedorchenko O. A., Alekseev I. A., Bondarenko S. D. et al. Recent Progress in the Experimental Study of LPCE Process on "EVIO" Pilot Plant // Fusion Science and Technology. 2017. V.71. N 4. P. 432–437. DOI: http://dx.doi.org/10.1080/15361055.2016.1273695.

24. Bondarenko S. D., Alekseev I. A., Fedorchenko O. A. et al. The Current Status of the Heavy Water Detritiation Facility at the NRC (Kurchatov Institute) – PNPI//Fusion Science and Technology. 2020. V. 76, P. 690–695.

25. Fedorchenko O. A., Alekseev I. A., Trenin V. D. A new type separation column for the water-hydrogen isotope catalytic exchange process // Fusion Engineering and Design 2001. V. 58–59. P. 433–438

26. Fedorchenko O. A., Alekseev I. A., Bondarenko S. D, Vasyanina T. V. Light water Detritiation // Fusion Science and Technology. 2015. V. 67. P. 332–335.

## СЕКЦИЯ 1

# КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С ТВЕРДЫМИ ТЕЛАМИ, ВКЛЮЧАЯ ЭФФЕКТЫ РАДИОГЕННОГО ГЕЛИЯ

УДК 543.42

### Качественная и параметрическая идентификация спектров термодесорбции водорода

#### Ю. В. Заика, Е. К. Костикова

Институт прикладных математических исследований Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск

zaika@krc.karelia.ru

Одним из эффективных экспериментальных методов исследования взаимодействия конструкционных материалов с изотопами водорода является термодесорбционная спектрометрия (ТДС). Образец (рассматриваем тонкую пластину из материала, обладающего металлическими свойствами), предварительно насыщенный растворенным атомарным водородом, относительно медленно нагревается в вакуумной камере. С помощью масс-спектрометра регистрируется поток дегазации. Достаточно часто на спектре (зависимость плотности потока десорбции с двухсторонней поверхности от текущей температуры) регистрируются несколько локальных пиков. Традиционно это связывают с обратимым захватом в различного рода ловушки (неоднородности материала) с разными энергиями связи. Но численные эксперименты на моделях с динамическими граничными условиями, описывающими динамику поверхностных концентраций, показывают возможность и иного сценария. Схематично: сначала водород покидает поверхность и приповерхностный объем (первый пик). Образуется большой градиент концентрации у поверхности. По этой причине и по мере дальнейшего нагрева существенно активизируется диффузионная подкачка из объема, что и приводит к последующему всплеску десорбции. В статье анализируются различные модели термодесорбции и приведены рекомендации, как различить сценарии дегазации, соответствующие указанным существенно разным физико-химическим причинам.

#### Введение

Во многих прикладных задачах достаточно оперировать усредненными по объему концентрациями. Это достаточно адекватно для «пористых», порошкообразных материалов, когда геометрические характеристики образца несущественны.

Будем рассматривать модели в контексте экспериментального метода термодесорбционной спектрометрии (ТДС). Образец материала, предвари-

тельно насыщенный растворенным водородом, медленно нагревается в условиях вакуумирования. С помощью масс-спектрометра определяется плотность потока дегазации. Сузим объект исследования. Образец — пластина из исследуемого материала (сплава), обладающего металлическими свойствами. Можно выделить объем и поверхность (двухстороннюю, торцами пренебрегаем). Водород растворяется в атомарном состоянии. Это характерно для материалов в прикладной задаче получения особо чистого водорода на основе мембранных технологий. Это также может быть материал для защитных систем в реакторах (в отдаленной перспективе и термоядерных). В реальном времени эксперимент можно поставить на тонких пластинах, экстраполируя затем результаты на стенки (слои) реальных конструкций. При этом важно аргументировать единственность оценок параметров с достаточной точностью (в зависимости от задачи) для корректного пересчета.

Основная цель статьи — представить гибридную модель термодесорбции, сочетающую в себе модель в терминах усредненной по объему концентрации с более детализированной моделью в форме уравнения диффузии с нелинейными динамическими граничными условиями, отражающими процессы на поверхности. В итоге приходим к системе обыкновенных дифференциальных уравнений (системе ОДУ относительно невысокого порядка). Такая модель не требует разработки специализированного программного обеспечения. Можно в любом математическом пакете (авторы пользовались свободно распространяемым *Scilab*, язык программирования которого практически совпадает с *Matlab*) без существенных затрат машинного времени численно моделировать различные ситуации и условия эксплуатации материала.

В соответствии с поставленной целью авторы не приводят обзор литературы во введении (обзоры подробно представлены в цитируемой литературе). Весь необходимый материал излагается последовательно с необходимыми ссылками по ходу изложения, чтобы читатель смог целостно воспринять подготовительную аргументацию и итоговую модель.

### Модель реакции порядка α∈[1, 2]

*Лимитирование диффузией*. Классический результат состоит в следующем [1,2]. Образец — тонкая пластина, в процессе дегазации торцами пренебрегаем. В объеме рассматриваем уравнение диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} = \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = D(t) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad x \in [0, \ell].$$

Здесь  $\ell$  – толщина пластины, а для коэффициента диффузии  $D = D(T(t)) \equiv D(t)$ , т. е. нагрев медленный и равномерный (*T* не зависит от *x*). Обычно используют линейный нагрев:  $T(t) = T_0 + \beta t$ . По достижению некоторой  $T_{\text{max}}$  нагрев прекращается  $(T - T_{\text{max}})$ .

Для полноты изложения приведем краткий вывод модели для описания динамики усредненной концентрации, которая будет далее использоваться. Рассмотрим краевую задачу, когда дегазация строго лимитирована диффузией:  $c_t = D(T(t))c_{xx}$   $[t > 0, x \in (0, \ell)]$ ,  $c = c_0 > 0$  [t = 0], c = 0  $[t > 0, x = 0, \ell]$ . В начальный момент времени атомарный водород распределен равномерно ( $[c]=1_{\rm H}/{\rm cm}^3$ ). Затем, вследствие вакуумирования, практически мгновенно (в относительном масштабе времени) устанавливаются нулевые концентрации в подповерхностном объеме пластины. В такой модели теряется какая-либо информация о поверхностных процессах.

После перехода к безразмерным переменным  $\tilde{t} = \int_0^t D(T(s)) ds/\ell^2$ ,  $\tilde{x} = x/\ell$ ,  $\tilde{c} = c/c_0$  получаем (подразумеваем, но опускаем тильды для упрощения обозначений):  $c_t = c_{xx}$  ( $\tilde{D} = 1$ ),  $\ell = 1$ ,  $c_0 = 1$ . Тогда для усредненной переменной  $\bar{c}(t) = \int_0^h c(t,x) dx/h$  (здесь  $h = \tilde{\ell} = 1$ ) справедливо представление (см. [1, с. 27], [2, с. 18 выражение (2.31)])

$$\bar{c}(t) = \sum_{\pi^2 n^2}^{\theta} \exp\left\{-\frac{n^2 t}{\tau}\right\}, \qquad \tau \equiv \frac{1}{\pi^2}.$$

Суммирование ведется по нечётным n = 1, 3, 5... При анализе ТДС спектров нас интересует производная  $\frac{d\overline{c}}{dt}$ , которая при t = 0 не определяется почленным дифференцированием ряда. Это следствие несогласованности при t = 0 начального и граничного условий. Спустя непродолжительное время, можно ограничиться первым слагаемым:

$$\bar{c}(t) \approx \frac{\theta \exp\left\{-\frac{t}{t}\right\}}{\pi^2}$$
  $(t > t_0 > 0)$ ,

где параметр  $\tau$  приобретает смысл времени релаксации (уменьшения в *e* раз при  $t = \tau$ ). Напоминаем, что здесь имеются в виду безразмерные время  $\tilde{t}$  и концентрация  $c = \tilde{c}$ .

Чтобы компенсировать отброшенные слагаемые и соответствовать начальным данным  $\bar{c}(0) = c_0(\tilde{c}_0) = 1$ , увеличим коэффициент с  $\frac{9}{\pi^2}$  до 1. В итоге для аппроксимации  $X(t) \approx \bar{c}(t)$   $(t \ge 0)$  примем модель  $\dot{X}(t) = -\frac{X(t)}{\pi}, X(0) = X_0 = 1$   $(X \equiv \tilde{X}).$ 

Возвращаясь к исходным переменным  $(\tilde{t}, \tilde{x}, \tilde{c}) \rightarrow (t, x, c)$ , для величины

$$X(t) \approx \frac{1}{\ell} \int_0^\ell c(t, x) dx \left(=\overline{c}(t)\right)$$
(1)

получаем линейную модель

$$\dot{X}(T) = -K(T)X(T), X(0) = c_0, K(T) = \pi^2 \ell^{-2} D(T), T = T(t)(T_0 + \beta t).$$

Величина X(t) имеет смысл усредненной по объему концентрации растворенного водорода, оставшейся в образце при t > 0. Модель работоспособна, когда температура достаточно высокая (чтобы пренебречь быстрыми процессами растворения и десорбции на поверхности), и нас интересует интегральный поток дегазации без детализации физико-химических процессов. Модель имеет вид реакции первого порядка. При этом кинетический коэффициент K(T) пропорционален D(T). Это дает возможность ориентироваться на данные по коэффициенту диффузии для данного материала и постулировать аррениусовскую зависимость  $K(T) = K_0 \exp\{-Q/[RT]\}$ .

<u>Замечание 1.</u> Можно дополнительно нормировать на начальную концентрацию:  $\tilde{X} = \frac{x}{c_0}$ ,  $\tilde{X}(0) = 1$ . Уравнение останется неизменным (линейным однородным), но безразмерная переменная  $\tilde{X}(t)$  уже будет иметь смысл оставшейся доли от  $c_0$ . Можно оперировать десорбировавшейся долей  $Y(t) = 1 - \tilde{X}(t)$  и тогда  $\dot{Y}(t) = K(T)(1 - Y(t))$ , Y(0) = 0. Отметим, что такая простейшая модель, когда строго лимитирует только диффузия, не реагирует на  $c_0$ , но реагирует на геометрический параметр  $\ell : K(T) = K(T; \ell)$ . В нелинейных моделях по причинам, указанным ниже, не будем нормировать на начальную концентрацию (в отличие от [3]) и далее оперируем усредненной концентрацией в соответствии с (1).

**Лимитирование десорбцией**. В теории адсорбции-десорбции используется уравнение Поляни-Вигнера  $\dot{\theta} = -M(T)\theta^n$ , где  $\theta$  – степень заполнения поверхности. В частности, если речь идет о термодесорбции диссоциативно хемосорбированного двухатомного газа, то n = 2. Модель можно адаптировать и для усредненной по объему концентрации (1). Предполагается, что при строгом лимитировании десорбцией в объеме практически равномерная концентрация:  $c(t,x) \approx c(t) \Rightarrow X(t) \approx c(t)$ . Тогда из соображений материального баланса можно записать  $\ell \dot{X} = -2b(T)X^2$ ,  $X(0) = c_0$ , и считать b(T)эффективным коэффициентом рекомбинации [4, с. 38]. Множитель 2 подчеркивает, что десорбция идет с обеих поверхностей (приповерхностных объемов) пластины. Квадрат – по причине соединения на поверхности атомов в молекулы водорода в процессе десорбции.

Распределение c(t, x) симметрично относительно  $x = \ell/2$  и для тонких мембран с относительно большим D (для мембранных технологий) вполне приемлемо  $c(t, x) \approx c(t)$ . Это справедливо, если строго лимитирует реакция H+H=H<sub>2</sub>, что по законам химической кинетики приводит к модели реакции второго порядка. Для единообразия усредненный по объему поток дегазации считаем в атомах: 1H/(cm<sup>3</sup>s).

Замечание 2. Это второй рассматриваемый крайний случай, когда диффузия относительно быстрая и строго лимитирует только десорбция. Здесь кинетический коэффициент  $K(T) = \frac{2b(T)}{\ell}$ . Вместо D(T) естественно появляется b(T) и остается зависимость от  $\ell$ . Если перейти к долям  $\tilde{X} = \frac{X}{c_0}$ , то  $\frac{d\tilde{X}}{dt} = -\tilde{K}(T)\tilde{X}^2$ ,  $\tilde{X}(0) = 1$ ,  $\tilde{K}(T; \ell, c_0) = \frac{2b(T)c_0}{\ell}$ . Появляется дополнительная зависимость от начального насыщения. Для металлов и сплавов это нужно учитывать. Для пористых порошкообразных материалов зависимость кинетического коэффициента от  $c_0$ ,  $\ell$ , не должна быть существенной. Тогда формально можно записать уравнение реакции второго порядка  $\frac{d\tilde{X}}{dt} = -\tilde{b}(T)\tilde{X}^2$ , интерпретируя  $\tilde{b}(T)$  в такой записи как коэффициент усредненной объемной десорбции. По этим соображениям в качестве переменной оставим усредненную объемную концентрацию X(t), а  $c_0$  оставим в начальных данных:  $X(0) = c_0$ .

Усреднение по процессам диффузии и десорбции. В широком диапазоне условий эксперимента диффузия и десорбция с поверхности существенно взаимозависимы (динамика процессов на поверхности диктует граничные условия для уравнения диффузии).

Синтезируя приведенные рассуждения, рассмотрим усредненную модель с учетом линейного равномерного нагрева  $T(t) = T_0 + \beta t$ ,  $dT = \beta dt$ . В силу  $t \leftrightarrow T$  можно вместо X(t) записать  $X(T) (\approx \overline{c}(T))$  и

$$\frac{dX}{dT} = -\beta^{-1}K(T)X^{\alpha}(T), \quad X(T_0) = c_0, \quad \alpha \in [1,2], \quad (2)$$
$$K(T) = K_0 \exp\{-Q[RT]^{-1}\}, T \in [T_0, T_*].$$

Параметр  $\alpha \in [1,2]$  позволяет учитывать степень участия лимитирующих факторов. Применяем усреднение не только по концентрации, но и по процессам диффузии и рекомбинации. Коэффициент K(T) косвенно зависит от  $\alpha$ : при  $\alpha \sim 1$  ориентируемся на  $\pi^2 \ell^{-2} D(T)$ , а при  $\alpha \sim 2$  — на  $2b(T)/\ell$ .

В [3] аналитически проанализирована эта модель (только там рассматривалась дополнительно нормировка  $X \to X/c_0 \in (0,1)$ , t > 0, и температурная зависимость K(T)). Представлена методика Киссинджера оценки  $K_0$ , Q по экспериментам с различными скоростями нагрева, описана и процедура оценки лишь по одной скорости нагрева.

<u>Замечание 3.</u> В работе [5] представлен целый спектр моделей  $\dot{X} = K(T)f(X)$ , где X(t) — прореагировавшая фракция (reacted fraction), и соответствующие методики их применения. В сравнении с обозначениями выше в [5] принято  $X = 1 - X/c_0$ , где справа X — усредненная концентрация по объему (1). Если в модели фигурируют только доли, то при решении обратных задач параметрической идентификации по экспериментальным данным не должна обнаруживаться существенная численная зависимость K от геометрии образца (например, мелкодисперсный порошок) и от начального уровня насыщения  $c_0$ . Если такая зависимость наблюдается, то авторы рекомендуют рассмотреть нижеизложенную гибридную модель. В ней явно выделена зависимость кинетического коэффициента не только от температуры T, но и от  $\ell$ ,  $c_0$ . Необходимо следить, что именно принято в качестве фазовой переменной X для изучаемой динамической системы. В данной статье взята оставшаяся усредненная концентрация, поскольку она определяет дальней-шую скорость дегазации.

Отметим исследование [6], посвященное порошкообразному материалу (ErH<sub>3</sub>) и содержащее соответствующую литературу. Модели дегидрирования частиц порошка (высокотемпературный и диффузионный пики) представлены

в [7–9]. В [10] подробно проанализировано влияние начального насыщения. Работа [11] содержит обзор, подробное описание предложенной там модели и обширный список литературы. Отметим также подробные и обстоятельные обзоры, содержащие сотни ссылок, в том числе и по мембранным технологиям [12,13].

#### Уточнение кинетического коэффициента

Пока будем рассматривать усредненную модель по процессам диффузии и десорбции для средней по объему концентрации

$$X \approx \ell^{-1} \int_0^\ell c(t, x) dx \big|_{T(t)} = \overline{c}(T).$$

Выбираем в силу  $T(t) = T_0 + \beta t$ ,  $t \leftrightarrow T$ , в качестве независимой переменной текущую температуру **Т**. В (2) пока лишь постулирована аррениусовская зависимость кинетического коэффициента от T: K(T). Для пористых порошкообразных материалов этим можно и ограничиться, оценивая по экспериментальным данным величины  $K_0$  и Q.

Если же мы имеем дело с металлами, сплавами, то модель «должна чувствовать» геометрию образца и начальный уровень насыщения (*l*, *c*<sub>0</sub>). Представим эту зависимость в аналитической форме. Введем следующие обозначения:

$$K_D = \pi^2 D(T)/\ell^2, K_D = 2b(T)/\ell,$$

где  $D = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}, b = b_0 \exp\{-E_b/[RT]\}.$ Положим  $K(T; \alpha, \ell) = K_D^{2-\alpha} \cdot K_b^{\alpha-1}$ . Тогда при  $\alpha = 1$  получим  $K_D$ (лимитирование диффузией), а при  $\alpha = 2$  получим  $K_b$  (лимитирование десорбцией). Промежуточные значения а будут соответствовать «смеси» объемных и поверхностных процессов. Сохранится аррениусовский вид по температуре:

$$K(T; \alpha, \ell) - K_0 \ell^{\alpha - 3} \exp\{-Q/[RT]\},$$
(3)  
$$K_0 = \pi^{2(2-\alpha)} \cdot 2^{\alpha - 1} \cdot D_0^{2-\alpha} \cdot b_0^{\alpha - 1}, \quad Q = E_D(2-\alpha) + E_b(\alpha - 1).$$

Параметр  $\alpha \in [1, 2]$  информативен: он показывает, в какой пропорции поделили свое взаимозависимое влияние диффузия (объем) и десорбция (поверхность). Выделен множитель  $\ell^{\alpha-3}$ , так что очень желательны эксперименты на образцах разной толщины. Если нет информации о значениях коэффициентов диффузии и десорбции, то  $K_0$  и Q в (3) можно считать подгоночными параметрами при аппроксимации экспериментальных кривых.

Если перейти к безразмерным долям

$$\tilde{X} \approx \int_0^\ell c(t,x) \, dx (\ell c_0)^{-1} \Big|_{T(t)} \in [0,1],$$

то получим аппроксимационную модель

$$\frac{d\tilde{X}(T)}{dT} = -\frac{\bar{K}}{\beta}\tilde{X}^{\alpha}(T), \qquad \tilde{X}(T_0) = 1,$$
  
$$\bar{K} = K(T)\ell^{\alpha-3}c_0^{\alpha-1}, \qquad K(T) = K_0 \exp\left\{-\frac{Q}{[RT]}\right\},$$
  
$$K_0 = K_0(\alpha, D_0, b_0) = \pi^{2(2-\alpha)} \cdot 2^{\alpha-1} \cdot D_0^{2-\alpha} \cdot b_0^{\alpha-1},$$
  
$$Q = Q(\alpha, E_D, E_b) = E_D(2-\alpha) + E_b(\alpha-1).$$

В кинетическом коэффициенте  $\overline{K}$  выделены явно множители  $\ell^{\alpha-3}$  и  $c_0^{\alpha-1}$ . За K(T) оставили обозначение аррениусовской зависимости по температуре. Для параметрической идентификации требуются эксперименты не только при разных  $\ell$ , но и при разных уровнях начального насыщения  $c_0$ . Поэтому предпочтительнее оперировать усредненной по объему концентрацией (без нормировки) и использовать модель (2) с  $X(T_0) = c_0$  и кинетическим коэффициентом  $K(T; \alpha, \ell)$  в соответствии с формулой (3).

Формально эта модель в классе ОДУ с разделяющимися переменными и интегрируется в квадратурах. Но дальнейшее численное интегрирование не проще, чем численное интегрирование исходного ОДУ, если иметь ввиду распространенные математические пакеты (авторы пользовались свободно распространяемым *Scilab*).

Если нет информации о значениях  $D_0$ ,  $E_D$ ,  $b_0$ ,  $E_b$ , то воспринимаем  $\alpha$ ,  $K_0$ , Q как независимые подгоночные параметры. Модель в форме реакции порядка  $\alpha \in [1,2]$  способна аппроксимировать лишь унимодальный ТДС спектр  $w(T) = -dX/dT (-d\tilde{X}/dT)$ .

Если ТДС спектр w(T) имеет несколько локальных пиков, то обычно поступают следующим образом. Зависимость w(T) разлагают на сумму реакций 1–2 порядков и, тем самым, оценивают значения предэкспонент  $K_0$  и энергий связи Q. Каждый локальный пик интерпретируется как высвобождение водорода, захваченного различными типами ловушек. Строго говоря, локальные пики реакций несимметричны [3], но часто почти симметричны с удовлетворительной точностью. Это позволяет автоматизировать разложение на сумму реакций. В частности, используют разложение w(T) на сумму гауссианов в пакете Origin.

В целом это ёмкая математическая задача. Разложение функции по степеням аргумента – теория степенных рядов, по гармоникам – теория рядов Фурье. Здесь мы сталкиваемся с более трудной задачей. Базисные функции – суть решения ОДУ с разделяющимися переменными. Но квадратуры не выражаются в элементарных функциях.

#### Модель с динамическими граничными условиями

Перейдем к более детализированной модели, явно разделяя объемные и поверхностные процессы (следуя [14, Глава 6, с. 177–208, И. Е. Габис, Т. Н. Компаниец, А. А. Курдюмов]). Вакуумную систему считаем достаточно

мощной, чтобы пренебречь ресорбцией. Для тонкой однородной пластины толщиной *ℓ* в условиях медленного равномерного нагрева краевая задача ТДС дегазации примет следующий вид:

$$\begin{aligned} \partial_t c(t, x) &= D(T) \partial_x^2 c(t, x), \ t \in (0, t_*), \ x \in (0, \ell), \\ c(0, x) &= c_0, \ x \in [0, \ell], \ c_{0,\ell}(t) = g(T)q(t), \\ \frac{dq}{dt} &\equiv \dot{q}(t) = -b(T)b(T)q^2(t) + D(T)\partial_x c(t, 0), \\ J(t) &= b(T)q^2(t), \ T(t) = T_0 + \beta t, \ \beta > 0. \end{aligned}$$

Здесь c(t, x) — объемная концентрация растворенного атомарного водорода (1 H/cm<sup>3</sup>); q(t) — поверхностная концентрация (1<sub>H</sub>/cm<sup>2</sup>); D, b, g — (аррениусовские по температуре) коэффициенты диффузии, десорбции, быстрого растворения (локального квазиравновесия поверхностной и приповерхностной объемной концентрации), размерности соответственно cm<sup>2</sup>/s, cm<sup>2</sup>/s, 1/cm; J(t) — плотность потока десорбции (атомов, рекомбинировавших в молекулы),  $[J] = 1/cm^2 s$ , 1 обозначает один атом Н. В силу  $t \leftrightarrow T$  можно выразить J = J(T). В рамках такой модели график (T, J(T)) и составляет ТДС спектр. Подчеркнем, что в этой модели явно выделена поверхность. Поэтому десорбция отнесена к единичной (cm<sup>2</sup>) части поверхности. Общая поверхность состоит из двух одинаковых по составу подповерхностей, условно «левой и правой» ( $S_1+S_2=2S$ ). Об этом не следует забывать при пересчете потока на единицу общей площади. В силу симметрии эксперимента и начального распределения на левой и правой подповерхностях будет одна и та же концентрация  $q_{0,c}(t) = q(t)$ .

Для упрощения записи можно использовать краткие обозначения  $D(t) \equiv D(T(t)), g(t) \equiv g(T(t)), b(t) \equiv b(T(t))$ . Но при этом следует помнить, что аргументом коэффициентов является температура. Если температура уже очень высока, а дегазация еще существенна, то обычно прекращают дальнейший нагрев ( $T = T_{\text{max}}, t \ge t_{\text{max}}$ ).

**Комментарии, уточнения и обобщения**. В уравнении диффузии учли, что D не зависит от x и его можно вынести за знак  $\partial_x$ . Предполагаем равномерное начальное распределение  $c_0$ . Для этого нужно образец длительное время выдержать при достаточно высоких постоянных температуре и давлении H<sub>2</sub>. В плане численных методов нет проблем с  $c_0 = c_0(x)$ . Но если иметь в виду обратную задачу параметрической идентификации, то  $c_0 = \text{const}$  легко определяется по итогам полной дегазации образца, а восстановление функции  $c_0(x)$  гораздо сложнее. К тому же, если распределение  $c_0(x)$  несимметрично относительно середины по толщине пластины  $(\ell/2)$ , то с разных сторон будет различный поток десорбции, а измеряется сумма. Если такая прикладная задача возникнет, то в численном решении прямой задачи (когда все коэффициенты заданы) нет заметного усложнения. Эксперимент симметричен, поэтому при симметричной  $c_0(x)$  имеем  $c_0(t) \equiv c(t, 0) = c_\ell(t) \equiv c(t, \ell), \quad \partial_x c(t, 0) = -\partial_x c(t, \ell).$  Поверхностные концентрации (при  $x = 0, \ell$ ) одинаковы и используем одно обозначение q(t) — столько атомов H содержится на cm<sup>2</sup> каждой из двух сторон пластины (торцами пренебрегаем).

В модели с выделенной поверхностью оставим для коэффициента десорбции то же обозначение **b(T)**. В предыдущем разделе (когда строго лимитировала десорбция) это эффективный коэффициент рекомбинации (объемной десорбции) **b** = **b**<sub>volume</sub>, [**b**] = cm<sup>4</sup>/s. Сейчас это поверхностный параметр **b** = **b**<sub>surface</sub>, [**b**] = cm<sup>2</sup>/s,  $b_s = b_v g^2$ .

Процесс взаимодействия поверхность-объем можно детализировать:

$$k^{-}(T) \Big[ 1 - c_{0,\ell}(t) c_{\max}^{-1} \Big] q_{0,\ell}(t) - k^{+}(T) \Big[ 1 - q_{0,\ell}(t) q_{\max}^{-1} \Big] c_{0,\ell}(t) = \mp D(T) \partial_x c \Big|_{0,\ell}.$$
  
Наличие «порогового» множителя  $\Big[ 1 - \frac{c}{c_{\max}} \Big]$  приводит к следующему.

Если концентрация Н в приповерхностном объеме близка к максимально возможной, то растворение практически прекращается. Аналогично интерпрети-

руется другой множитель, где величина  $\theta(t) = \frac{q}{q_{\text{max}}}$  означает степень запол-

нения поверхности. Будем ориентироваться на достаточно высокие температуры (сотни °С). Поверхностные процессы активизируются с ростом *T* гораздо быстрее диффузии. В относительном масштабе  $Dd_x c \approx 0$  и, дополнительно,  $q \ll q_{\text{max}}$ ,  $c \ll c_{\text{max}}$ . Тогда  $g = \frac{k^-}{k^+} (c_{0,\ell}(t) = g(T)q(t))$ . Если поверхность изотропна (в смысле  $E_{k^-} \approx E_{k^+}$ ), то g(T) слабо зависит от температуры. Концентрации локально «быстро отслеживают» друг друга и в пределах достаточно острого локального ТДС пика можно считать g = const.

Иначе возникает четыре аррениусовских параметра в  $k^{\pm}$  и обратная задача параметрической идентификации становится труднообозримой. Нужно иметь в виду ограниченную информативность метода ТДС и необходимость по возможности однозначной оценки параметров. Ведь результаты с тонких пластин экстраполируются на реальные конструкции (например, защитные в ITER). Для корректного пересчета нужна единственность значений параметров. Поэтому в дальнейшем будем стремиться учитывать лишь «самые необходимые» характеристики рассматриваемых динамических процессов. При заимствовании значений из литературы следует иметь в виду, что, например, коэффициент диффузии D, полученный при разных граничных условиях (в разных краевых задачах) будет иметь различные значения при обработке одного и того же экспериментального материала. Чтобы сравнивать необходимо «созвучие» моделей.

Для прямой задачи численного моделирования увеличение числа заданных параметров некритично, поскольку краевая задача одномерна по пространственным переменным. Это не умаляет её сложность, поскольку имеем дело с нестандартными нелинейными динамическими граничными условиями. Производная по времени присутствует не только в уравнении диффузии, но и в граничных условиях. В обобщенном виде имеем функциональнодифференциальное уравнение (ФДУ) вида  $\dot{q}(t) = \mathcal{F}(t, q(t), q_{[0,t]}, \dot{q}_{[0,t]})$ . На текущее состояние q(t) и скорость  $\dot{q}(t)$  влияет не только предыстория  $q_{[0,t]}$ , но и предыстория производной  $\dot{q}_{[0,t]}$ . Формально  $\dot{q}_{[0,t]} = G(q_{[0,t]})$ . Но из-за некорректности операции дифференцирования формальное уравнение  $\dot{q}(t) = \mathcal{H}(t, q(t), q_{[0,t]})$  не будет обладать необходимыми для численного анализа свойствами оператора  $\mathcal{H}$ . Не останавливаясь на аналитических преобразованиях, лишь отметим, что «переброска» производной в правой части уравнения с помощью операции интегрирования по частям приводит к появлению расходящихся рядов. Вывод ФДУ термодесорбции (при g = const) и численные методы представлены в [15]. В общей терминологии такие уравнения относятся к так называемому нейтральному типу и требуют разработки более сложного математического аппарата [16].

Реальный ТДС спектр (зависимость плотности потока десорбции **/(T)** от текущей температуры) часто содержит несколько локальных пиков. Обычно их связывают с различного рода ловушками (неоднородностями материала) с различными энергиями связи. Но, по крайней мере, двухпиковый спектр может описать и динамическая модель, в которой нет ловушек [14, Fig. 10], [16, Fig. 7, 8]. В работе [17] реализован трехстадийный эксперимент «прорывперетекание-термодесорбция», что существенно повышает информативность при решении обратной задачи параметрической идентификации.

Помимо ловушек локальные пики могут образовываться при взаимодействии объема (диффузия без обратимого захвата в ловушки) и поверхности (десорбция). Схематично:

1) десорбция с поверхности и приповерхностного объема дает локальный пик потока и обедняет водородом подповерхностный слой, что и влечет локальный спад потока;

2) с дальнейшим нагревом интенсифицируется диффузия, реагируя на большой градиент концентрации вблизи поверхности;

 подкачка из объема атомарного водорода порождает дополнительный всплеск.

Подчеркнем, что такая ситуация численно наблюдается, если энергии активации диффузии и десорбции находятся в тех диапазонах, когда ни один из факторов не является единственным лимитирующим.

Разумеется, в реальности взаимодействуют и диффузия, и десорбция с поверхности, и ловушки с различными энергиями связи. Это и генерирует многопиковый спектр. Возникает проблема различения физико-химических причин локальных всплесков.

Усложним уравнение диффузии с учетом обратимого захвата в ловушки различных типов (практически равномерно распределенных в объеме):

 $\begin{aligned} \partial_t c &= D \partial_x^2 c - \Sigma_{\nu=1}^m [a_{\nu}^- [1 - Z_{\nu}] c(t, x) - a_{\nu}^+ z_{\nu}(t, x)], \\ \partial_t z_{\nu} &= a_{\nu}^- (T) [1 - Z_{\nu}] c(t, x) - a_{\nu}^+ (T) z_{\nu}(t, x), \end{aligned}$ 

где  $z_{\nu}(t, x)$  – концентрации H (1/cm<sup>3</sup>), захваченного дефектами различных типов (микротрещины, границы зерен,...);  $a_{\nu}^{\mp}$  – коэффициенты поглощения

и выделения Н ловушками;  $Z_{\nu} \equiv z_{\nu}(t, x) / \max z_{\nu}$ . Для практических целей захват учтен в «интегральной» форме. Уточнение геометрии дефектов и их распределения существенно усложнили бы модель. Если дефект, например, не микрополости, а включения гидридной фазы, то на этапе дегазации соответствующий коэффициент  $a_j^-(T) \equiv 0$ , а  $a_j^+(T)$  положителен лишь после достижения критической температуры:  $T(t) \ge T_{crtt}$ . За счет различных энергий связи ( $E_{a}$ +) можно добиться заданного количества пиков.

Такая модель содержит слишком много параметров, чтобы гарантировать единственность оценок по экспериментальным данным ограниченной информативности. Ценность решения прямой задачи состоит в том, что можно исследовать качественные вопросы. Например, какова чувствительность десорбции к вариациям тех или иных параметров и их комбинаций. Разностная схема приведена в [18]. Эту задачу проблематично решать в математических пакетах из-за нестандартности граничных условий. Все это сдерживает применение математических алгоритмов численного моделирования.

#### Гибридная модель термодесорбции

Перейдем к основному содержанию статьи. Поставим задачу объединения рассмотренных двух классов моделей. Основная математическая сложность связана с системой уравнений в частных производных. Но образцы (пластинки) обычно тонкие. Это приводит к разумному времени эксперимента и соответствует задачам мембранных технологий. В частности, исследуются различные сплавы с целью увеличения пропускной способности для выделения особо чистого водорода из газовых смесей. Поэтому целесообразно перейти к усредненным по объему концентрациям.

Чтобы не загромождать выкладки, ограничимся одним типом ловушек (например, границы зерен). Запишем уравнение диффузии в форме

$$\partial_t c + \partial_t z = D(T) \partial_x^2 c, \ T = T(t).$$

Можно не обращаться к приведенной выше модели, а просто ограничиться соображениями материального баланса: изменение общей концентрации c+z определяется плотностью диффузионного потока  $J_d = -D\partial_x c$ . Уравнение неразрывности:  $\partial_t (c + z) = -\partial_x J_d$ .

Проинтегрируем уравнение по *x*:

$$\int_{0}^{\ell} \frac{\partial c}{\partial t} dx + \int_{0}^{\ell} \frac{\partial z}{\partial t} dx = \frac{d}{dt} \int_{0}^{\ell} c(t, x) dx + \frac{d}{dt} \int_{0}^{\ell} z(t, x) dx = D(T) \left[ \frac{\partial c}{\partial x} \bigg|_{\ell} - \frac{\partial c}{\partial x} \bigg|_{0} \right].$$

Введем усредненные по объему концентрации

$$X(t) = \frac{1}{\ell} \int_0^\ell c(t, x) \, dx, \quad Y(t) = \frac{1}{\ell} \int_0^\ell z(t, x) \, dx.$$

В силу симметрии  $\partial_x c(t, 0) = -\partial_x c(t, \ell)$  получаем

$$\dot{X}(t) + \dot{Y}(t) = -2D(T) \frac{\partial c}{\partial x}\Big|_{0} \cdot \ell^{-1}.$$

Подставляем выражение для  $D\partial_x c|_0$  в уравнение для поверхностной концентрации:

$$\frac{dq}{dt} \equiv \dot{q}(t) = -b(T)q^2(t) - \frac{\ell}{2} [\dot{X}(t) + \dot{Y}(t)].$$

А для X, Y примем усредненные модели. Для X:

$$\dot{X}(t) = -K(T)X^{\alpha}(t), \quad X(0) = c_0,$$
  
$$K(T) \equiv K(T; \ell, \alpha) = K_0 \ell^{\alpha-3} \exp\{-Q/[RT]\}$$

Величины  $K_0$ , Q определяются балансом взаимодействия диффузии и десорбции в соответствии с выражениями (3). Если нет априорных представлений о порядках  $D_0, b_0, E_D, E_b$ , то считаем  $K_0, Q$  варьируемыми подгоночными коэффициентами, как и  $\alpha$ . Оценив их по экспериментальным данным, получим информацию о значениях величин

$$D_0^{2-\alpha} \cdot b_0^{\alpha-1}$$
,  $E_D(2-\alpha) + E_b(\alpha-1)$ 

Не исключаются случаи  $\alpha = 1$ ,  $\alpha = 2$  и тогда определяем D(T),  $b(T) = b_v(T) \equiv b_{volums}(T)$  (см. выше). В данном разделе  $b(T) = b_s(T) \equiv b_{surface}(T)$ . Если  $c(t, x) \approx c(t)$ ,  $\alpha = 2$ , то

$$bq^2 = bg^{-2}g^2q^2 = bg^{-2}c^2 \Rightarrow b_v = b_sg^{-2} \Rightarrow b_s(T)$$

Если рассматривается низкотемпературный пик, то можно зафиксировать  $\alpha = 2$ . При высоких температурах  $\alpha = 1$ . Но для такого выбора должны быть конкретные физические соображения о материале в конкретных условиях эксперимента.

Начальный нагрев менее информативен, чем окрестность ТДС пика. Ориентируемся на рабочий диапазон температур 100–500 °С (для мембранных технологий). Низкие и криогенные температуры не рассматриваем. В нашем слу-

чае полагаем, что ловушки далеки от заполнения, так что величиной  $\frac{z}{z_{\text{max}}}$ 

можно пренебречь по сравнению с 1  $\left(\frac{z}{z_{\text{max}}} \ll 1\right)$ .

Проинтегрируем по  $x \in [0, \ell]$  уравнения для z:

$$\partial_t z = a^-(T)c(t,x) - a^+(T)z(t,x), \quad z(0,x) = z_0 \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \frac{d}{dt}Y(t) = a^-(T)X(t) - a^+(T)Y(t), \quad Y(0) = z_0.$$

Запишем теперь модель в компактной форме. Динамика концентраций:

$$\begin{cases} \frac{dq}{dt} = -b(T)q^{2}(t) + \frac{\ell}{2}[K(T)X^{\alpha}(t) - a \ X + a^{\dagger}Y], \\ \frac{a}{dt}X(t) = -K(T)X^{\alpha}(t), \\ \frac{a}{dt}Y(t) = a^{-}(T)X(t) - a^{+}(T)Y(t). \end{cases}$$
(4)

Начальные данные (при равномерном равновесном начальном насыщении образца):

$$q(0) = q_0, X(0) = c_0, c_0 = g(T_0)q_0, Y(0) = z_0, a^-(T_0)c_0 - a^+(T_0)z_0 = 0$$

Отметим, что начальные значения  $c_0$ ,  $q_0$ ,  $z_0$  зависимы. Нас интересует плотность потока десорбции  $J(t) = b(T(t))q^2(t)$ . В осях (T, J) имеем ТДС спектр (график  $J(T), t \leftrightarrow T(t)$ ).

Первое уравнение описывает динамику поверхностной концентрации, на которую влияет не только само текущее значение q(t), но и динамика усредненных по объему диффузионно подвижных и захваченных атомов Н. Уравнение можно записать в форме

$$\frac{d}{dt}\left[q+\frac{\ell}{2}(X+Y)\right] = -b(T)q^2(t) \quad (b=b_s).$$

Это материальный баланс: за вычетом скорости изменения количества H на cm<sup>2</sup> поверхности (накопление или убыль на поверхности) общий поток выделения H уносится поверхностной десорбцией с двух сторон пластины.

Формально имеем систему (4) из трех ОДУ (обыкновенных дифференциальных уравнений). Но на самом деле она численно интегрируется последовательно. Сначала вычисляем X(t) по второму уравнению. Подставляя в третье, получаем линейное ОДУ для Y(t). Эти уравнения интегрируются в квадратурах, но для единообразия лучше пользоваться процедурами численного интегрирования ОДУ. При известных X(t), Y(t) остается проинтегрировать первое уравнение для q(t). Оно с квадратичной нелинейностью (уравнение Риккати) и в общем случае не интегрируется в квадратурах, решаем численно.

#### Начальные упрощения гибридной модели

Выше описаны две крайности: строгое лимитирование диффузией или десорбцией (рекомбинацией H+H=H<sub>2</sub>). При этом, если  $\alpha = 1$ , то  $K(T) = K(T; \ell) = K_{\ell} = \pi^2 D(T)/\ell^2$  и в модель (4) явно входит коэффициент диффузии. Во втором уравнении не участвует эффективный коэффициент рекомбинации  $b = b_v(T)$ . Но коэффициент поверхностной десорбции  $b = b_s(T)$  присутствует в первом уравнении, так что десорбция «не забыта» и  $b_s(T)$  более информативен, поскольку он введен в более точной модели с явным выделением поверхности. В рассматриваемом условно диапазоне 100–500 °C в большей степени лимитирует диффузия. Но имеется начальная стадия нагрева ( $T_0$  обычно комнатная температура). Диффузионные (параболические) уравнения «быстро забывают» начальные данные (слабое влияние на окрестность пика десорбции). Поэтому ограничимся  $\alpha \in [1, 3/2]$ , начиная исследование с  $\alpha = 1$  ( $K=K_D$ ). С ростом  $\alpha$  за начальное приближение принимаем  $K_D$ и немного смещаемся в сторону  $K_b = 2b(T)/\ell$ ,  $b = b_v$ .

Если нет оценок по порядку D и  $b_{\nu}$ , то ориентируемся на формулы (3), считая  $K_0$  и Q подгоночными параметрами (но фиксируем множитель  $\ell^{\alpha-3}$ ). Для начала можно постулировать  $\alpha = 3/2$ . Параметр g(T) слабо зависит от T, так что в окрестности ТДС пика полагаем  $g = \text{const} (10^2 - 10^4 \text{ l/cm})$ . После вычисления q(t) можно вычислить  $c_{0,\ell}(t) = gq(t)$  и сравнить с X(t), Y(t), X(t) + Y(t). Так что модель определяет и неусредненные подповерхностные концентрации.

Следующее упрощение. При нагреве превалирует выделение H из ловушек. Полагаем  $a^- = \text{const} (10^{-3} - 10^{-2} \text{ l/s})$ . А коэффициент выделения H считаем аррениусовским, причем  $a^- \ll a^+(T)$  при T > 100 °C. Величина  $E_a \equiv E_{a+}$  важна для оценки энергетического барьера удержания в ловушках. Очевидная модификация (4) при наличии разных ловушек: вместо третьего уравнения для Y(t) будет несколько однотипных уравнений для  $Y_i(t)$ .

В целом предлагаемая модель охватывает диапазон, когда диффузия в объеме и десорбция с поверхности оказывают существенное влияние друг на друга. С вычислительной точки зрения переход к усредненным по объему концентрациям в решетке (диффузионно подвижный H) и в ловушках для тонких образцов-пластин позволяет оперировать не системой уравнений в частных производных, а последовательно решаемой системой ОДУ. Это позволяет пользоваться любым пакетом стандартных численных методов, не требует специализированного программного обеспечения, позволяет быстро рассчитывать спектр (T, J(T)) при минимальных требованиях к вычислительным мощностям.

Представим модель для начального численного анализа с учетом принятых упрощений (зависящие от температуры параметры аррениусовские):

$$\begin{cases} \frac{dq}{dt} = -b(T)q^{2}(t) + \frac{\ell}{2} [K(T)X^{\alpha}(t) - a^{-}X(t) + a^{+}(T)Y(t)], \\ \frac{d}{dt}X(t) = -K(T)X^{\alpha}(t), \quad K(T;\alpha,\ell) = K_{0}\ell^{\alpha-3}\exp\{-Q/[RT]\}, \\ \frac{d}{dt}Y(t) = a^{-}X(t) - a^{+}(T)Y(t). \end{cases}$$

Начальные данные:

 $q(0) = q_0, X(0) = c_0, c_0 = gq_0, Y(0) = z_0, a^-c_0 - a^+(T_0)z_0 = 0.$ Независимые варьируемые параметры:

$$b = b_s[b_0, E_b]; \ \ell; \ \alpha \in [1, 3/2]; \ \beta; \ K_0; \ Q$$
$$[\alpha = 1 \Rightarrow K = K_D, \ K_0 = \frac{\pi^2 D_0}{\ell^2}, \ Q = E_D];$$
$$a^+[a_0^+, \ E_a]; \ a^- = \text{const} [10^{-4} - 10^{-2} \ 1/s];$$
$$g = \text{const} [10^2 - 10^4 \ 1/\text{cm}]; \ c_0 = \text{const} [q_0, z_0 = f(c_0)]$$

Все параметры  $b, K, a, a^{+-}, g$  имеют содержательный физический смысл.

#### Результаты численного моделирования

Для определенности ориентируемся на опубликованные данные для никеля и стали (марки 12Cr18Ni10Ti) [19]. Оценки параметров существенно зависят от условий эксперимента и подготовки образцов, так что значения воспринимаем как модельные для численных иллюстраций. Общие величины:  $\ell = 0,1 \text{ см}, \quad T_0 = 300 \text{ K}, \quad T = \beta = 0.5 \text{ K/s}.$  Принятые значения параметров модели для никеля:  $b_0 = 3,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 / s$ ,  $[E] = \text{kJ/mol}, \quad E_b = 43$ ,  $D_0 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 / s$ ,  $E_D = 78$ ,  $g_0 = 20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_g = 0$ ,  $c_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , для стали:  $b_0 = 5,05 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 / s$ ,  $E_b = 97,14$ ,  $D_0 = 3,09 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 / s$ ,  $E_D = 27,78$ ,  $g_0 = 100 \text{ cm}^{-1}, \quad E_g = 0, \quad c_0 = 9,96 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Используя указанные параметры, построим численные спектры (рис. 1) с применением модели в форме краевой задачи (кривые с черными круглыми маркерами). Получены двухпиковые кривые: для никеля пики сравнительно изолированы, для стали локальные максимумы выражены, но наблюдаются при относительно близких температурах. На этих же рисунках изображены численные спектры с применением гибридной модели (линии с черными квадратными маркерами). Варьирование в численных экспериментах порядка реакции α показало, что для аппроксимации двухпиковых спектров следует использовать  $\alpha \sim 1$ . Гибридная модель без учета дефектов предполагает последовательное решение двух обыкновенных дифференциальных уравнений: первое  $(\dot{X} = \cdots)$  определяет приток усредненной по объему концентрации к поверхности, второе  $(\dot{q} = \cdots)$  – десорбцию с поверхности с учетом притока усредненной по объему концентрации. Для стали (рис. 1, справа) в начале эксперимента (300–500 К) наблюдается превышение притока усредненной концентрации к поверхности (кривая с белыми квадратными маркерами) по сравнению с потоком десорбции.



Рис. 1. Сравнение модельных потоков: краевая задача, гибридная модель

Для численных потоков, представленных на рис. 1, сравним усредненные и граничные концентрации, см. рис. 2. Все концентрации представлены в долях от начальной концентрации. Для краевой задачи иллюстрируем усредненные по толщине концентрации (кривые с белыми круглыми маркерами) и граничные объемные концентрации (кривые с черными круглыми маркерами). Для гибридной модели показаны усредненные по объему концентрации (кривые с белыми квадратными маркерами) и объемные граничные концентрации (кривые с черными квадратными маркерами). На рисунках видно, что при дегазации в условиях нагрева граничные концентрации сильно отличаются от усредненных концентраций, т. е. профиль концентрации не «полка». Граничные концентрации для гибридной модели (в форме последовательно решаемых обыкновенных дифференциальных уравнений), в целом, хорошо аппроксимируют граничные концентрации в краевой залаче с нелинейными динамическими граничными условиями. Однако возможен эффект, когда в начале дегазации граничная концентрация для гибридной модели возрастает: приток усредненной концентрации к поверхности уже активизировался, а десорбция с поверхности ещё недостаточна. В результате наблюдаем на графике (рис. 2, справа) непродолжительное превышение граничной концентрацией начального уровня. Причина — замена краевой задачи, в которой активно взаимодействуют объем и поверхности, последовательно решаемыми ОДУ (сначала вычисляется диффузионный приток усредненной концентрации к поверхности, затем десорбция с поверхности). Далее при дегазации граничная концентрация в гибридной модели хорошо приближает граничную концентрацию соответствующей краевой задачи. Сравнивая усредненные концентрации (кривые с белыми маркерами на рис. 2), наблюдаются схожие кривые на рисунке справа, слева различие между усредненными концентрациями существенно больше. Причина в большем изгибе профиля концентрации Н (в краевой задаче) по толщине образца.



Рис. 2. Сравнение модельных концентраций: краевая задача, гибридная модель

Рис. 3 иллюстрирует влияние порядка  $\alpha$  на численные спектры, полученные с применением гибридной модели. На рисунках используемые значения параметров указаны в порядке следования максимумов пиков слева направо или по возрастанию значений максимума потока. В начале дегазации наблюдается склейка восходящих фронтов, при невысоких температурах лимитирует поверхность для различных  $\alpha$ . Дробность значения  $\alpha$  позволяет учесть доли влияния поверхностных процессов и диффузии из объема. Так при  $\alpha = 1$  наблюдаем два выраженных пика: первый низкотемпературный, обусловленный десорбцией с (под)поверхности, и второй, высокотемператур-

ный, обусловленный притоком из объема. С ростом  $\alpha$  возрастает степень влияния поверхности, второй пик смещается в зону более низких температур. При  $\alpha = 2$  процесс дегазации лимитируется строго поверхностью, наблюдаем на рисунках однопиковый спектр с наибольшим пиковым значением потока.



Рис. 3. Гибридная модель, влияние α

На рис. 4 представлены графики притока усредненной концентрации к поверхности в составе модельного потока термодесорбции (гибридная модель, рис. 3). При увеличении параметра  $\alpha$  пик сдвигается в зону низких температур и становится более узким. При уменьшении  $\alpha$  наблюдаем более пологий восходящий фронт, диффузионный приток к поверхности требует большего нагрева до достижения пикового значения.



Рис. 4. Вклад в модельный поток (рис. 3) десорбционного потока, представленного реакцией порядка а

Проиллюстрируем влияние параметров, которые может варьировать экспериментатор, на численный спектр, полученный с применением гибридной модели. На рис. 5 показано изменение графиков при варьировании скорости нагрева. Меньшей скорости нагрева соответствует спектр с меньшей площадью подграфика. Материальный баланс выполнен – различается время эксперимента. Качественные изменения спектров соответствуют изменениям с применением модели в форме краевой задачи. Первый и второй пик ведут себя одинаково при изменении β. Варьированием скорости нагрева не удается различить поверхностные и диффузионные пики.



Рис. 5. Гибридная модель, влияние скорости нагрева

На рис. 6 показано изменение спектра (гибридная модель) при варьировании начальной концентрации. С ростом начальной концентрации на графиках наблюдаются более выраженные максимумы пиков. Максимальное значение низкотемпературного пика достигается раньше. Сдвиг второго высокотемпературного пика по температуре незначительный.



Рис. 6. Гибридная модель, влияние начальной концентрации

Рис. 7–9 иллюстрируют влияние на численный спектр (гибридная модель) толщины образца. На рис. 7 представлены кривые при  $\alpha = 1$ . При изменении толщины первый и второй пики ведут себя по-разному. Наблюдается немонотонность. При варьировании  $\ell$  низкотемпературный пик не изменяется, поверхность на начало дегазации заполнена. С ростом толщины увеличивается площадь второго подграфика (она пропорциональна толщине). Пиковый поток достигается при более высокой температуре, т.к. требуется больше времени на диффузионный приток к поверхности. Для стали (рис. 7 справа) при  $\ell = 0,01$  см наблюдаем один пик в зоне низких температур, объем пластины незначительный. При  $\ell = 0,05$  см низкотемпературный пик наблюдается примерно при такой же температуре, но имеет существенно большее пиковое значение. Выраженного второго пика нет: лишь намёк на «плечо», более пологий нисходящий фронт (максимум диффузионного пика наступил при температурах, близких к максимуму первого пика, и внес свой заметный вклад внизкотемпературный пик). При  $\ell = 0,1$  см пики становятся более изолированными, максимум низкотемпературного пика падает (образец толще, приток из объема замедляется). При  $\ell = 0,2$  см низкотемпературный пик становится еще меньше (меньше водорода из объема успевает попасть на поверхность за это время). Высокотемпературный пик становится более выраженным (количество водорода в объеме существенно превышает то, что было вначале на поверхности), но пиковое значение потока достигается позднее (требуется время на диффузию из более толстого образца). Варьирование толщины образца позволяет различить причины пиков, поверхностный и диффузионный пики ведут себя по-разному. Этот эффект можно наблюдать в эксперименте.



Рис. 7. Гибридная модель, влияние толщины образца, *а* = 1

На рис. 8 показано изменение спектров (гибридная модель) при  $\alpha = 2$ . На спектрах отмечается склейка восходящих фронтов. Десорбция строго лимитируется поверхностью, наблюдаются однопиковые спектры. У тонких образцов пиковое значение потока достигается при более низких температурах.



Рис. 8. Гибридная модель, влияние толщины образца, десорбция лимитируется поверхностью (α = 2)

Рис. 9 иллюстрирует влияние толщины образца при использовании в гибридной модели дробного α. Для никеля (рис. 9 слева) большую роль иг-

рают поверхностные процессы ( $\alpha = 1,75$ ), для стали (рис. 9 справа) основной вклад дает диффузия из объема ( $\alpha = 1,25$ ). На рисунках присутствуют двухпиковые спектры. Качественное поведение пиков численных спектров различается. Варьирование толщины пластины в эксперименте может помочь выявить физико-химические причины пиков.



Рис. 9. Гибридная модель, влияние толщины образца при дробном а

На рис. 10 представлены численные спектры (модели в форме краевой задачи и гибридная) при учете дефектов. На рис. 10 для никеля показан спектр с учетом дефектов «типа микрополость» ( $E_{\alpha^+} \equiv 0$ ). Начальная концентрация в дефектах определяется из условий равновесия. Дефекты в объеме не влияют низкотемпературный поверхностный пик. на Приток из дефектовмикрополостей к поверхности (кривая с белыми ромбами, рис. 10 слева) интенсифицируется одновременно с притоком усредненной по объему концентрации к поверхности (кривая с белыми квадратами) и вносит свой вклад в высокотемпературный диффузионный пик. На рис. 10 справа иллюстрируется влияние дефектов «типа включения гидрида». Высвобождение водорода из гидрида начинается при достижении температуры 900 К (поток из дефектов отмечен белыми ромбами на рис. 10 справа). Это приводит к небольшому скачку потока термодесорбции для гибридной модели (T = 900 K, кривая с черными квадратными маркерами) и более пологому нисходящему фронту. Учет дефектов различных типов возможен и в модели в форме краевой задачи, и в гибридной модели. Принципиальных сложностей нет – в модели добавляются дополнительные слагаемые и становятся чуть более громоздкими технические выкладки.

Рисунок 11 иллюстрирует разложение двухпикового численного спектра (краевая задача) на сумму двух реакций. Низкотемпературные пики хорошо аппроксимируются реакцией второго порядка, лимитирует десорбция. При высоких температурах больший вклад вносит диффузия ( $\alpha < 1,5$ ). На рисунках для каждого пика указаны соответствующие доли десорбировавшегося водорода (начальные условия), температуры достижения максимума потока, соответствующие энергии активации. Кинетический параметр *K* не является независимым,  $K = K(\alpha, T_{max}, Q, \ell)$ .



Рис. 10. Гибридная модель, влияние дефектов: слева – микрополость, справа – включения гидрида



Рис. 11. Разложение численного спектра (краевая задача) на сумму реакций

На рис. 12 показано изменение модельного потока – сумма двух реакций при варьировании скорости нагрева. Восходящие фронты низкотемпературного потока склеиваются. Качественные изменения пиков одинаковые, варьированием скорости нагрева причины пиков не выявить. Отличия в площади подграфиков объясняются разным временем эксперимента.

На рис. 13 представлено изменение численных спектров (сумма двух реакций) при варьировании начальной концентрации. Изменения низкотемпературных и высокотемпературных пиков аналогичны. Заметного сдвига по температурам максимума пиков не наблюдается.

На рис. 14 показано влияние толщины образца на модель двухпикового спектра в виде суммы реакций. Слева на рис. 14 для никеля наблюдается два относительно изолированных пика. Для низкотемпературного пика отмечается склейка восходящих фронтов. С ростом толщины увеличиваются значения максимумов потоков для пиков, температура максимума второго пика сдвигается в сторону более высоких температур, а восходящий фронт второго пика сдвигастановится более пологим. Для стали, рис. 14 справа, в зависимости от толщины наблюдается один или два пика. При  $\ell = 0,01$  см поток интенсифицируется быстрее (восходящий фронт круче, температура максимума потока меньше, пиковое значение потока небольшое). Спектр однопиковый: вклад



второго диффузионного пика в сумму малозаметен. С ростом толщины отчетливее проявляется ( $\ell = 0,05$  см), а затем изолируется ( $\ell \ge 0,1$  см) второй пик.

Рис. 12. Сумма реакций, влияние скорости нагрева.



Рис. 13. Сумма реакций, влияние начальной концентрации.



Рис. 14. Сумма реакций, влияние толщины образца

Общий вывод по результатам численного моделирования состоит в следующем. Гибридная модель показала адекватную физическим представлениям состоятельность, как на качественном, так и на количественном уровнях. В частности, можно оценивать степень влияния («производные») на поток дегазации вариаций различных параметров модели и условий эксперимента. Далее всё уже зависит от конкретной постановки прикладной задачи и конкретного экспериментального материала. Если необходимо выявить качественные различия на уровне «захват в объеме или динамика с учетом поверхности», то наиболее информативны эксперименты с образцами разной толщины. Имеются в виду материалы с металлическими свойствами, когда можно явно выделить как объем, так и поверхность.

Финансирование исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (Институт прикладных математических исследований).

#### Список литературы

1. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. (Металлургия, М., 1966) [Пер. с англ.: Р. G. Shewmon. Diffusion in solids (McGraw-Hill Book Company, Inc., NY–San Francisco–Toronto–London)].

2. Crank J. The mathematics of diffusion // Clarendon Press. Oxford, 1975.

3. Заика Ю. В., Костикова Е. К., Нечаев Ю. С. Пики термодесорбции водорода: моделирование и интерпретация // Журнал технической физики, 2021. Т. 91, вып. 2. С. 222–231.

4. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008. С. 144.

5. Lototskyy M., Denys R., Nyamsi S. N., Bessarabskaia I., Yartys V. Modelling of hydrogen thermal desorption spectra // Materials Today: Proceedings 5 2018. 10440–49.

6. Ma M., Wang L., Wan R., Tang B., Tan X. Phase-structural transformation of erbium trihydride studied by thermal desorption spectroscopy // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. V. 48, Issue 37, P. 13913–21.

7. Заика Ю. В., Родченкова Н. И. Моделирование высокотемпературного пика ТДС-спектра дегидрирования // Математическое моделирование. 2006. Т. 18. № 4, С. 100–112.

8. Заика Ю. В., Родченкова Н. И. Диффузионный пик ТДС-спектра дегидрирования: краевая задача с подвижными границами // Математическое моделирование. 2008. Т. 20. № 11. С. 67–79.

9. Zaika Yu.V., Rodchenkova N.I. Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions: Diffusion peak of TDS-spectrum of de-hydriding // Applied Mathematical Modelling. 2009. V. 33, Pages 3776–91.

10. Díaz A., Cuesta I. I., Martínez-Pañeda E. M., Alegre Calderon J. M. Influence of charging conditions on simulated temperature-programmed desorption for hydrogen in metals // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. V. 45, Issue 43. P. 23704–20.

11. Polyanskiy V., Arseniev D., Chevrychkina A., Yakovlev Yu. Hydrogen Skin Effect vs. Hydrogen Diffusion // Part of the Advanced Structured Materials book series (STRUCTMAT,vol. 196). Progress in Continuum Mechanics. P. 377–410. https://doi.org/10.1007/978-3-031-43736-6 22.
12. Lider A., KudiiarovV., Kurdyumov N., Lyu J., Koptsev M., Travitzky N., Hotza D. Materials and techniques for hydrogen separation from methanecontaining gas mixtures // International Journal of Hydrogen Energy. V. 48, 2023. P. 28390–411.

13. Lanjekar P. R., Panwar N. L. Hydrogen gas separation through membrane technology and sustainability analysis of membrane: a review // Emergent Materials, Springer, 2023. https://doi.org/10.1007/s42247-023-00561-5.

14. Взаимодействие водорода с металлами // Под ред. А. П. Захарова. М.: Наука, 1987. С. 296.

15. Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Computer simulation of hydrogen thermal desorption by ODE-approximation // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42, Iss. 1. P. 405–15.

16. Hale J. Theory of functional differential equations. Springer-Verlag, 1977.

17. Zaika Yu. V. Sidorov N. I., Fomkina O. V. Identification of hydrogen permeability parameters of membrane materials in an aggregated experiment // International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 45, 2020. P. 7433–43.

18. Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Computer simulation of hydrogenthermodesorption // Adv. Mater. Sci. Appl. 2014; 3(3):120-9. <u>https://doi.org/10.5963/</u> <u>AMSA0303003</u>.

19. Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования / Ред. А. А. Юхимчук. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 697.

УДК 669.018

# Водородопроницаемость высокоэнтропийного сплава Ti<sub>20.7</sub>Hf<sub>20.3</sub>Zr<sub>19.8</sub>V<sub>21.1</sub>Nb<sub>18.1</sub>, (ат. %)

# Н. И. Сидоров<sup>1</sup>, А. А. Ремпель<sup>1</sup>, В. П. Ченцов<sup>1</sup>, В. В. Пивень<sup>2</sup>, И. С. Сипатов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург <sup>2</sup>Краснодарское высшее военное авиационное училище лётчиков им. Героя Советского Союза А. К. Серова, г. Краснодар-5

#### n\_sidorov@mail.ru

В настоящее время опубликовано несколько перспективных работ о свойствах хранения водорода в недавно открытых высокоэнтропийных сплавах (ВЭС). Эти сплавы обеспечивают широкую свободу выбора состава для образования оптимальной фазы простого твёрдого раствора для хранения водорода. В статье кратко рассмотрены и обобщены опубликованные на сегодняшний день экспериментальные результаты по свойствам хранения и проницаемости водорода в ВЭС. Приведены результаты наших исследований водородопроницаемости сквозь ВЭС Ti<sub>20.7</sub>Hf<sub>20.3</sub>Zr<sub>19.8</sub>V<sub>21.1</sub>Nb<sub>18.1</sub> (ат. %).

В современном мире, где водородные технологии развиваются с каждым днём, новые материалы играют ключевую роль в создании инновационных продуктов. В последнее десятилетие разработан новый класс соединений, так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). ВЭС – многокомпонентные сплавы, включающие пять и более элементов, содержание каждого из которых составляет от 5 до 35 ат. % [1,2]. После первого доклада в 2010 году в течение следующих пяти лет было опубликовано лишь несколько статей, посвящённых ВЭС. Однако интерес к этой области исследований в последнее время возрос (с 2016 года), в результате чего с каждым годом публикуется все больше статей (см. рис. 1). Следует отметить, что число публикаций российских исследователей, посвящённых изучению структуры и свойств ВЭС заметно меньше, чем у зарубежных учёных.

Главная особенность ВЭС в идеале заключается в формировании однофазного стабильного термодинамически устойчивого твёрдого раствора замещения преимущественно с ГЦК или ОЦК решёткой [4-7]. Помимо простых фаз, в ВЭС также наблюдаются различные виды фаз, такие как о, µ, Лавеса. Фазы Лавеса представляют собой интерметаллические соединения, которые имеют стехиометрию AB<sub>2</sub> и кристаллизуются в трёх политипах, определённых в следующем описании Strukturbericht: кубическая MgCu<sub>2</sub> (C15),



Рис. 1. Количество статей с указанием ВЭС в названии, ключевых словах и аннотации, публикуемых в год 2010–2021 гг. (до апреля) [3]

гексагональная MgZn<sub>2</sub> (C14) и дигексагональная MgNi<sub>2</sub> (C36). В случае если, соотношение атомных размеров атомов A и B составляет около 1,225, они образуют топологические плотноупакованные структуры с общей плотностью упаковки 0,71. Двухкомпонентные C14-интерметаллиды имеют ГПУ-кристаллическую решётку с координационным числом 12 и отношением с/а в пределах 1.61–1.63. Межатомные расстояния в ней меньше, чем в решётках образующих их металлов. Отношение атомных радиусов металлов находятся в пределах  $R_A/R_B = 1,04-1,68$ . Интерметаллиды кристаллизуются из расплава или выделяются из твёрдого раствора. Они характеризуются узкими областями гомогенности. Температура плавления интерметаллидов не превышает температуру плавления наиболее тугоплавкого компонента. На основе C14-интерметаллидов образуются твёрдые растворы с широкой областью гомогенности.

Как известно,  $\sigma$ -фаза имеет упорядоченное расположение атомов тетрагональной решётке с 30 атомами в элементарной ячейке (отношение осей с/а = 0,52).  $\sigma$ -фаза образуется как при кристаллизации из жидкого состояния, так и в твёрдом состоянии, обладает широкими областями гомогенности [8].

В работах [9, 10] отмечается наличие в высокоэнтропийных сплавах наряду с твёрдыми растворами на основе ОЦК- и ГЦК-решёток интерметаллидной µ-фазы на основе интерметаллидов типа FeMo, FeW. Наиболее высокие значения твёрдости (15,5 ГПа) и модуля упругости (300 ГПа) характерны для высокоэнтропийной µ-фазы.

Следует уделять большее внимание образованию среднетемпературных фаз, поскольку их образование может привести к значительным изменениям механических свойств.

Многоэлементный характер ВЭС приводит к некоторым важным эффектам в этих данных материалах, которые гораздо менее выражены в обычных сплавах. Yeh J. W [11] обобщил четыре основных эффекта ВЭС. Кратко рассмотрим эти четыре основных эффекта отдельно: - Термодинамика: эффект высокой энтропии,

объяснение повышенного значения энтропии в ВЭС опирается на представления классической термодинамики о том, что энтропия смешения между растворимыми компонентами максимальна, когда эти компоненты находятся в эквиатомной концентрации. В приближении идеальных растворов конфигурационная энтропия смешения  $\Delta S$  сплава в таком случае записывается как

 $\Delta S = R \ln n,$ 

где *R* – универсальная газовая постоянная, а *n* – число компонентов в сплаве.

Высокие значения энтропии смешения в многокомпонентных эквиатомных сплавах понижают свободную энергию, в результате чего существенно повышается вероятность реализации в них твердых растворов замещения, имеющих простую кристаллическую решетку. Поэтому значение энтропии смешения  $\Delta S$  в эквиатомных многокомпонентных сплавах растет с увеличением компонентов, входящих в такую систему. Изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  при смешении компонент определяется соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

где  $\Delta H$  — изменение энтальпии системы, *T* — температура

Высокие значения энтропии смешения в ВЭС понижают свободную энергию, в результате чего существенно повышается вероятность реализации в них твердых растворов замещения, имеющих простую кристаллическую решетку, а также позволяет преодолеть барьер не смешиваемости элементов.

- Кинетика: медленная диффузия,

эффект замедленной диффузии возникает из-за разности конфигураций атомов, которая приводит к вариациям длин связей локального окружения и разнице потенциальной энергии в различных узлах кристаллической решётки. Стремясь занять атомные позиции с наименьшей потенциальной энергией, атомы попадают в ловушки, вследствие чего энергия активации диффузии в ВЭС выше, чем в одно- или двухкомпонентных сплавах. Помимо этого, элементы, имеющие различные скорости диффузии, конкурируют между собой, препятствуя фазовым превращениям, требующим скоординированной диффузии многих атомов [12]. Низкие значения коэффициентов диффузии атомов в ВЭС определяют медленный рост зёрен [13] и обеспечивают стабильность фазового состояния.

- Структура: искажения решётки,

эффект искажения решётки, вызванный большой разницей радиусов атомов (см. рис. 2), находящихся в эквивалентных позициях, приводит к сильным локальным искажениям решётки, что ведёт к ряду следствий: микродеформации тормозят скольжение деформаций, что улучшает механические свойства; на искажениях увеличивается рассеяние фононов, что приводит к уменьшению тепловодности и электропроводности, энергия на поверхности зёрен повышается за счёт повышенной концентрации дефектов вблизи поверхности, что является важным фактором для усиления адсорбции, активации и конверсии молекул в электрокаталитических процессах [14].



Рис. 2. Схема искажение решётки, вызванное множеством видов атомов разного размера [15]

- Свойства: эффект 'коктейля',

макроскопические свойства ВЭС определяются не только усреднёнными свойствами составляющих элементов, но также включают эффекты избыточных количеств, образующихся в результате межэлементных реакций и искажения кристаллической решётки. На рис. 3 показан эффект коктейля, возникающий при взаимодействии составляющих элементов в сплаве Alx-Co-Cr-Cu-Fe-Ni, который приводит к фазовому превращению из ГЦК-структуры в ОЦК, когда содержание Al увеличивается сверх критического значения

В некотором роде «эффект-коктейля» представляет собой совокупность трёх первых эффектов: высокой энтропии, искажений решётки и замедленной диффузии, благодаря чему ВЭСы проявляют некоторые неожиданные свойства [16].



Рис. 3. Эффект коктейля, создаваемый взаимодействием составляющих элементов в сплаве Alx-Co-Cr-Cu-Fe-Ni [17]

С другой стороны, сообщалось, что некоторые эквиатомные композиции, такие как Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni, содержат несколько фаз различного состава при медленном охлаждении из расплава [18], и, таким образом, остаётся спорным вопрос, можно ли их по-прежнему классифицировать как ВЭС.

Эти четыре эффекта придают ВЭС множество универсальных свойств и, следовательно, делают их пригодными для многих практических примене-

ний. К ним относятся высокая прочность при растяжении [19], высокая износостойкость [20], исключительная прочность при высоких температурах [21], хорошая структурная стабильность [22], хорошая устойчивость к коррозии и окислению [23]. Некоторые из этих свойств не проявляются в обычных сплавах, что делает ВЭС привлекательными для многих областей. Тот факт, что их можно использовать при высоких температурах, ещё больше расширяет область их применения.

Свойства ВЭС, безусловно, связаны со свойствами составляющих его элементов. Например, добавление лёгких элементов снижает плотность сплава. Однако, помимо свойств отдельных составляющих элементов, следует также учитывать взаимодействие между составляющими элементами. На рис. 3 показана зависимость твёрдости сплава  $Al_x$ -Co-Cr-Cu-Fe-Ni от содержания Al. Видно, что сплав приобретает значительную твёрдость при увеличении концентрации Al. Отчасти это происходит из-за образования твёрдой ОЦК-фазы, а также из-за более прочной связи между Al и другими элементами и его большего атомного размера.

Основной принцип, лежащий в основе ВЭС, заключается в том, что фазы твёрдых растворов относительно стабилизированы благодаря их значительно более высокой энтропии смешения по сравнению с интерметаллическими соединениями, особенно при высоких температурах. Это делает возможным их синтез, обработку, анализ, а также открывает множество других возможностей.

В области синтеза существует огромное количество возможных составов и комбинаций свойств. Таким образом, особенно важными становятся продуманные стратегии проектирования сплавов, отвечающих требованиям как академических исследований, так и промышленного применения.

Для изготовления ВЭС не требуются специальные технологии обработки или оборудование, массовое производство ВЭС может быть легко осуществлено с помощью существующего оборудования и технологий (из твердого, жидкого или газообразного состояния), например, индукционная плавка [24], вакуумно-дуговая плавка [25], механическое легирование [26], искровое плазменное спекание [27], формование расплава [28], аддитивный метод [29] и т. д. Однако одним из наиболее часто используемых методов синтеза является способ плавления и разливки с помощью вакуумно-дуговой или индукционной плавки с последующим затвердеванием расплава.

Согласно [30] для прогнозирования формирования структуры и свойств в ВЭС с использованием модифицированных правил Юм-Розери и термодинамических параметров были рассмотрены следующие критерии:

– энтропия смешения ( $\Delta S_{\text{mix}}$ )

$$\Delta S_{\rm mix} = R \sum c_i \ln c_i$$

где  $c_i$  – содержание (ат. %) *i*-го элемента в сплаве, R – газовая постоянная. Из приведенного выше уравнения для случая эквиатомных сплавов с 3, 5, 6, 9 и 13 элементами  $\Delta S_{\text{mix}}$  будет равняться 1.1R, 1.61R, 1.79R, 2.2R и 2,57R соответственно.

На рис. 4 показан пример, иллюстрирующий образование пятикомпонентного эквиатомного сплава [31].



Рис. 4. (А) пять компонентов в эквиатомном соотношении перед смешиванием и (Б) – состояние после смешивания, с образованием простого твердого раствора

В случае эквиатомных концентраций ∆Smix, понижает сегрегацию элементов, подавляет образования упорядоченных и интерметаллических фаз, следовательно, способствует образованию сплавов, стоящих из неупорядоченных твёрдых растворов замещения. Однако, есть экспериментальные данные доказывающие то, что в ВЭС могут формироваться не только неупорядоченные твердые растворы, но также упорядоченные или интерметаллидные фазы [32].

– энтальпия смешения ( $\Delta H_{\rm mix}$ )

$$\Delta H_{mix} = \sum \sum 4H_{ij}c_ic_j$$

где – ci(j-го) содержание (ат. %) i-го (j-го) компонента в сплаве.

*Hij* – зависящий от концентрации параметр, характеризующий взаимодействие между элементами в твёрдом растворе.

 δ – размерный фактор, связанный с разницей атомных радиусов δr, составных компонентов

$$\delta r = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i \left(1 - \frac{r_i}{\overline{r}}\right)^2}$$

где  $c_i$  – доля (ат. %) *i*-го элемента в сплаве,  $r_i$  – атомный радиус *i*-го компонента в сплаве, а  $\overline{r} = \sum c_i r_i$  – средний атомный радиус сплава.  $\delta r$  дает оценку степени локальной деформации решетки внутри ВЭС.

Основываясь на этих трех параметрах, нельзя точно предсказать будет ли формироваться твердый раствор. В работе [33] был предложен дополнительный термодинамический параметр для предсказания формирования структуры ВЭС.

– обобщённый термодинамический параметр ( $\Omega$ ), определяемый как энтропийный параметр для средней температуры  $T_m$ 

$$\Omega = T_m \Delta S_{mix} / |\Delta H_{mix}|,$$

где  $T_m = \sum c_i T_i$ ,  $T_i$  – температура плавления элемента в сплаве.

Параметр  $\Omega$  может выступать в качестве критерия для разделения между образованием в ВЭС твёрдых растворов или интерметаллидных фаз. Высокое значение  $\Omega > 1,1$  и малая величина  $\delta \le 6,6$  предсказывают формирование твердых растворов в ВЭС. Твердые растворы ВЭС, образуются при значениях  $\delta \le 6,6$ ,  $\Omega \ge 1,1$ ;  $-22 \le \Delta H_{mix} \le 7$  кДж/моль,  $11 \le \Delta S_{mix} \le 19.5$  Дж/моль [34]. Эти условия вполне логичны, поскольку большое положительное значение  $\Delta H_{\text{mix}}$  может послужить причиной фазового расслоения, а слишком большое отрицательное  $\Delta H_{\text{mix}}$  обычно способствует образованию интерметаллических фаз.

– электроотрицательность по Полингу

$$\delta \chi = \sqrt{c_i \left(1 - \frac{\chi_i}{\overline{\chi}}\right)^2},$$

где –  $\chi_i$  – электроотрицательность *i*-го элемента в сплаве, а  $\overline{\chi} = \sum c_i \chi_i$  – является средним значением электоотрицательности.

При большом значении δχ более вероятно формирование в многокомпонентном сплаве сложных соединений.

- концентрация валентных электронов (VEC)

$$VEC = \sum c_i vec_i$$

где *vec<sub>i</sub>* – валентная электронная концентрация *i* – го элемента в сплаве.

По правилу Юм-Розери концентрация валентных электронов VEC предсказывает тип кристаллической решётки. Например, при VEC  $\ge 8,0$  формируется однофазная ГЦК структура, при 6,87  $\le$  VEC  $\le 8,0$  ОЦК+ГЦК фазы, при VEC  $\le 6,87$  – однофазная ОЦК структура [34].

Анализ литературных данных, в настоящее время, указывает на то, что не существует универсального параметра или их сочетания, которые могли бы точно предсказать образование той или иной фазы в ВЭС.

Наиболее интенсивные исследования в настоящее время ведутся в областях, связанных с энергетикой: катализ [35], хранение водорода [36], суперконденсаторы [37], электродные материалы аккумуляторов [38], твердотельные электролиты [39] и некоторые другие.

В то время как подавляющее число работ по ВЭС посвящено механическим и микроструктурным свойствам, растёт интерес к этим сплавам, которые рассматриваются как материалы для твердотельных накопителей водорода [36, 40].

На протяжении многих лет предпринимались значительные попытки найти подходящие гидриды металлов для хранения водорода, учитывая несколько требований: высокая ёмкость для хранения водорода, быстрая кинетика гидрирования и дегидрирования, низкая стоимость, высокая циклическая стабильность, компактность и способность работать при комнатных температурах. Известно, что некоторые классические интерметаллические материалы, такие как LaNi<sub>5</sub>, TiMn<sub>2</sub>, TiFe и Mg<sub>2</sub>Ni, по-прежнему не вполне отвечают многим технологическим и металлургическим требованиям, что делает необходимым поиск новых сплавов для хранения водорода.

По сравнению с обычными бинарными или тройными сплавами искажения решётки в ВЭС часто обеспечивают более подходящие места внедрения и пути диффузии атомов водорода, что приводит к необходимым свойствам накопления водорода. Кроме того, в ВЭС часто наблюдаются высоко обратимые фазовые переходы при циклировании гидрирования или дегидрирования, что выгодно для обратимого процесса хранения. Таким образом, ВЭС представляют собой хороший выбор для улучшения свойств обычных металлогидридов по накоплению водорода.

Среди исследованных ВЭС, Hf-Nb-Ti-V-Zr демонстрирует выдающееся поглощение водорода (2,7 мас. %), больше, чем любой из составляющих его элементов может поглощать по отдельности [40]. Авторами [41] было выдвинуто предположение, что большое искажение решётки (т.е. разница в атомных радиусах элементов  $\delta = 6,82\%$ ) в сплаве делает его благоприятным для хранения водорода. ВЭС на основе фазы Лавеса C14, например, Co-Fe-Mn-Ti<sub>x</sub>-V-Zr (0,5  $\leq x \geq 2,5$ ) имеют максимальную ёмкость по водороду в диапазоне от 1,56 до 1,80 мас. % [42]. Максимальная водородная ёмкость ВЭС La–Fe–Mn–Ni–V, ниже, чем у LaNi<sub>5</sub> [43].

Основываясь на подробном обзоре литературы, можно сделать вывод, что некоторые исследованные ВЭС демонстрируют перспективные свойства для хранения водорода в этих материалах, которые в дальнейшем могут быть модифицированы в отношении ёмкости для хранения, обратимости, кинетики, термодинамики и циклируемости. ВЭС для хранения водорода могут быть конкурентоспособными в определённых случаях, таких как высокоэнергетические добавки к ракетному топливу или взрывчатым веществам. На рис. 5 приведены данные по ёмкости водорода ВЭС [44].

На сегодняшний день исследования в области ВЭС для хранения водорода находятся на начальной стадии, и многие вопросы, связанные со свойствами этих сплавов для хранения водорода, все ещё не решены.

Разработка эффективных диффузионных фильтров для получения и очистки водорода – актуальная задача для водородной энергетики и науки в целом. Одним из устойчивых и эффективных к водороду мембранных материалов является палладий и сплавы на его основе.

Однако используемые в настоящее время сплавы на основе палладия весьма дороги, что серьезно ограничивает их крупномасштабное применение. Кроме того, проблемы, связанные с чувствительностью палладия к загрязнению поверхности примесями такими как, H<sub>2</sub>S, CO, Cl и др. ограничивают его каталитические свойства.

Учитывая низкую стоимость и более высокую водородопроницаемость, металлы пятой группы, такие как ванадий, ниобий и тантал привлекли внимание исследователей [45]. Тем не менее, в чистом виде эти металлы сильно страдают от водородного охрупчивания из-за высокой растворимости в них водорода. Решение проблемы водородного охрупчивания заключается в сплавлении с другими металлами, такими как Ti, Ni, Co, Zr, Hf, W, Mo, Cu, Al или их комбинациями [46]. С другой стороны, это приводит к снижению проницаемости водорода и требует оптимизации состава для обеспечения фазовой стабильности сплава.

ВЭС обладают уникальными физико-химическими свойствами за счет так называемого коктейльного эффекта от разных элементов, составляющих сплав. Они образуют единую кристаллическую решетку, не испытывают фазовых превращений в широком интервале температур. Варьируя состав сплава, можно менять структуру и кристаллическую решетку сплава для улучшения водородопроницаемости при низких температурах 250–450 °С. В настоящее время мембраны из многокомпонентных сплавов, содержащих ниобий являются перспективными материалами для технологии очистки и получения

водорода из-за их хорошей прочности и с высоким химическим сродством к водороду. Основываясь на приведённых результатах в литературе, разумно рассматривать ВЭС как подходящие материалы не только для хранения водорода, но и для диффузионных фильтров очистки и получения водорода. В работах [47,48] показали, что ВЭС содержащих ниобий обладает более низкой энергией активации и более высокой проницаемостью ~3,8·10<sup>-8</sup> mol*H/m*·s·Pa<sup>0,5</sup> при температурах 300–350 °C, а также более высокой стойкостью к водород-ному охрупчиванию. Полученные результаты открывают перспективы для разработки металлических мембран на основе ВЭС для разделения и очистки водорода и его изотопов.



Рис. 5. Максимальная ёмкость для хранения водорода в ВЭС при Т = 298 К [44]

В работе методом вакуумно-дуговой плавки синтезирован ВЭС  $Ti_{20.7}Hf_{20.3}Zr_{19.8}$  V  $_{21.1}$  Nb  $_{18.1}$  (ат.%) и были проведены эксперименты по проницаемости водорода сквозь полученный сплав.

## Процедура подготовки образцов и особенности экспериментальных процедур. Подготовка образцов

ВЭС готовили следующим образом. Навески компонентов, (йодидный титан 99,98 %), ванадий (99,98 %), электролитический никель (99,99 %), гафний (99,9 %) и ниобий (99,99 %) соответствующие составу образца массой 16 г, плавили в дуговой печи (рис. 6) в атмосфере аргона. Предварительный вакуум в системе при получении сплавов был не ниже 10<sup>-3</sup> Ра. Использовали аргон с содержанием примесей не более 10<sup>-4</sup>. Печь имела водоохлаждаемый медный поддон, плавку проводили при помощи нерасходуемого вольфрамового электрода при постоянном токе 270А. Технологическая схема плавки состояла при этом в следующем: сначала плавили навески компонентов с близкими температурами плавления. Далее плавили полученные слитки. Полученные образцы плавили не менее семи раз с каждой стороны. Из полученных слитков на прецизионном отрезном станке получали образцы диаметром 15 мм и толщинами 0,6 мм. Для снятия напряжений, применяли вакуумный отжиг в течение 15 минут при 1000 °C. Полученные диски из сплавов Ti-Hf-Zr-V-Nb полировали на станке Struers Tegramin 30 до толщины 0,2÷0,35 мм.



Рис. 6. Схема плавки образца

# Экспериментальные результаты по водородопроницаемости

Проникновение водорода исследовалось на установке, описанной в работе [49].

Исследование образцов ВЭС на водородопроницаемость проводили по следующей схеме. После монтажа образца в диффузионную ячейку и размещение её в газовой линии установки проводилась проверка на герметичность напуском гелия на входную сторону образца с контролем утечки с помощью масс-анализатора остаточных газов. Затем образец подвергался дегазации в вакууме при температуре 550 °C в течение суток. Перед каждым измерением проводилась двухсторонняя откачка образца до достаточного давления 1,33·10<sup>-4</sup> Ра с последующей дегазацией образца. Температура дегазации была выше температуры предыдущего измерения не менее чем на 50 °С [50]. После дегазации образца и установления заданной температуры (температура постоянна в течение одного эксперимента) на стороне высокого давления в камеру с известным объёмом V<sub>in</sub> (1570 см<sup>3</sup>) резко подаётся рабочее давление водорода и включается измерительная аппаратура аналитической части установки. Давление во входной камере (P<sub>in</sub>) начинает уменьшаться. Водород, прошедший сквозь мембрану вызывает повышение давления Pout в замкнутой камере низкого давления с известным объёмом Vout (1880 см<sup>3</sup>). Зависимость от времени

 $P_{in}(t)$  и  $P_{out}(t)$  и представляет собой информацию, предназначенную для дальнейшей обработки.

На рис. 7 приведены наши экспериментальные данные по зависимости от времени  $P_{in}(t)$  и  $P_{out}(t)$ , при температурах 350 °C, 400 °C и 450 °C для сплава Ti-Hf-Zr-V-Nb и B1. Одной из основных характеристик проникновения водорода сквозь металлическую мембрану является плотность стационарного потока (квазистационарный поток) водорода, проникающего сквозь мембрану.

Как правило, на входной стороне металлической мембраны ее производительность определяется плотностью квазистационарного потока водорода, проникающего сквозь мембрану.

$$J_R = \frac{\Gamma D}{l} \Big( \sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}} \Big),$$

где Г – растворимость водорода, D – коэффициент диффузии, P – давление на входе  $(P_{in})$  и  $(P_{out})$  – на выходе. Выражение  $J_R$  для проникающего потока известно, как формула Ричардсона в области промежуточных давлений (но не сверхвысоких). Произведение Г · D представляет собой коэффициент водородопроницаемости. Эта величина варьируется на несколько порядков величины для разных металлов, является определяющей при оценке возможности материала выступать в качестве водородного фильтра и используется в инженерном проектировании. Так, например, при температуре 400 °C для палладия водородопроницаемость составляет  $1,6 \cdot 10^{-8}$  моль  $M^{-1} \cdot \text{сеk}^{-1} \cdot \text{Ра}^{-0.5}$  [51]. а для ниобия  $3 \cdot 10^{-6}$  и при T = 420 °C  $-3,6 \cdot 10^{-8}$  моль  $M^{-1} \cdot \text{сеk}^{-1} \cdot \text{Ра}^{-0.5}$  [52]. Согласно данным [53], для ниобия в интервале температур 400–950 °C  $P_H = 6,9 \cdot 10^{-9}$ ерх (- 30,2 KJ/mole/RT).



Рис. 7. Зависимость от времени давления на входной (*P<sub>in</sub>*) и выходной (*P<sub>out</sub>*) сторонами мембраны Ti-Hf-Zr-V-Nb и B1 (вес. %, Ag 15,2–16,8, Au 1,3–2,1, Ru 0,4–1,1, Pt 0,4–1,1, Al 0,08–0,2, Pd-ост.) при температуре 400 °C

На основании зависимостей  $P_{in}(t)$  и  $P_{out}(t)$  был проведён расчёт потока водорода сквозь мембрану, которая контактирует с двумя замкнутыми объёмами  $V_{in}$  (вход) и  $V_{out}$  (выход) разделяя их. Толщина мембраны  $l = 2,5 \cdot 10^{-4}m$ , площадь  $S = 3,85 \cdot 10^{-5}m^2$  начальная концентрация водорода в пластине – n = 0. Так как, *P* << 0,1 МРа можно воспользоваться одним из вариантов метода проницаемости для вычисления коэффициента водородопроницаемости.

Определим количество водорода во входном и выходном объемах по уравнению для идеальных газов

$$n_{in} = \frac{P_{in}V_{in}}{RT}, \ n_{out} = \frac{P_{out}V_{out}}{RT}, \ n = [mol]$$

где – R = 62,36 Торр $\cdot n/(K*моль), n$  – количество молей водорода, прошедшего при данной температуре [K].

Зная количество водорода на входе и выходе, определим поток водорода сквозь мембрану

$$J(t) = \frac{(n_{in} - n_{out})}{t \times S}$$

где *t* – время эксперимента, *S* – площадь мембраны.

Коэффициент водородопроницаемости сплава найдем по следующей формуле:

$$P_{H} = \frac{J \times l}{\sqrt{P_{in} - \sqrt{P_{out}}}}, P_{H} = \left[ mol/s \times m \times Pa^{0.5} \right]$$

На рис. 8 приведены результаты расчёта коэффициента водородопроницаемости ВЭС в зависимости от температуры.

Предварительные исследования сплава  $Ti_{20.7}Hf_{20.3}Zr_{19.8}V_{21.1}Nb_{18.1}(ar.\%)$  на проницаемость водорода демонстрируют приемлемые для практического использования параметры водородопроницаемости.

ВЭС за счет эффекта искажение решетки от разных атомов обладают набором уникальных свойств. Определение соответствующих легирующих добавок (например, Fe, Co, Cu, Cr, Mo и т.д.) к V, Nb, Zr, Ti, Hf и оптимизация сплава на их основе могут позволить создать недорогие и конкурентоспособные диффузионные фильтры содержащих ниобий для очистки водорода и получения водорода при относительно низких температурах, а также – системы компактного хранения изотопов водорода.



Рис. 8. Температурная зависимость проницаемости водорода ВЭС  $Ti_{20.7}Hf_{20.3}Zr_{19.8}V_{21.1}Nb_{18.1}$ , (ат. %)

В заключение следует отметить, что ВЭС имеют потенциальное применение в различных областях и, как ожидается, заменят традиционные материалы во многих наукоемких технологиях. Тем не менее, понимание всех аспектов теории и практики применения ВЭС все ещё находится на начальной стадии.

#### Список литературы

1. Yeh J.W, Chen S.K, Gan J.Y, Lin S.J, Chin TS, Shun T.T, Tsau C.H, Chou S.Y Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements. Metall Mater. Trans. A (2004) 35:2533–2536. https:// doi. org/ 10. 1007/s11661- 006- 0234-4.

2. Cantor B, Chang ITH, Knight P, Vincent AJB Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. Mater Sci. Eng. A (2004) 375–377:213–218. https:// doi. org/ 10. 1016/j. msea. 2003. 10. 257.

3. Felipe Marques, Mateusz Balcerzak, Frederik Winkelmann, Guilherme Zepon and Michael Felderhoff //Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage The Royal Society of Chemistry 2021 DOI: 10.1039/d1ee01543e.

4. X. Yanga, Y. Zhanga, and P.K. Liaw Microstructure and Compressive Properties of NbTiVTaAlx High Entropy Alloys Procedia Engineering 36 (2012) 292 – 298.

5. Ye Y, Wang Q, Lu J, Liu C, and Yang Y. High-entropy alloy: challenges and prospects. Mater. Today 2016; 19: 349–62. https://doi.org/10.1016/j.mattod. 2015.11.026.

6. Miracle D B, Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. Acta Mater. 2017; 122: 448–511. https://doi.org/ 10.1016/j.actamat.2016.08.081.

7. Yanjiao Ma, Yuan Ma, Qingsong Wang, Simon Schweidler,Miriam Botros, Tongtong Fu, Horst Hahn, Torsten Brezesinski and Ben Breitung Highentropy energy materials: challenges and new opportunities The Royal Society of Chemistry 2021, DOI: 10.1039/d1ee00505g.

8. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов / Справочник. Кристаллическая структура металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1986. 598 с.].

9. Shun T.T., Chang L.Y., Shiu M.H. Microstructure and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiMox alloys // Mater. Characterization. 2012. V. 70. C. 63–67.

10. Tsai M.H., Yuan H., Chen G. Significant hardening due to the formation of a sigma phase matrix in a high entropy alloy // Intermetallics. 2013. V. 33. C. 81–86.26, 27].

11. Yeh J.W. Recent progress in high-entropy alloys. Ann Chim Sci Mater 2006;31(6):633–48.

12. Tsai M-H., Yeh J-W. High-Entropy Alloys: A Critical Review // Materials Research Letters. 2014. 2(3). P. 107-123, DOI: 10.1080/21663831.2014.912690.

13. Liu W.H., Wu Y., He J.Y., Nieh T.G., Lu Z.P. Grain growth and the Hall–Petch relationship in a high-entropy FeCrNiCoMn alloy // Scr. Mater. 2013. 68. P. 526–529. http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.12.002.

14. Wang C.W., Wang H.M., Li G.R., et al. Microwave vacuum sintering of FeCoNi1.5CuB0.5Y0.2 high-entropy alloy: Effect of heat treatment on microstructure and mechanical property // Vacuum. 2020. 181. P. 109738. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109738.33.

15. Zhang Y, Chen GL, Gan CL. Phase change and mechanical behaviors of TixCoCrFeNiCu1yAly high entropy alloys. J ASTM Int 2010;7(5):102527

16. Lei H., Chen C., Ye X. et al. Synergistic effect of Nb and W alloying on the microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloys // J. Mater. Res. Technol. 2024. 28. P. 3765–3774 https://doi.org/10.1016/j.jmrt .2024. 01.003.

17. Tong CJ, Chen YL, Chen SK, Yeh JW, Shun TT, Tsau CH, Lin SJ, Chang SY. Microstructure characterization of AlxCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements. Metall Mater Trans A. 2005, 36, 881–893.

18. Singh S, Wanderka N, Murty BS, Glatzel U, Banhart J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy. Acta Mater 2011, 59, 182–90.

19. Wang WR, Wang WL, Wang SC, Tsai YC, Lai CH, Yeh JW. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of AlxCoCrFeNi highentropy alloys. Intermetallics. 2012, 26, 44–51.

20. Hsu CY, Sheu TS, Yeh JW, Chen SK. Effect of iron content on wear behavior of AlCoCrFexMo0.5Ni high-entropy alloys. Wear. 2010, 268, 653–659.

21. Chuang MH, Tsai MH, Wang WR, Lin SJ, Yeh JW. Microstructure and wear behavior of AlxCo1.5CrFeNi1.5Tiy high-entropy alloys. Acta Mater. 2011, 59, 6308–6317.

22. Hsu CY, Juan CC, Wang WR, Sheu TS, Yeh JW, Chen SK. On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCrxFeMo0.5Ni high-entropy alloys. Mater Sci. Eng. A. 2011, 528, 3581–3588.

23. Chou YL, Wang YC, Yeh JW, Shih HC. Pitting corrosion of the highentropy alloy Co1.5CrFeNi1.5Ti0.5Mo0.1 in chloride-containing sulphate solutions. Corros Sci. 2010. 52, 3481–3491.

24. A. Kilmametov, R. Kulagin, A. Mazilkin, S. Seils, T. Boll, M. Heilmaier, H. Hahn. Scr. Mater., 2019. 158, 29.

25. J. Cieslak, J. Tobola, K. Berent, M. Marciszko. J. Alloys Compd., 740, 264 (2018)

26. F. Alijani, M. Reihanian, K. Gheisari. J. Alloys Compd., 773, 623 (2019).

27. M. Zhang, R. Li, T. Yuan, X. Feng, L.Li, S.Xie, Q.Weng. Powder Technol., 2019. 343, 58.

28. T. Zuo, X. Yang, P. K. Liaw, Y. Zhang. Intermetallics, 2015. 67, 171.

29. X. Yang, Y. Zhou, S. Xi, Z. Chen, P. Wei, C. He, T. Li, Y. Gao, H. Wu. Mater. Sci. Eng. A, 2019. 767, 138394.

30. Yang X, Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solidsolution in multi-component alloys. Mater Chem Phys 2012,132, 233-8.

31. Murty D. S., Yeh J. W., Ranganathan S. High-Entropy Alloys / Butterworth-Heinemann (Elsevier), 2004. 218.

32. Wang Y. P., Li B. Sh., Heng Zh. F. Solid Solution or Intermetallics in a High-Entropy Alloys//Advanced Engineering Materials, 2009, 11, N8, 641-644.

33. Jiang L., Lu Y.P., Jiang H. etc. Formation rules of single-phase solid solution in high entropy alloys // Mater. Sci. Technol. 2016. Vol. 32. No. 6. P. 588 – 592.

34. Guo S., Liu C.T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // Prog. Nat. Sci. 2011. 21(6). P. 433–446. https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12) 60080-X.

35. Zhao K., Li X., Su D. High-Entropy Alloy Nanocatalysts for Electrocatalysis // Acta Phys. -Chim. Sin. 2021. 37(7). P. 2009077 (1-24). doi:10.3866/pku.whxb202009077.

36. Kao YF, Chen SK, Sheu JH, Lin JT, Lin WE, Yeh JW, Len SJ, Liou TH, Wang CW. Hydrogen storage properties of multi-principal-component CoFeMnTixVyZrz alloys. Int. J. Hydrogen Energy 2010, 35, 9046-59. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.012.

37. Lei Z., Liu L., Zhao H. et al. Nanoelectrode design from microminiaturized honeycomb monolith with ultrathin and stiff nanoscaffold for high-energy micro-supercapacitors // Nat Commun. 2020. 11. P. 299. https://doi.org/10.1038/ s41467-019-14170-6.

38. Oses C., Toher C., Curtarolo S. High-entropy ceramics // Nat Rev Mater. 2020. 5. P. 295–309. https://doi.org/10.1038/s41578-019-0170-8.

39. Bérardan D., Franger S., Meena A.K., Dragoe N. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides // J. Mater. Chem. A. 2016. 4. P. 9536-9541. DOIhttps://doi.org/10.1039/C6TA03249D.

40. Sahlberg M, Karlsson D, Zlotea C, Jansson U. Superior hydrogen storage in high entropy alloys. Sci. Rep. 2016, 6, 36770. https://doi.org/10.1038/srep36770.

41. I. Kunce, M. Polanski, and J. Bystrzycki: Microstructure and hydrogen storage properties of a TiZrNbMoV high entropy alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS). Int. J. Hydrogen Energy 2014. 39, 9904.

42. Y.F. Kao, S.K. Chen, J.H. Sheu, J.T. Lin, W.E. Lin, J.W. Yeh, S.J. Lin, T.H. Liou, and C. W. Wang: Hydrogen storage properties of multi-principalcomponent CoFeMnTixVyZr<sub>z</sub> alloys. Int. J. Hydrogen Energy. 2010. 35, 9046.

43. I. Kunce, M. Polanski, and T. Czujko: Microstructures and hydrogen storage properties of La–Ni–Fe–V–Mn alloys // Int. J. Hydrogen Energy, 2017. 42, 27154.

44. Michael C. Gao, Daniel B. Miracle, David Maurice, Xuehui Yan and Yong Zhang, Jeffrey A. Hawk. High-entropy functional materials. (A Review), J. Mater. Res., 2018,13 DOI: 10.1557/jmr.2018.323.

45. M.D. Dolan, M.E. Kellam, K.G. Mclennan, D. Liang, G. Song, Hydrogen transport properties of several vanadium-based binary alloys, Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 9794–9799, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.0731,4,7–10.

46. Kim KH, Park HC, Lee J, Cho E, Lee SM. Vanadium alloy membranes for high hydrogen permeability and suppressed hydrogen embrittlement. // Scrip Mater 68 (2013) 905-9081, 2, 8, 11–16

47. Tang, H.X.; Ishikawa, K.; Aoki, K. Effect of Elements Addition on Hydrogen Permeability and Ductility of Nb40Ti18Zr12Ni30 Alloy. J. Alloys Compd. 2008, 461, 263–266.

48. Kashkarov E., Krotkevich D., Koptsev M., et al. Microstructure and Hydrogen Permeability of Nb-Ni-Ti-Zr-Co High Entropy Alloys // Membranes. 2022. 12. P. 1157. https://doi.org/10.3390/membranes12111157.

49. Zaika Y. V., Sidorov N. I., Rodchenkova N. I. Aggregation of experiments for estimation of hydrogen permeability parameters. International Journal of Hydrogen Energy, (2018), 43(17), 8333–8341.

50. Методические указания по определению высокотемпературной водородопроницаемости металлов//АН СССР, Львов - 1981г., с.1-10.

51. S.A. Steward, Review of hydrogen isotope permeability through metals, US National Laboratory Report 1983, UCRL-53441.

52. M.D. Dolan, Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation, J. Membr. Sci. 362 (2010) 12–28.

53. Pokhmurs'kyi, V. I., Sokolovs'kyi, O. R., & Fedorov, V. V. (1995). High-temperature hydrogen permeability of vanadium and niobium. Materials Science, 30(4), 410–418. doi:10.1007/bf00558832.

УДК 669.14

# Водородопроницаемость мембранных образцов стали, полученных аддитивным ПЛС-методом

### Р. К. Мусяев

Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научноисследовательский институт экспериментальной физики 607188, г. Саров Нижегородской обл., проспект Мира, 37

RKMusyaev@vniief.ru

#### Введение

Металлические материалы, получаемые с использованием аддитивной технологии Послойного Лазерного Спекания (ПЛС или SLM – Selective Laser Melting), рассматриваются как новый класс конструкционных материалов, а сама технология – как новый перспективный способ конструирования металлических изделий сложной формы для различных приложений в машиностроении, биомедицине и энергетике. Суть ПЛС-технологии заключается в использовании сканирующего лазерного луча для плавления порошкового материала и послойного синтеза изделия заданной формы в соответствии с 3D-моделью.

Современное применение аддитивных технологий при производстве различных узлов из конструкционных материалов (КМ), контактирующих с водородом, требует практического подтверждения сохранения характеристик этих КМ или получения обновленных данных, отличающихся от традиционных. Одними из важных характеристик таких КМ, изготовленных аддитивным методом, при взаимодействии с водородом являются параметры водородопроницаемости.

#### Методика измерений проницаемости

Метод проницаемости как экспериментальный метод изучения параметров массопереноса в металлах имеет преимущество по сравнению с другими методами, используемыми при исследованиях взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами, так как дает возможность в одном эксперименте определить коэффициенты проницаемости, диффузии и константы растворимости. Для экспериментальных исследований методом водородопроницаемости традиционно применяется модельная сборка (ячейка), состоящая из входной и выходной камер, которые разделены мембраной (плоским образцом) из исследуемого материала (рис. 1). В отдельных случаях (высокие давления >10 МПа) используются ячейки с цилиндрическими образцами. Суть метода заключается в подаче водорода на вход при заданном давлении и регистрации на выходе проникающего потока через образец.



Рис. 1. Традиционно применяемые модельные сборки для исследований водородопроницаемости КМ

Применение метода проницаемости (метод Дайнеса-Баррэра, метод «прорыва») с подачей на вход водорода с определенным давлением и измерением выходного потока сводится к решению одномерного уравнения Фика с определенными граничными условиями:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad C(0, x) = 0, \quad x \in (0, L); \quad C(t, 0) = S \sqrt{p_{\text{BX}}(t)};$$
$$C(t, L) = S \sqrt{p_{\text{BMX}}(t)}, \quad (1)$$

(для цилиндрического образца уравнение имеет вид:  $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial t} r \frac{\partial C}{\partial r}$ ,  $C(0,r) = 0, r \in (r_1, r_2)$  и с аналогичными граничными условиями), где C – концентрация диффузанта; D – коэффициент диффузии; L – толщина мембранного образца; S – константа растворимости;  $p_{\text{вх}}(t)$ ,  $p_{\text{вых}}(t)$  – давления на входе и выходе, соответственно. Так как обычно  $p_{\text{вх}}(t) >> p_{\text{вых}}(t)$ , то можно считать, что концентрация диффузанта (водорода) на выходной стороне образца близка к нулю, т. е.  $C(t,L)\approx 0$ .

При этом, если  $p_{\text{вx}}(t) = Const = p_0$ , то плотность потока на выходе имеет вид:

$$J(t) = \frac{D \cdot S \cdot \sqrt{p_0}}{L} \left\{ 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} \left[ \left( -1 \right)^n \exp\left( -\frac{\pi^2 n^2}{L^2} \cdot D \cdot t \right) \right] \right\}.$$
 (2)

Если же концентрация на входной стороне имеет переменную составляющую  $C(t, 0) = C_0 + \sum_n C_n e^{-t\omega_n t}$ , то выходной поток также будет иметь переменный отклик:  $J(t) = J_0 + \sum_n J_n e^{-t(\omega_n t + \varphi_n)}$  (здесь  $\omega_n - n$ -я частота в разложении исходного сигнала,  $\varphi_n$  – фазовый сдвиг, соответствующий частоте  $\omega_n$ ).

Следует указать, что основным условием применимости данных решений является значительное превышение скорости поверхностных процессов над скоростью процесса диффузии водорода, то есть проницаемость водорода через образец лимитирована диффузией (diffusion limited regime – DLR, согласно принятому определению в работе [1]). Для измерения проницаемости водорода через плоскую мембрану используют типичную схему экспериментального стенда с ячейкой, как показано на рисунке 2. Исследуемая мембрана разделяет камеру ячейки на входную и выходную части. Входной объем соединен с емкостью, куда подается водород из генератора при заданном значении давления. Выход соединен с вакуумным постом и измерительным оборудованием (масс-спектрометр и/или вакуумметр). Ячейка помещается в нагреватель, который управляется по обратной связи с термопарой, измеряющей температуру образца. После отжига и вакуумирования объемов ячейки происходит нагрев образца до заданной температуры, затем резко на входную сторону образца подается водород из напускной емкости (или генератора), а со стороны выходного объема происходит регистрация выходного потока из образца.



Рис. 2. Типичная схема экспериментального стенда с ячейкой для измерения водородопроницаемости

Выходной интегральный поток водорода определяется, в общем случае, по уравнению:

$$F\left[\frac{MORb}{c}\right] = \left(V_{Bbix}[M^3] \frac{dp_{Bbix}[\Pi a]}{dt} + S_{vac}[M^3/c] \cdot p_{Bbix}[\Pi a]\right) / (R \cdot T[K]) , \quad (3)$$

где  $V_{\rm Bbix}$  – объем (вместимость) выходной камеры ячейки с соответствующими вакуумными коммуникациями;  $S_{vac}$  – скорость откачки; R – универсальная газовая постоянная; T – температура образца (эффективная температура газа в объеме  $V_{\rm Bbix}$ ). А коэффициент проницаемости рассчитывается по выражению:

$$P_{H} = \frac{J \cdot L}{\sqrt{p_{\text{BN}}} - \sqrt{p_{\text{BDN}}}} = \frac{F \cdot L}{A \cdot (\sqrt{p_{\text{BN}}} - \sqrt{p_{\text{BDN}}})},$$
(4)

где A – эффективная площадь выходной поверхности образца, L – эффективная толщина образца. Тогда для плоских образцов:  $A = \pi r^2$ , где r – эффективный радиус мембранного образца, L – толщина мембранного образца. Для цилиндрических образцов:  $A = \pi (r_1 + r_2)h$ , где  $r_1$ ,  $r_2$  – внешний и внутренний радиус цилиндра, соответственно; h – эффективная высота цилиндра;  $L = r_1 - r_2 -$  эффективная толщина цилиндра.

При проведении эксперимента по изучению водородопроницаемости мембраны чаще всего используют три варианта измерительных методик (см. табл. 1):

• Интегральный – измерение изменения во времени количество газа, прошедшего через мембрану:  $q(t) = \int_0^t F(\tau) d\tau$ ;

• Дифференциальный – измерение изменения во времени потока газа F(t) через мембрану;

• Импульсный – изучение искажения формы импульса концентрации диффузанта при его прохождении через мембрану,  $F_{u,m}(t)$ . Как частный вариант – метод концентрационных импульсов [2], где изучаются установившиеся колебания выходного потока при колебаниях входной концентрации в форме меандра.

Таблица 1

Интегральная методика $p_{\text{вых}}(t) \rightarrow F(t) = \frac{V_{\text{вых}}}{R T} \frac{dp_{\text{вых}}}{dt};$	Требования Отсутствие откач- ки <i>S<sub>vac</sub></i> = 0, выпол- нение условия	Недостатки Возможность применения дат-
Интегральная методика $p_{\text{вых}}(t) \rightarrow F(t) = \frac{V_{\text{вых}}}{R \cdot T} \frac{dp_{\text{вых}}}{dt};$	Отсутствие откач- ки <i>S<sub>vac</sub></i> = 0, выпол- нение условия	Возможность применения дат-
$p_{\text{Bbix}}(t) \rightarrow F(t) = \frac{V_{\text{Bbix}}}{R T_{\text{bbix}}};$	Отсутствие откач- ки <i>S</i> <sub>vac</sub> = 0, выпол- нение условия	Возможность применения дат-
	нение условия	
$q(t) = \int_0^t F(\tau) d\tau = \frac{V_{\text{Bbix}}}{R \cdot T} p_{\text{Bbix}}(t),$		чиков давления
$\frac{dq(t \to \infty)}{A dt} = J_{max}$	$C_{\text{вых}} \approx 0$ (большой $V_{\text{вых}}$ ):	вместо масс- спектрометра;
Определение $\tau_3$ – времени запаздывания.	Низкая диффузия	Высокие давле-
$ \begin{array}{c} \uparrow q(t) \\ \downarrow \\ \tau_{\pi} \\  \end{array} t  d'dt \\ \downarrow \\ \downarrow \\  \\  \\  \\  \\  \\  \\  \\  \\  \\  \\  \\  \\  $	и проникающие потоки.	ния (до 300 МПа) со стороны вхо- да.
Для плоских образцов: $D = \frac{L^2}{5\tau_a}$		
Для цилиндрических образцов: $D = \frac{r_1^2 - r_2^2 + (r_1^2 + r_2^2) ln \frac{r_1}{r_2}}{4r_2 ln \frac{r_1}{r_2}}$		
Дифференциальная методика		
$p_{\text{BMX}}(t) \rightarrow 0,  J(t) = \frac{S_{\text{FAC}}}{A \cdot R \cdot T} p_{\text{RMX}};$	Высокая скорость откачки и вакуум	Выполнение условий С≈0.
$J_{max} = J(t \rightarrow \infty)$	на выходной сто-	Необходимость
Определение т <sub>с</sub> – времени выхода на стацио-	роне,	применения дат-
нар; $\tau_k$ – времени касательной; $\tau_{nep}$ – времени	$S_{vac} \gg \frac{\sigma_{\rm III}(p_{\rm Bbix})}{\sigma_{\rm III}}$	чиков давления
перегиба; $\tau_{0.5}$ – времени достижения ½ вели-	01. І<<топшина сте-	вместе с масс-
чины потока $J_{max}$ .	нок ячейки	спектрометром
$J_{m} = \begin{cases} J_{m} \\ S_{1} \\ S_{2} \\ S_{2} \\ S_{3} \\ S_{4} \\ S_{5} \\ S_$		
Для плоских образцов: $D = \frac{L^2}{6\tau_c} \cdot \frac{S_1 + S_2}{S_1}$ ,		
$D = \frac{L^2}{19.9\tau_k} = \frac{L^2}{7.2\tau_{0.5}} = \frac{L^2}{10.9\tau_{\rm nep}}$		
Для цилиндрических образцов:		
$D = \frac{r_1^2 - r_2^2 + (r_1^2 + r_2^2) ln \frac{r_1}{r_2}}{4 \tau_c \cdot ln \frac{r_1}{r_2}} \cdot \frac{S_1 + S_2}{S_1}$		

Экспериментальные методики измерения водородопроницаемости

Импульсная методика		
Метод Концентрационных Импульсов	Низкое давление	Побочный про-
(МКИ):	на входной сто-	грев образца от
( <i>C<sub>ax</sub>(1</i> )	роне образца	атомизатора;
$C(p_0) + C_1$ $C_{m}(t) = \left(C_0 + \frac{C_1}{2}\right) + \frac{C_1 + C_2}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\operatorname{sta}((2n-1)\operatorname{sot})}{2n-1}$	(<100 Па), высо-	Необходим масс-
$\begin{array}{c} 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 $	кое значение диф-	спектрометр;
$F(t) \qquad \qquad F(t) - F_{max}(p_0) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(i \pi \omega t)$	фузии;	Не подходит для
FmedPol	Использование	высоких входных
P = C = c = crr(r)	атомизатора (спи-	давлений.
$B_n = C_n z_n, \ \varphi_n = \arg(z_n)$	раль накала) на	
$\sum_{m=1}^{N} \frac{[\varphi_n - \varphi_M(n\omega, D, S)]^2}{m} \rightarrow \min $	входной стороне.	
n = n		
IVI D, D		

Суть интегральной методики заключается в постоянном или периодическом накоплении (со сбросом/откачкой газа) проникающего водорода на выходной стороне (скорость откачки  $S_{vac}$  равна нулю). Тогда на выходе будем регистрировать давление, которое монотонно возрастает со временем. Для получения величины плотности потока J(t) следует сгладить и продифференцировать кривую  $p_{выx}(t)$ , для расчета коэффициента диффузии следует из экспериментальной кривой определить время запаздывания  $\tau_3$ .

Традиционной методикой измерения проницаемости является дифференциальный метод, при котором выходная сторона образца находится в динамическом вакууме. Для простоты расчетов обычно подбирают такие параметры системы, чтобы можно было пренебречь производной давления от времени. Для расчета диффузии можно использовать выражение с отношениями интегралов потока (площадь под графиком J(t)), касательных точек или провести дифференцирование кривой проницаемости для определения точки перегиба.

Известной импульсной методикой является метод концентрационных импульсов [2, 3]. Суть метода заключается в скачкообразном повышении концентрации атомов водорода на входной поверхности образца, которое получается, если во входном объеме диссоциировать молекулы водорода на атомы на раскаленной поверхности вольфрамовой спирали. Атомизированные частицы беспрепятственно проникают в приповерхностный объем образца, минуя стадию диссоциации на поверхности [4], тем самым резко повышая концентрацию водорода на входе (МКИ используется при низких входных давлениях, когда длина пробега частицы соизмерима с размерами системы). Импульсы можно представить в виде меандра, который формально раскладывается на нечетные гармоники. Поток на выходе тоже будет представлять собой периодические изменения, которые можно разложить на гармоники. Так как амплитуда каждой гармоники определенным образом связана с амплитудой гармоники концентрации на входе через комплексное значение  $z_n$ , то, решая задачу поиска параметров модели через минимизацию функции квадрата разности фазовых сдвигов из эксперимента и модели, можно найти значения диффузии и других искомых параметров (которые заложены в модели) [2].

Для подробного изучения экспериментальных методов исследования проницаемости водорода через КМ можно рекомендовать следующие литературные материалы: ОСТ 92-4949-84 [5], брошюру МИФИ [1] и работы коллег из СПбГУ и ПГУ [2, 3].

Если рассмотреть классический вид кривой проницаемости (2), то можно сделать замену переменных таким образом, чтобы вид нормированных кривых проницаемости для любых температур имел одинаковую форму (канонический «профиль» проницаемости):

$$\frac{J(t)}{J_{\max}} = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 Dt\right) = \begin{vmatrix} u = \ln(t) \\ U = \frac{D}{L^2} \cdot t \end{vmatrix} = \\ = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-(n\pi)^2 U) = \\ = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-(n\pi)^2 \cdot \exp\left[u - \frac{E_D}{RT} + \ln\left(\frac{D_0}{L^2}\right)\right]\right) = G(U).$$
(5)

При этом сдвигая нормированные кривые, полученные при различных температурах  $T_k$ , на определенную величину  $\Delta u_k$  вдоль оси абсцисс, соответствующей  $\ln(t)$ , можно убедиться, что все кривые совпадают, как показано на рис. 4.



Рис. 4. Изменение кривых проницаемости при замене переменных

Значения сдвига  $\Delta u_k$  можно использовать для определения энергии  $E_D$  активации диффузии:

$$\Delta u_k = \frac{E_D}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_k} \right) \quad \Rightarrow \quad E_D = \frac{\Delta u_k R T_k T_0}{T_k - T_0},\tag{6}$$

а с учетом канонического вида кривой проницаемости, значения которой табулированы (см. таблицу 2 и [6]), можно найти и предэкспоненту в аррениусовской зависимости коэффициента диффузии.

Таблица 2

Значения канонической кривой проницаемости G(U)

U	0,04475	0,06611	0,13878	0,17031	0,30352
G(U)	0,02	0,1	0,5	0,63	0,9

Например, если известно, что  $J(\tau_{0,5})/J_{\text{max}} = 0,5$  при  $U = D/L^2 \tau_{0,5} = 0,13878$ , тогда  $D_0 = \frac{UL^2}{\tau_{0,5}} = \frac{L^2}{7.2\tau_{0,5}} \exp\left(\frac{E_D}{RT}\right).$ 

На канонической кривой проницаемости можно выделить несколько особых точек:

1)  $\tau_1$  – время первого максимума на второй производной от J(t);

2)  $\tau_{\kappa}$  – время касательной, т. е. время, при котором касательная, проведенная к кривой J(t) в точке перегиба, пересекает ось абсцисс;

3)  $\tau_{np}$  – «время прорыва» (время, когда поток достигает 10% от стационара);

4)  $\tau_{nep}$  – время точки перегиба на кривой J(t), нулевая точка на второй производной от J(t);

5)  $\tau_2$  – время минимума на второй производной от J(t);

6) т<sub>0.5</sub> – время достижения половинного значения стационарного потока;

7)  $\tau_3$  – время запаздывания (первый начальный момент от J(t)).

Любой из особых точек можно воспользоваться для определения коэффициента диффузии и значения проникающего потока относительно максимальной его величины [6]:

$$D = \frac{L^2}{22.1\tau_1} = \frac{L^2}{19.8\tau_k} = \frac{L^2}{15.3\tau_{\rm np}} = \frac{L^2}{10.9\tau_{\rm nep}} = \frac{L^2}{7.2\tau_{0.5}} = \frac{L^2}{7.14\tau_2} = \frac{L^2}{6\tau_2},$$
 (7)

$$J_{max} = \frac{I(\tau_1)}{0.0211} = \frac{I(\tau_k)}{0.0357} = \frac{I(\tau_{np})}{0.0962} = \frac{I(\tau_{nsp})}{0.2442} = \frac{I(\tau_{0.5})}{0.5} = \frac{I(\tau_2)}{0.506} = \frac{I(\tau_2)}{0.6266}$$
(8)

Очевидно, что особые точки могут быть использованы в качестве критерия однородности диффузионной среды. Действительно, в однородной мембране коэффициенты диффузии, рассчитанные по любой из формул, будут одинаковыми, но при наличии облегченных диффузионных путей (микротрещины, границы зерен, газовые пузырьки и т.п.) расчеты по этим формулам дают завышенные значения.

## Экспериментальные образцы, изготовленные по ПЛС-технологии

Для изучения влияния водорода на физико-механические свойства КМ коллегами из ННГУ им. Н. И. Лобачевского были изготовлены ПЛС-методом образцы из стали 316L [7], вид которых показан на рис. 5.



«а» – стандартный цилиндрический образец для испытаний на растяжение;

«б» – мембрана для исследования водородопроницаемости;

«в» – образец для исследования растворимости 👘 🖓

Исследование ВП проводили на мембранных образцах (типа «б») диаметром 20 мм и толщиной 1 мм.

Рис. 5. Вид и типы образцов, полученных ПЛС-методом

В настоящей работе использовались три вида мембранных образцов типа «б»:

 образец «1» – мембранный образец, вырезанный из цилиндрической заготовки выращенной ПЛС-наращиванием металла вдоль оси Z, состояние обеих поверхностей которого определялось качеством поверхности электроэрозионной резки;

• образец «2» – мембранный образец, вырезанный из цилиндрической заготовки выращенной ПЛС-наращиванием металла вдоль оси Z, одна поверхность которого была подвергнута электроэрозионной резке, а другая поверхность соответствовала естественной (внешней) поверхности образца после ПЛС-наращивания (торцевой образец от цилиндрической заготовки);

• образец «3» – мембранный образец, где ПЛС-наращивание металла проводилось вдоль оси Y, а поверхности мембраны соответствовали состоянию внешних боковых поверхностей ПЛС-образцов.

Исходная структура ПЛС-образцов из стали 316L в различных плоскостях построения показана на рис. 6. Из рисунка видно наличие микропор и характер их распределения в зависимости от направления построения при изготовлении образцов. Несмотря на большое количество наблюдаемых пор в структуре материала, средняя пористость рассмотренных образцов не превышает 1 %, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 10243-75 к материалам, полученным по традиционным технологиям.



Рис. 6. Внутренняя структура ПЛС-образцов из стали 316L [7]

Структура образцов из стали 316L-ПЛС после испытаний на водородопроницаемость в плоскости XZ, параллельной направлению построения, показана на рис/ 7. На изображениях видно изменение структуры, связанное с рекристаллизацией, в зависимости от температуры отжига образцов, которое, как будет показано ниже, никак не повлияло на параметры водородопроницаемости исследуемого материала.



Рис. 7. Внутренняя структура ПЛС-образцов из стали 316L после испытаний на водородопроницаемость [7]

# Экспериментальное исследование водородопроницаемости

Исследование водородопроницаемости мембранных образцов [7] проводилось на специализированном стенде (рисунок 8) с использованием модельной сборки (рисунок 9), в которой между двумя трубками из нержавеющей стали, диаметром 20 мм и толщиной стенки 2 мм, с использованием лазерной сварки вваривался исследуемый образец (тип «б») с глубиной провара ~1 мм.



Рис. 8. Газовакуумная схема стенда для исследований параметров водородопроницаемости: ДД – датчики давления; VP – вентиль ручной; VП – вентиль пневматический; CV – буферная емкость; H1 – нагреватель; QMS – масс-спектрометр, TM – турбомолекулярный насос; Ф – форнасос



Рис. 9. Модельная сборка для исследований водородопроницаемости: 1, 2 – трубки; 3 – исследуемый образец (мембрана)

Температурная зависимость параметров водородопроницаемости (ВП) определялась при постоянном входном давлении диффузионно-чистого протия ~0,5 МПа (5 атм) для образцов из нержавеющей стали 316L, полученных с использованием ПЛС-технологии. По экспериментальным результатам рассчитывались и определялись, согласно ОСТ 92-4949-84 [5], следующие коэффициенты переноса водорода в материале: коэффициент ВП  $P_H$ , коэффициент диффузии  $D_H$  и константа растворимости (константа Сивертса)  $S_H$ .

Для оценки влияния исходной структуры материала и эффекта рекристаллизации при нагревах определение параметров ВП на разных ПЛС-образцах специально проводились при различных температурах отжига:

• образцы «1» – при температурах < 650 °С и более 700 °С (начальный отжиг проводился при 1075 °С);

• образец «2» – при температуре ~600 °С;

• образец «3» – при температуре ~450 °С.

В ходе исследований были получены экспериментальные значения коэффициентов проницаемости в диапазоне температур 300–700 °C, как показано на рисунке 10.

В ходе опытов и последующих расчетов было выяснено, что рекристаллизация не влияет на процессы диффузии водорода через материал мембранного ПЛС-образца.

Определение коэффициента диффузии проводилось с использованием точки перегиба (по времени  $\tau_{nep}$ ) экспериментальной кривой потока F(t) и точки интегрального запаздывания (по времени  $\tau_3$ ), соответствующей ~63 % от стационарного значения измеренного потока водорода:

$$D_H = \frac{L^2}{10.9 \cdot \tau_{\rm mep}} = \frac{L^2}{6 \cdot \tau_2}.$$

Как видно из полученных зависимостей (см. рисунок 11), при переходе от образца с отжигом при 450 °C к образцу с отжигом при более 700 °C с увеличением температуры опыта происходит уменьшение значений эффективного коэффициента диффузии, рассчитанного по времени запаздывания, по сравнению со значением коэффициента, полученного по точке перегиба. При этом стоит отметить, что изменение коэффициента диффузии от температуры практически для всех случаев коэффициентов имеет аррениусовскую зависимость.



Рис. 10. Политерма водородопроницаемости стали 316L-ПЛС



Рис. 11. Результаты расчета коэффициента диффузии по данным эксперимента

Следует отметить, что значения коэффициента диффузии, полученные по времени перегиба  $\tau_{nep}$ , накладываются друг на друга и могут быть описаны одной зависимостью со средними значениями параметров:

$$D_{H} = 1.627 \cdot 10^{-6} \left[ M^{2} / c \right] \cdot \exp\left(-\frac{57.83 \left[ K/b c / MORb \right]}{R \cdot T}\right)$$
(9)

Для объяснения причины, почему коэффициент диффузии, рассчитанный по точке запаздывания, отличается от расчета по точке перегиба, необходимо рассмотреть вид «профиля» проницаемости экспериментальных кривых.

Если привести экспериментальные кривые проницаемости (зависимость потока, нормированного к максимальному значению, от логарифма времени – см. рис. 4) к каноническому виду, как показано на рис. 12, то можно отметить, что с увеличением температуры увеличиваются искажения «фронта» кривых относительно самой «холодной» кривой при 300 °C, которая практически соответствует каноническому виду.



Рис. 12. Вид и сравнение «профиля» кривых проницаемости для ПЛС-образцов

Возникает вопрос: чем обусловлено наблюдаемое искажение кривой проницаемости – влиянием «ловушек» водорода или каким-либо «побочным» потоком?

Действительно, вид искаженного «профиля» проницаемости при высоких температурах напоминает «профиль» диффузии с обратимым захватом в «ловушки», который получается при решении системы уравнений при близких значениях параметров  $a_1$  и  $a_2$  [2–3]:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_H}{\partial t} = D_H \cdot \frac{\partial^2 C_H}{\partial x^2} - a_1 \cdot C_H + a_2 \cdot Z_H \\ \frac{\partial Z_H}{\partial t} = a_1 \cdot C_H - a_2 \cdot Z_H \end{cases}, \tag{10}$$

где  $C_H$  – концентрация водорода в металле;  $Z_H$  – концентрация водорода в «ловушках»;  $a_1$  и  $a_2$  – коэффициенты поглощения и выделения водорода в «ловушках», соответственно.

Но анализ решений системы с физически обоснованными параметрами показывает снижение влияния «ловушек» на форму кривой проницаемости при повышении температуры. Таким образом, рассмотренные модели с «ловушками» (и порами) в материале образцов противоречат описанию рассмотренных выше экспериментальных результатов.

Изучение нормированного «профиля» кривых проницаемости от логарифма времени выявило «расслоение» по высоте точек перегиба при наложении друг на друга «профилей» проницаемости, что не соответствует «каноническим» расчетам ( $J(\tau_{nep}) = 0,2442 J_{max}$ ). То есть, получается, что определение коэффициента диффузии через особые точки кривых, нормированных по стационарному (максимальному) значению экспериментального потока проницаемости, является не всегда корректным.

Последующая «перенормировка» экспериментальных кривых проницаемости за счет масштабирования таким образом, чтобы значения характеристических точек (например, точки перегиба) совпали, как показано на рис. 13, приводит к неожиданному результату – основная часть «профиля» экспериментальных кривых совпадает с классической (канонической) кривой проницаемости. Для каждой экспериментальной кривой проницаемости при определенной температуре рассматриваемых образцов были получены масштабные коэффициенты, показанные на рис. 14, с помощью которых следует откорректировать стационарные значения потоков проницаемости и соответствующие им значения коэффициента проницаемости водорода.



Рис. 13. «Профили» кривых проницаемости после «перенормировки» для различных ПЛС-образцов



Используя данные масштабирования после коррекции и полученные ранее значения для коэффициента диффузии (по времени перегиба  $\tau_{nep}$ ), полу-



чим, согласно известному выражению  $S_H = P_H/D_H$ , откорректированные значения константы Сивертса  $S_H$ , которые показаны на рис. 15.

Рис. 15. Температурная зависимость откорректированного коэффициента растворимости *S<sub>H</sub>* (константы Сивертса) для ПЛС-образцов стали 316L

Скорректированные значения коэффициента проницаемости  $P_H$  и расчетные значения коэффициента растворимости  $S_H$  (константы Сивертса) в полулогарифмических координатах от обратного значения температуры имеют «излом» в окрестностях значений ~450 °С. Области по разные стороны от данного «излома» также удовлетворительно описываются традиционными аррениусовскими зависимостями от температуры. Полученные параметры ВП, диффузии и константы растворимости, усредненные по всем ПЛС-образцам [7], приведены в таблице 3. Там же для сравнения показаны данные для стали 316L [8, 9], полученные на образцах, изготовленных по традиционной технологии.

Таблица 3

Материал	ПЛС-316L [7]		Cmarr 216I	Сталь 316L-IG
Диапазон температур, °C	300-450	450-700	[8]	(для дейтерия) [9]
$D_0$ , $M^2/c$	1,627.10-6		2,99·10 <sup>-6</sup>	5,9·10 <sup>-7</sup>
$E_D$ , кДж/моль	57,83		59,7	55
$P_0$ , моль/(м·с·Па <sup>1/2</sup> )	4,36·10 <sup>-7</sup>	$1,40.10^{-7}$	$7,7.10^{-7}$	0,3.10-6
$E_P$ , кДж/моль	65,23	58,29	66,6	66
$S_0$ , моль/(м <sup>3</sup> ·Па <sup>1/2</sup> )	0,301	8,91·10 <sup>-2</sup>	0,26	0,5
<i>H</i> <sub>S</sub> , кДж/моль	8,06	0,707	6,88	11

Параметры водородопроницаемости

Корректность полученных оценок для константы Сивертса после учета поправок к экспериментальным измерениям подтверждается результатами определения равновесной растворимости водорода (концентрации) в ПЛС-образцах типа «в» из стали 316L после их наводороживания при высоких давлениях (40 МПа). Как видно из рисунка ниже концентрация водорода после наводороживания удовлетворительно коррелирует с расчетными значениями, полученными по данным константы растворимости.



Рис. 16. Сравнение равновесной концентрации (масс.) водорода в образцах типа «в» после наводороживания при давлении 40 МПа и расчетных оценок по данным константы Сивертса, полученных из опытов по ВП

Результат «перенормировки» объясняет изначальное несовпадение значений коэффициента диффузии, рассчитанного по разным характеристическим временам, и полностью снимает вопрос о влиянии «ловушек» водорода в материале рассматриваемых ПЛС-образцов, но ставит новый вопрос о причине «избыточности» измеряемого потока водорода через мембранные образцы на конечной стадии процесса проницаемости.

### Моделирование влияния поверхности, материала и геометрии стенки, контактирующей с мембраной

Как оказалось, причина некорректного получения стационарных значений потока проницаемости кроется в конструкции крепления мембранного образца в модельной сборке (см. рис. 9 и 17). Из-за наличия сплошного контакта (сварного шва) мембраны с цилиндрическими стенками сборки, площадь которого может лежать в диапазоне от 19 % до 36 % от исходной площади мембраны (соответствует глубине провара от 1 до 2 мм), часть продиффундирующего с входной стороны потока водорода проходит в материал трубок корпуса сборки и проникает в выходной объем сборки через внутренние стенки самих трубок. Так как толщина мембраны соизмерима с толщиной сварного шва и трубок сборки, то возникает заметный поток на краях мембраны, переходящий в диффундирующий поток вдоль стенок трубок со стороны выхода. При этом, чем больше была температура мембраны, тем больший участок трубки прогревался (нагреватель имел конечный размер) и тем больший вклад в измеряемый поток вносила «боковая» составляющая от трубок сборки. Моделирование такой ситуации в программном пакете Comsol Multiphysics (рис. 17) подтвердило данное предположение как для случая чистой внешней поверхности (концентрация водорода близка к нулю), так и для окисленной внешней поверхности (когда поток через поверхность отсутствует). На нижних графиках показано отличие потока только через мембрану (зеленая кривая), который обычно требуется для расчетов параметров ВП, и суммарного потока (синяя кривая), регистрируемого приборами.



Рис. 17. Модельная сборка с расчетной сеткой в Comsol Multiphysics и примеры расчета проницаемости водорода при разных граничных условиях

Сравнивая результаты экспериментов на ПЛС-образцах стали 316L с расчетом, можно с большой уверенностью сказать, что близким к опыту будет вариант расчета, где граничные условия для внешней стенки модельной сборки будут соответствовать практически полному отсутствию потока через данную границу (как минимум, область, контактирующая с нагревателем, всегда покрыта оксидным слоем, который образует высокий потенциальный барьер и играет роль «защитного» покрытия).

Использование специальных металлических прокладок (например, из меди), как показано на рис. 18, позволяет, в зависимости от значений коэффициента диффузии материала прокладок, заметно снизить влияние «побочных» потоков от стенок.



Рис. 18. Примеры расчета проницаемости водорода в модельных сборках с металлическими прокладками



Рис. 19. Геометрические параметры контакта мембраны и стенки

Кроме того, важную роль для «побочного» проникающего потока играют габариты мембраны и размеры контакта со стенкой (см. рис. 19), а также определенные конструктивные ограничения. Так, например, эквивалентное напряжение на местах контакта (сварки) мембраны со стенками модельной сборки определяется выражением:

$$\sigma_{\rm SKB} = \frac{3}{4} \frac{p r^2}{L^2}, \qquad (11)$$

где r – радиус мембраны; p – давление газа на входной стороне. Для сохранения прочностных свойств мембраны при изменении ее радиуса  $r^{*}=r\cdot n$ (здесь n – множитель) необходи-

мо, чтобы  $\sigma_{_{3\kappa\theta}}=Const$ , то есть должны выполняться условия:  $p^*=p/n^2$  или  $L^*=L\cdot n$ ,

$$J_{max}^{*} = \frac{D \cdot S \cdot \sqrt{p^{*}}}{L} = \frac{D \cdot S \cdot \sqrt{p}}{L \cdot n} = J_{max} / n \quad , \tag{12}$$
$$F_{max}^{*} = J_{max}^{*} \cdot \pi r^{*2} = J_{max} \cdot \pi r^{2} \cdot n = F_{max} \cdot n,$$

где соответствующие величины со звездочкой (\*) являются новыми эквивалентными значениями. При этом для оценки влияния «побочных» эффектов можно ввести новые показатели:  $\chi$  – доля «побочного» потока,  $\beta=2r\Delta r/(r+\Delta r)^2+(\Delta r/(r+\Delta r))^2$  – доля поверхности мембраны под «побочный» проникающий поток. Поскольку для мембран, толщина которых соизмерима с толщиной стенки, а коэффициенты диффузии водорода имеют близкий порядок величин, избавиться от «побочных» боковых потоков, как показывают расчеты, невозможно, то остается только подбирать конструкцию места контакта таким образом, чтобы снизить величину  $\chi$ . На рисунке 20 представлены типичные сечения мест контактов с мембраной с распределением концентрации водорода и направлениями потоков (сверху), а также соответствующие им кривые проницаемости (снизу) с оценочными показателями.



Рис. 20. Влияние конструкции места контакта с мембраной на проникающий поток

#### Влияние пористости на водородопроницаемость

Очевидно, что ПЛС-образцы, исходя из технологии их изготовления, имеют небольшое количество пор. Поэтому влияние пористости материала на проницаемость водорода также представляет интерес. В работе Писарева А. А. и его коллег [1] можно найти вывод системы уравнений, где в качестве «ловушек» водорода, рассматриваются поры:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_H}{\partial t} = D_H \cdot \frac{\partial^2 C_H}{\partial x^2} + \left[ 2a_2 \cdot p_{\text{nop}} - a_1 \cdot C_H^2 \right] \frac{\mu}{1 - \mu} \eta \\ \frac{\partial p_{\text{nop}}}{\partial t} = - \left[ a_2 \cdot p_{\text{nop}} - \frac{a_1}{2} \cdot C_H^2 \right] RT \eta \end{cases}$$
(13)

где  $p_{\text{пор}}$  – давление водорода в порах образца;  $a_1$  и  $a_2$  – коэффициенты поглощения и выделения водорода в порах, соответственно;  $\mu$  – пористость образца;  $\eta$  – отношение средней удельной поверхности поры к среднему удельному объему поры.
Анализ решения системы (13) с начальными и граничными условия как в (1) показывает (см. рисунок 21), что изменение концентрации водорода по толщине мембраны имеет похожий вид, как и решение классического уравнения Фика, и с течением времени профиль концентрации водорода вдоль образца (по толщине мембраны) также становится линейным. При этом профиль давления молекулярного водорода в порах остается нелинейным, а соотношение давления в порах и квадрата концентрации водорода в образце становятся равными, согласно известному выражению  $C_{\rm H}^2 = S_{\rm H}^2 p_{\rm пор}$ , только при достижении стационарного состояния.



Рис. 21. Профили концентрации (слева) и давления в порах (справа) вдоль толщины образца в разные моменты времени (толстым пунктиром обозначен стационарный профиль)

Важным выводом из решения данной системы (13) является то, что стационарный профиль давления в порах мембраны не зависит от температуры образца.

Анализ структуры образцов, полученных при варьировании различных технологических факторов в ходе изготовления ПЛС-образцов [10], показал, что существует два вида пор, которые заметно отличаются (см. рисунок 22). При высоких значениях мощности и низкой скорости сканирования лазерного луча в макроструктуре наблюдается большое количество мелких пор размером 1–5 мкм. При низкой мощности лазера и высокой скорости сканирования лазера возникают крупные поры диаметром 50–100 мкм и наблюдаются нерасплавленные частицы порошка, что обусловлено низкой удельной энергией, выделяющейся в единице объема материала, недостаточной для однородного плавления порошкового слоя. Следует отметить, что количество и характер распределения пор более значительно влияет на прочностные характеристики стали 316L, чем их размер.



Рис. 22. Два вида пористости в структуре ПЛС-образцов (слева) [10], влияние пористости на кривую проницаемости и эффективный коэффициент диффузии (сверху справа), диаграмма «Предел прочности – Пористость» для ПЛС-образцов стали 316L (снизу справа) [10]

Оценки влияния пористости на характер проницаемости водорода, с использованием вышеприведенной модели (13), показали, что увеличение пористости  $\mu$  должно приводить к снижению эффективного коэффициента диффузии при снижении температуры. Кроме того, согласно рассмотренной математической модели, существует еще параметр  $\eta$ , определяющий отношение развитой удельной поверхности пор к их удельному объему, который приводит к разнообразному искажению «профиля» проницаемости G(U). Используя полученные значения растворимости ПЛС-образцов стали 316L и возможные значения пористости (до 10 %), можно провести расчеты кривых проницаемости для определенного диапазона параметров (см. рис. 23) и предсказать возможный вид зависимости эффективного коэффициента диффузии от температуры для образца с пористостью 10 %.

Необходимо отметить, что рассмотренные математические модели проницаемости применимы в приближении однородной сплошной среды, где «ловушки» и поры равномерно «размазаны» формально по всему объему материала. Но, судя по изображениям структуры ПЛС-образцов, размеры крупных пор (или системы сообщающихся между собой пор) могут иметь макроскопические масштабы и превышать размеры расчетной сетки, что ставит в этих случаях под сомнение приемлемость использования рассмотренных выше математических моделей для расчета реальных параметров водородопроницаемости. Очевидно, что для решения этой проблемы необходимо проведение серии экспериментов на ПЛС-образцах с различной пористостью (по параметрам  $\mu$  и  $\eta$ ), которые позволят определить границы применимости математических моделей проницаемости и найти новые технологические подходы для качественного изменения свойств материала (снижение эффективной диффузии, увеличение времени проницаемости и т.п.). Использование ПЛС-материала со специально улучшенными характеристиками, например, при взаимодействии с тритием даст возможность продлить ресурс отдельных узлов в определенных устройствах термоядерного синтеза, не говоря уже о других возможных областях применения.



Рис. 23. Вид «профиля» проницаемости для различных параметров модели (слева и в центре) и возможные изменения зависимости эффективного коэффициента диффузии водорода в ПЛС-образцах стали 316L при увеличении пористости до 10 % (справа)

# Заключение

В ходе определения параметров водородопроницаемости ПЛС-образцов стали 316L с пористостью менее 1 % было выявлено, что вид кривых проницаемости с точностью до погрешности измерений соответствует классической проницаемости, описываемой уравнением Фика, а зависимость коэффициента диффузии водорода от температуры хорошо описывается законом Аррениуса в диапазоне от 300 °C до 700 °C. При этом значения коэффициента проницаемости и константы растворимости также удовлетворительно описываются аррениусовскими зависимостями, но имеют плавный перегиб в области 450 °C. Полученные значения параметров водородопроницаемости ПЛС-образцов имеют значения одного порядка с данными, полученными на образцах стали 316L из традиционных материалов.

Анализ экспериментов показал, что при выборе оптимальной постановки опыта с учетом диапазона давлений/температур и характеристик ПЛС-образцов следует учитывать преимущества и недостатки известных методик измерений параметров водородопроницаемости на плоских металлических мембранах, а также возможное влияние геометрии контакта образца со стенками экспериментальной ячейки из-за появления «побочных» потоков от стенок ячейки. С использованием классических моделей проницаемости водорода через металлы на основе уравнения Фика показано возможное влияние «ловушек» водорода в дефектах структуры материала в виде пор в ПЛС-образцах на динамику проницаемости водорода через мембрану.

Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики (проект 8 «Физика изотопов водорода»).

### Списое литературы

1. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008. С. 143.

2. Габис И. Е. Метод концентрационных импульсов для исследования транспорта водорода в твердых телах. // ЖТФ. 1999, Т.69, № 1. С. 99–103.

3. Попов В. В. Параметрическая идентификация распределенных моделей водородопроницаемости. Диссертация на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск: ПГУ, 2004.

4. Лившиц А. И. Взаимодействие перегородок с неравновесными газами в случае адсорбции с диссоциацией. // ЖТФ, 1976, т. 46, № 2, с. 328–338.

5. ОСТ 92-4949-84. Отраслевой стандарт. Металлы. Методы определения высокотемпературной водородопроницаемости. Москва. 1984. С.35.И.Е.

6. Бекман И. Н., Бессарабов Д. Г., Бунцева И. М. Математическое и программное обеспечение экспериментов по изучению нестационарной водородопроницаемости мембран, используемых в мембранных электролизерах и водородных топливных элементах // ISJAEE, № 21 (185), 2015.

7. Бойцов И.Е., Бучирин А.В., Максимкин И.П. и др. Взаимодействие водорода со сталью 316L, полученной методом послойного лазерного сплавления // Physics of Metals and Metallography, 2024, Vol. 125, № 5.

8. Культсаров Т. В., Кенжин Е. А., Тажибаева И. Л. и др. Исследование влияния реакторного излучения на процесс проникновения изотопов водорода сквозь нержавеющую сталь SS316IG. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез, 2008, № 2, с. 36–40.

9. F. Reiter et al. Interaction of Hydrogen Isotopes with Stainless Steel 316L. // Fusion Technology, 1985, vol. 8, p. 2344.

10. Грязнов М. Ю., Шотин С. В., Чувильдеев В. Н. и др. Повышение механических характеристик нержавеющей стали 316L методом ПЛС и исследование влияния пористости на них // Проблемы прочности и пластичности. 2023, т. 85, № 3. С. 375–389. УДК 546.11

# Термическая деградация каталитического палладиевого покрытия мембран из ОЦК сплава ванадия

# С. Р. Кузенов, В. Н. Алимов, А. О. Буснюк, А. И. Лившиц, Е. Ю. Передистов

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, 22/1 пр. Большевиков, Санкт-Петербург, 193232, Россия.

#### <u>skuzenov@ya.ru</u>.

Мембраны из ванадиевых сплавов являются многообещающей альтернативой коммерчески доступным мембранам из палладиевых сплавов для получения сверхчистого водорода. Для использования мембран из ванадиевых сплавов требуется покрыть обе стороны мембраны тонким слоем защитно-каталитического покрытия из палладия, которое обеспечивает катализ диссоциативно-ассоциативных процессов при абсорбции и десорбции молекул водорода и защищает мембрану от коррозии в химически активных средах. Проблемой практического использования таких мембран является их ограниченная термостабильность из-за процессов взаимной диффузии между материалом покрытия и мембраны, ведущая к радикальному снижению проникающего потока водорода. В работе исследуется термостабильность мембран из ОЦК сплава ванадия с палладиевым покрытием толщиной 1,5 мкм при длительном (до 18000 часов) термическом воздействии на мембраны в диапазоне температур 300-400 °C и определяется скорость снижения проникающего потока водорода через мембраны в указанном диапазоне температур. По результатам исследования была определена оптимальная температура, при которой срок службы мембран в дальнейшем будет удовлетворять требованиям их практического применения.

# 1. Введение

Чистый водород рассматривается как перспективный энергоноситель для энергетической и транспортной отраслей экономики на фоне глобального стремления к декарбонизации [1].

В промышленности водород получают в основном из продуктов парового риформинга природного газа с помощью короткоцикловой абсорбции (КЦА) [2], и благодаря данной технологии удается получить водород чистотой до 99,9999 %. Однако, как правило, степень чистоты выделяемого водорода на установках КЦА обратно пропорциональна степени его извлечения из газовой смеси [3]. Кроме того, современные сорбенты, используемые на установках КЦА, как правило, имеют низкую селективность к таким газам как CO [3], содержание которого для твёрдополимерных водородных топливных элементов (PEMFC) не должно превышать 1 ppm CO [1].

На сегодняшний день для глубокой очистки  $H_2$  от примесей типа CO используются коммерчески доступные мембраны из сплавов палладия, однако высокая стоимость мембранного материала сильно тормозит применение этих мембранных технологий. Альтернативой палладиевым мембранам, могут быть мембраны из металлов 5-ой группы (ванадий, ниобий и тантал), в которых скорость транскристаллического переноса водорода, почти на два порядка выше, чем в палладии [4], и, следовательно, на базе этих металлов могут быть созданы чрезвычайно производительные мембраны. Для использования мембран из металлов 5 группы, необходимо покрыть обе ее поверхности тонким слоем палладия, который, во-первых, обеспечивает катализ диссоциативно-ассоциативных процессов при абсорбции-десорбции молекул  $H_2$ , вовторых, защищает мембрану от коррозии в химически активных газовых смесях, и при этом не снижает заметно перенос водорода. Поток водорода через такую ванадиевую мембрану оказался более чем на порядок выше, чем через палладиевую мембрану аналогичной толщины [5].

Препятствием на пути использования мембран с Pd покрытием является термическая деградация палладиевого покрытия, ведущая к необратимому снижению проникающего потока H<sub>2</sub> через мембрану. Одной из причин термической деградации палладиевого покрытия является деструктивное изменение его морфологии: покрытие становится пористым, и в местах деструкции обнажается подложка мембраны – металл 5 группы [6,7].

Другой основной причиной термической деградации каталитического Pd покрытия называют интердиффузию между металлами покрытия и подложки, происходящую по вакансионному механизму, ведущую к образованию интерметаллидных фаз [8,9].

Экспериментальное подтверждение образования интерметаллидных фаз типа  $Pd_3V$  и  $Pd_2V$  приводится в работах [9,10] и эти фазы образуются уже при T = 480 °C.

Анализируя экспериментальные данные работ [9,11], предварительно можно заключить, что легирующие элементы в ОЦК сплавах металла 5 группы принципиально не влияют на процессы интердиффузии между материалом подложки и материалом покрытия: при практически одинаковых условиях за времена одного масштаба образуются интерметаллиды как в случае подложки из чистого металла 5 группы, так и в случае подложки из ОЦК сплава металла 5 группы.

Одной из идей повышения термостабильности палладиевого покрытия является создание барьерного слоя между покрытием и подложкой, который, во-первых, должен предотвращать процесс взаимной диффузии материалов покрытия и подложки, во-вторых, не влиять заметно на перенос водорода через мембрану. В работе Эдланда и Маккарти [8] в качестве промежуточного слоя предлагается использовать пористую керамику из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в работе Нозаки, Хатано и др. предлагается использовать HfN в качестве промежуточного

слоя между Pd и подложкой из металла 5 группы [12]. В работе [13] в качестве барьерного слоя предлагается использовать карбид молибдена. Однако, использование промежуточных слоев толщиной даже в несколько нанометров существенно снижает проникающий поток водорода через мембрану [13-15]. Другим возможным решением проблемы ограниченной термостабильности защитно-каталитического покрытия является снижение рабочей температуры композитных мембран до 300–400 °C.

# 2. Теоретическое описание переноса водорода через трехслойные мембраны

Рассмотрим перенос водорода через мембрану из ОЦК-сплава V- $\kappa Me$  ( $\kappa$  – содержание легирующего в сплаве, ат.%) толщиной  $L_{V-kMe}$ , покрытую с обеих сторон слоями Pd покрытия одинаковой толщины  $L_{Pd}$ . Молекулы H<sub>2</sub> диссоциативно абсорбируются в палладий с вероятностью  $\alpha$  за одно столкновение. Предположим. что эта вероятность одинакова, что на входной, что на выходной сторонах мембраны. В этом случае связь стационарного потока H<sub>2</sub>, проходящего через мембрану, с давлениями на входной  $P_{in}$  и выходной  $P_{out}$  сторонах мембраны может быть представлена в виде [16,17]

$$\sqrt{P_{\rm in} - \frac{j}{Z_{\rm H2} \cdot \alpha}} - \sqrt{P_{\rm out} - \frac{j}{Z_{\rm H2} \cdot \alpha}} - 2 \cdot \left(\frac{2L_{\rm Pd}}{K_{\rm Pd} \cdot D_{\rm Pd}} + \frac{L_{\rm V-\kappa Me}}{K_{\rm V-\kappa Me} \cdot D_{\rm V-\kappa Me}}\right) = 0, \tag{1}$$

где  $K_{Pd}$ ,  $K_{V-\kappa Me}$  – константы растворимости водорода,  $D_{Pd}$ ,  $D_{V-\kappa Me}$  – коэффициенты диффузии абсорбированных атомов H,  $\kappa$  – количество легирующего элемента в ат.%. Были приняты следующие значения  $\alpha_{in} = \alpha_{out} = \alpha$ , поскольку, во-первых, согласно имеющемуся опыту именно эти значения соответствуют адекватному порядку величины для типичных коэффициентов прилипания молекул H<sub>2</sub> к поверхности Pd для водородной среды [18], во-вторых, обе стороны мембраны имеют одинаковое палладиевое покрытие.  $Z_{H2}$  – газокинетический коэффициент. Следует обратить внимание на то, что  $\alpha$ ,  $K_{Pd}$ ,  $K_{V-\kappa Me}$ ,  $D_{Pd}$  и  $D_{V-\kappa Me}$  являются функциями температуры, T.

Уравнение (1) справедливо, если концентрация растворенного водорода *С* находится в том диапазоне, где  $D_{V-\kappa Me}$  и  $K_{V-\kappa FMe}$  не зависят от *С* и концентрация *С* связана с давлением водорода с помощью закона Сивертса в условиях равновесия

$$C = K_{\text{V-KMe}} \cdot P^{0.5}.$$
 (2)

В случае, если проникающий поток определяется преимущественно диффузией через материал мембраны, поток может быть выражен из уравнения в явном виде (1). Принимая во внимание что  $\alpha$ ,  $K_{Pd}$ ,  $K_{V-kMq}$ ,  $D_{Pd}$  и  $D_{V-kMq}$  являются функциями температуры, температуры, T, случай ограничения потока объемной диффузией может быть представлен неравенством

$$\sqrt{P_{\text{in}}} \cdot \alpha(T) \cdot Z_{H2} \cdot \left[ \frac{2L_{\text{Pd}}}{K_{\text{Pd}}(T) \cdot D_{\text{Pd}}(T)} + \frac{L_{\text{V}-\kappa\text{Me}}}{K_{\text{V}-\kappa\text{Me}}(\kappa,T) \cdot D_{\text{V}-\kappa\text{Me}}(\kappa,T)} \right] \gg 1, \quad (3)$$

Если неравенство (3) удовлетворено, проникающий поток может быть представлен упрощенно в явном виде

$$j \approx 0.5 \left( \sqrt{P_{\text{in}}} - \sqrt{P_{\text{out}}} \right) \cdot \left[ \frac{2L_{\text{Pd}}}{K_{\text{Pd}}(T) \cdot D_{\text{Pd}}(T)} + \frac{L_{\text{V}-\kappa\text{Fe}}}{K_{\text{V}-\kappa\text{Fe}}(\kappa,T) \cdot D_{\text{V}-\kappa\text{Fe}}(\kappa,T)} \right]^{-1}$$
(4)

В противоположном случае неравенства (3)

$$\sqrt{P_{\rm in}} \cdot \alpha(T) \cdot Z_{H2} \cdot \left[ \frac{2L_{\rm Pd}}{K_{\rm Pd}(T) \cdot D_{\rm Pd}(T)} + \frac{L_{\rm V-\kappa Me}}{K_{\rm V-\kappa Me}(\kappa, T) \cdot D_{\rm V-\kappa Me}(\kappa, T)} \right] \ll 1, \quad (5)$$

Поток определяется преимущественно диссоциативно-ассоциативными процессами на поверхности каталитического покрытия, и согласно (1) плотность проникающего потока может быть выражена [16,17]

$$j \approx 0.5 \cdot \alpha(T) \cdot Z_{\text{H2}} \cdot (P_{\text{in}} - P_{\text{out}}).$$
 (6)

В работе [18] была определена граница между ограничением потока процессами на поверхности и ограничением потока стадией диффузии через материал мембраны (включая материал покрытий). В результате в работе [18] было найдено: при давлениях  $H_2 \approx 0.1$  МПа диссоциативно-ассоциативные процессы на поверхности не лимитируют поток  $H_2$  через Pd-Nb-Pd мембрану при температуре  $T \ge 400^{\circ}$ C Однако, имея в виду сильную температурную зависимость  $\alpha(T)$  при снижении температуры до  $T = 300^{\circ}$ C, при том же давлении  $H_2 \approx 0.1$  МПа стадия процессов на поверхности будет в большей степени определять поток, нежели стадия диффузии водорода в материале мембраны.

Другим случаем является использование мембраны для извлечения  $H_2$  из смеси присутствовать химически активных газы (например, CO), может также радикально снизить значение  $\alpha$  даже при температуре  $T = 400^{\circ}$ C [19].

# 3. Эксперимент по изучению термостабильности защитно-каталитического палладиевого покрытия

Согласно приведенным выше литературными источникам, термостабильность каталитического палладиевого покрытия на подложках-мембранах из металлов 5 группы исследовалась при температурах T > 400 °C. Столь высокие температуры за недопустимо малое время для эксплуатации мембран приводят к многократному снижению проникающего потока через мембраны. Поскольку в литературе практически отсутствуют данные по изучению термостабильности в температурном диапазоне при температурах  $T \le 400$  °C, был интерес исследовать термостабильность палладиевого покрытия мембран

168

из ОЦК сплавов ванадия при температурах 300 °C, 350 °C и 400 °C и периодически измерять проникающий поток  $H_2$  в процессе выдержки мембран при этих температурах. Нижняя температура выбрана 300 °C, поскольку, как уже было сказано в п. 4.1.2 при более низких температурах кинетика процессов абсорбции-десорбции сильно замедлена и поток через мембрану из сплава будет описываться уравнением (6). Проникающий поток измерялся при давлениях на входной и выходной стороне мембран, близким к давлениям, при которых работают палладиевые мембраны. В промежутках между измерениями мембраны выдерживаются в среде инертного газа, который мало влияет на каталитическую активность палладия [20].

#### 3.1. Образцы

Исследования проводились с тремя идентичными образцами, выполненными в виде безопорных трубчатых мембран из ОЦК сплава V-9.0ar.%Pd, оканчивающимися конструкционными переходами в виде трубок, выполненными из нержавеющей стали.

Все образцы были изготовлены ООО «МЕВОДЭНА» на основе бесшовных трубок длиной 91 мм, диаметром 0.6 см и толщиной стенки 131 мкм, на наружную и внутренюю стороны трубчатых мембранных образцов химически осаждался слой Pd толщиной 1.4 мкм. Для создания сплавов использовались ванадий чистотой 99.96 вес.% и палладий чистотой 99.9 вес.%. Процедура нанесения покрытия подробно описана в 3-й главе. Мембрана с помощью аргонно-дуговой сварки вваривалась в специальную мембранную камеру, камера с мембраной была помещена в термостат с регулируемой температурой. Температура нагреваемой камеры измеряется хромель-алюмелевой термопарой и автоматически поддерживается в пределах  $\pm 5$  °C от установленного значения.

На рис. 1, а представлена фотография трубчатых мембран до эксперимента по термостабильности: мембрана с названием V-Pd-tubeCh02\_1 сокращенно обозначалась «мембрана № 1», соответственно V-Pd-tubeCh02\_2 «мембрана № 2», на рис. 1, б представлена фотография химически осажденного палладиевого покрытия, полученная с помощью электронной микроскопии.



Рис. 1. а) фотографии трубчатых мембран, б) химически осажденного покрытия

### 4. Результаты эксперимента

# 4.1. Поток H<sub>2</sub> через мембрану Pd-(V-9.0am.%Pd)-Pd в течение эксперимента по термостабильности каталитического покрытия

Эксперимент по исследованию термостабильности палладиевого покрытия на мембранах из указанных сплавов проводился путем длительной выдержки мембран при фиксированных температурах (300, 350 и 400 °C) в атмосфере инертного газа (азот). Периодически (через каждые 24–48 часов) проводилась процедура определения плотности проникающего потока водорода через исследуемые мембраны: на выходной стороне мембран поддерживалось постоянное давление  $P_{out} = 0,1$  МПа, на входную сторону мембраны поступал H<sub>2</sub> под давлением P<sub>in</sub>, которое постепенно повышалось до 0,7 МПа. Далее фиксировалось значение проникающего потока при  $P_{in} = 0,6$  Мпа и  $P_{out} = 0,1$  МПа. Перед каждой процедурой определения проникающего потока покрытие мембраны активировалось кратковременным напуском O<sub>2</sub> на входную и выходную стороны мембран при давлении несколько Торр в течении нескольких минут. Роль процедуры активации покрытия кислородом более подробно описана в работе [18].

На рис. 2. представлены значения  $j_p$  при  $P_{in} = 0,6$  МПа и  $P_{out} = 0,1$  МПа через мембраны № 1 и № 2 в зависимости от времени выдержки мембран. Наглядна сильная температурная зависимость скорости снижения проникающего потока через исследуемые мембраны из ОЦК-сплава V-9.0aт.%Pd.

На рис. 3. представлены зависимости  $j_p$  от  $\left(P_{\text{in}}^{0,5} - P_{\text{out}}^{0,5}\right)$  для мембраны № 2 при  $P_{out} = 0.1$  МПа в различные моменты времени выдержки мембраны: 5, 170, 650 и 1300 часов. Экспериментальные изотермы, представленные на рисунке 3. в координатах  $\left(P_{\text{in}}^{0,5} - P_{\text{out}}^{0,5}\right)$  при временах выдержки 5, 170 и 650 часов удовлетворительно аппроксимируются уравнением (4). На рис. 4 представлены экспериментальные изотермы в тех же координатах  $\left(P_{\text{in}}^{0,5} - P_{\text{out}}^{0,5}\right)$ , но уже при временах выдержки 1300, 1700 и 2300 часов. На рисунке 4. зависимости  $j_p$  от  $\left(P_{\text{in}}^{0,5} - P_{\text{out}}^{0,5}\right)$  несколько хуже аппроксимируются уравнением (4) по сравнению со случаем, представленным на рис. 2, в то же время они гораздо хуже аппроксимируются выражением (6).



Рис. 2. Плотность проникающего потока H<sub>2</sub> через мембраны № 1 и № 2 в течении времени выдержки мембран при *T*=350 °С и 400 °С



Рис. 3. Значения плотности проникающего потока  $H_2$  через мембрану Pd-(V-9.0ar.%Pd)-Pd построенные в координатах  $\left(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}\right)$  при  $P_{out} = \text{const} = 0.1$  МПа и температуре  $T=400^{\circ}$ С, при временах выдержки мембраны 5, 170, 650 и 1300 часов

Особенность поведения изотерм  $j_p$  в координатах  $\left(\sqrt{P_{\text{in}}} - \sqrt{P_{\text{out}}}\right)$  на рис. 3 и 4. косвенно указывает на то, что проникающий поток водорода через мембраны из исследуемых ОЦК сплавов V все время определяется стадией переноса растворенного водорода в материале мембраны (т. е. константой скорости проницаемости  $K_{\text{V-кMe}}$ .), в то время как диссоциативные/ассоциативные процессы на поверхности палладиевого покрытия в диапазоне давлений 0,1–0,7 МПа играют меньшую роль.



Рис. 4. Значения плотности проникающего потока  $H_2$  через мембрану Pd-(V-9.0 ar.%Pd)-Pd построенные в координатах ( $\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}$ ) при  $P_{out} = \text{const} = 0.1$  МПа и температуре  $T = 400^{\circ}$ С. Времена выдержки мембраны 1300, 1700 и 2300 часов

Данные на рисунках 3 и 4 косвенно указывают на то, что поток H<sub>2</sub> падает в течении эксперимента преимущественно из-за снижения скорости транскристаллического переноса водорода в материале мембраны из-за образования малопроницаемого сплава Pd-V. Согласно литературным данным [21], скорость транскристаллического переноса водорода в ГЦК решетке неупорядоченных растворов Pd-V и существенно ниже по сравнению с таковым в чистом Pd.

# 4.2. Состояние каталитического покрытия мембраны после 2300 часов выдержки при T = 400 °C

Естественным представляется изучение морфологии покрытия мембранных образцов после эксперимента, особенно для мембраны № 2, проникающий поток  $H_2$  через которую снизился более чем на порядок. На рис. 5 представлено изображение покрытия мембраны № 2 после эксперимента, полученное с помощью РЭМ при различных увеличениях.

Для определения элементного состава покрытия с изменившейся морфологией проводился энергодисперсионный анализ. Электронный пучок сканирующего электронного микроскопа локально фокусировался на участках покрытия, как подвергшихся наибольшим изменениям (поры), так и сохранившим свою целостность.

№ рису- нок 5.5	Энергия электронов	Спектр, ат%	0	V	Pd	Итог
5 a)	10 кЭв	Спектр 1	4.27	0.59	95.14	100.00
5 õ)		Спектр 1	13.83	0.83	85.34	100.00
	20	Спектр 2	14.33	20.01	65.66	100.00
	20 K <i>3</i> B	Спектр 3	11.04	6.97	81.99	100.00
		Спектр 4	1.45	0.47	98.08	100.00

Таблица 1

В таблице 1 представлен элементный состав с различных мест покрытия (на рис.5.б и г промаркированы исследуемые участки покрытия). Как можно заметить, кроме V имеется кислород, который мог попасть как при много-кратных воздействиях  $O_2$  при выполнении процедуры активации покрытия и обнажившийся в местах деструкции покрытия ванадий окислился.



Рис. 5. Фотографии палладиевого покрытия толщиной 1.4 мкм, нанесенного на мембраны из сплава V-9.0at.%Pd, после выдержки при *T* = 400°С в течении 2300 часов

В табл. 1 представлен элементный состав с различных мест покрытия (на рис. 5.6 и г промаркированы исследуемые участки покрытия). Как можно заметить, кроме V имеется кислород, который мог попасть как при много-кратных воздействиях  $O_2$  при выполнении процедуры активации покрытия и обнажившийся в местах деструкции покрытия ванадий окислился.

Интегрально элементный состав покрытия был исследован с помощью Оже электронной спектроскопии, и на рисунке 6 представлено распределение элементов по толщине покрытия мембраны  $\mathbb{N}$  2 до и после выдержки в течении 2300 часов при T = 400 °C. После эксперимента наблюдается увеличение содержания V в Pd и распределение V в покрытии имеет неравномерное распределение: у поверхности концентрация ванадия достигает 40 %, в то время как на глубине  $\approx 1.0$  мкм наблюдается минимальное содержание ванадия. Содержание V коррелирует с содержанием кислорода по толщине покрытия, на поверхности содержится почти 40ат.% кислорода, т.е. возможно на поверхности и в приповерхностных областях покрытия присутствует оксид V.

Результаты послойного Оже-анализа, представленные на рис. 6, свидетельствуют о не характерном распределении материала подложки в покрытии, которое не описывается классическим распределением диффузанта в среде в случае нестационарных процессов [22]. Кроме того, экспериментально подобное распределение также ранее не наблюдалась [8, 9, 11].



Рис. 6. Профили распределения элементов в Pd покрытии толщиной 1.4 мкм, нанесенном на V-9ат.% Pd до и после выдержки при T = 400 °C в течении 2300 часов

Присутствие кислорода в палладиевом покрытии наблюдалось также в работе [23], где проводился эксперимент по термостабильности палладиевого покрытия на мембранах из металлов 5 группы при T = 500 °C. Однако, в отличии от условий нашего эксперимента, авторы работы [23] не проводили процедур целенаправленного воздействия O<sub>2</sub> на покрытие, и наличие кислорода объяснялось его присутствием в виде примеси в составе нейтральных газов.

Данные по элементному составу измененного покрытия, полученные с помощью Оже электронной спектроскопии и энергодисперсионного анализа, достаточно проблематично интерпретировать из-за неоднородности и пористости покрытия. Пожалуй, единственным косвенным доказательством лимитирования проникающего потока именно стадией транскристаллического переноса, а не стадией процессов на поверхности, является вид изотерм  $j_p$  в координатах ( $\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}$ ).

После извлечения мембраны № 2 для анализа элементного состава покрытия, испытания с мембраной № 2 больше не проводились, и она была заменена аналогичной мембраной № 3 (толщина стенки мембраны, толщина покрытия и элементный состав материала мембраны № 3 абсолютно аналогичен мембранам № 1 и № 2). Целью эксперимента с мембраной № 3 было также наблюдение за скоростью снижения проникающего потока в течении времени выдержки мембраны при температуре  $T = 300^{\circ}$ С.

#### 4.3. Состояние покрытия мембраны после выдержке при T = 350 °C

С помощью электронной микроскопии были получены РЭМ фотографии палладиевого покрытия мембраны  $\mathbb{N}$  1, представленные на рисунке 7. Как и в случае мембраны  $\mathbb{N}$  2, покрытие мембраны  $\mathbb{N}$  1 за тот же период времени выдержки при  $T = 350^{\circ}$ С имеет меньшие изменения морфологии, хотя при больших увеличениях (справа на рис. 7) наблюдается образование дефектов покрытия в виде пор, размер которых много меньше размеров пор, представленных на рис. 5.



Рис. 7. РЭМ микрофотографии палладиевого покрытия толщиной 1.4 мкм, нанесенного на мембрану из сплава V-9.0ar.%Pd, после выдержки при *T*= 350 °C в течении 2300 часов

# 4.4.Результаты долговременных испытаний каталитического Pd покрытия, нанесенного на мембраны из ОЦК-сплава V-9.0am.%Pd

На рисунке 8. представлено сравнение изменения во времени  $j_p$  для мембран №1, №2 и №3 при температурах выдержки  $T=350^{\circ}$ С и  $T=400^{\circ}$ С и  $T=300^{\circ}$ С. Очевидным экспериментальным фактом является сохранение высоких значений потоков H<sub>2</sub> через исследуемые мембраны даже после 16000-18000 часов выдержки в инертном газе при  $T=350^{\circ}$ С и особенно при  $T=300^{\circ}$ С, которые заметно превышают поток H<sub>2</sub> через палладиевую мембрану аналогичной толщины при тех же давлениях на входной и выходной сторонах мембраны и одинаковой температуре [24].

Представленные на рисунке 8 скорости снижения проникающих потоков  $H_2$  имеют большое практическое значение, поскольку они позволяют оценить масштаб времени эксплуатации мембран из ОЦК сплавов V, покрытых Pd в диапазоне температур 300–400 °C, в условиях, близких к эксплуатации коммерчески доступных мембраны из палладия и его сплавов.

Представленные на рисунках 4 и 8 данные демонстрируют сильную зависимость скорости снижения проникающего потока H<sub>2</sub> от температуры, сравнимую с температурной зависимостью диффузии ванадия в палладий [25]. В работе [9] проводился эксперимент с очень близкими характеристиками как материала подложки мембраны и толщины палладиевого покрытия, так и условиями проведения эксперимента.

Для моделирования процесса переноса через многослойную мембрану при термическом воздействии во времени, мы учитывали, как процессы диффузии V в Pd, так и процессы термической коалесценции каталитического покрытия. Исходя из результатов нашего эксперимента и данных работы [9], установлено, что после 500 часов выдержки при T=400°C содержание палладия на поверхности покрытия уменьшается до 70-80% вместо первоначальных 100% и оставшуюся часть покрытия занимает оксид ванадия.



Рис. 8. Зависимость *j<sub>p</sub>* для мембран № 1, № 2 и № 3 от времени выдержки. Для мембран № 1 и № 3 областями в виде серых прямоугольников на общем временном графике указаны периоды выдержки без активации покрытия в О<sub>2</sub>

Таким образом, можно в первом приближении предположить, что изначальная площадь палладия уменьшается как минимум на 20-30%.

Зависимости  $j_p$  от ( $\sqrt{P_{\text{In}}} - \sqrt{P_{\text{out}}}$ ) в различные моменты времени на рисунках 3 и 4 аппроксимируются уравнением (4), это косвенно указывает на лимитирование переноса водорода стадией диффузии в материале мембраны. Таким образом, можно предположить, уменьшение потока H<sub>2</sub> через мембрану из металла 5 группы, покрытую палладиевыми слоями обусловлено в основном снижением транскристаллического переноса водорода в материале покрытия с ростом концентрации в нем атомов металла-подложки, поскольку даже в слаболегированных твердых растворах Pd-V скорость переноса водорода заметно ниже, чем в чистом Pd [21,26].

Согласно данным работы [9], содержание Pd на поверхности покрытия после 500 часов выдержки снизилось на 20–30 %, а согласно нашему экспе-

рименту по термостабильности, после 2300 часов содержание Pd снизилось почти в 4 раза от своего первоначального содержания. Таким образом, делая лишь приближенные оценки можно допустить, что вероятность диссоциативной абсорбции  $H_2 \alpha$  за 500 часов уменьшилась на  $\approx 30$  %, а после 2300 часов уменьшилась почти в 4 раза.

На рисунке 9 на правой оси представлены значения  $\alpha$  для диссоциативной абсорбции H<sub>2</sub> палладиевого покрытия мембраны № 2 в зависимости от времени выдержки. Что касается стадии переноса через материал покрытия с переменным во времени элементным составом, то используя (1) для описания стационарного потока  $j_p$ , (в котором содержатся как параметры, отвечающие за диффузию H в металле, так и  $\alpha$ ), была предпринята попытка описать вид изотерм  $j_p$  ( $\sqrt{P_{\text{in}}} - \sqrt{P_{\text{out}}}$ ) с помощью варьирования произведения  $K \cdot D$  – константы проницаемости для водорода в покрытии мембраны №2, элементный состав слоев изменяется со временем при температурном воздействии. На левой оси представлено отношение  $(K \cdot D)_{layer'}(K \cdot D)_{Pd}$  для слоев покрытия в зависимости от времени выдержки мембраны. Концентрация ванадия в палладии была выбрана в качестве усредненной по толщине всего покрытия (1.4 мкм).



Рис. 9. Изменение во времени (*K*·*D*)<sub>*layer*</sub>/(*K*·*D*)<sub>*Pd*</sub> для изменяющего свои физические свойства каталитического покрытия в следствии диффузии ванадия в Pd (для мембраны № 2).

На верхней оси представлены концентрации ванадия, при которых известны отношения констант проницаемости по водороду  $(K \cdot D)_{layer}/(K \cdot D)_{Pd}$  для неупорядоченных твердых растворов Pd-V к чистому Pd [21,26].

В работе [9] уже после выдержки при T = 400°C в течении 500 ч в палладиевом покрытии была обнаружена новая фаза Pd<sub>3</sub>V. Образование новой фазы Pd<sub>3</sub>V в покрытии, возможно, и приводит к более быстрому падению потока H<sub>2</sub> через мембрану и разрушению самого покрытия. Поэтому, можно полагать, что после 1000 часов выдержки при  $T = 400^{\circ}$ С происходят параллельно несколько процессов ведущих к снижению переноса водорода через слои покрытия, и согласно представленным данным на рис. 10 определяющим процессом является взаимная диффузия материалов покрытия и подложки.

Как уже было ранее сказано, к сожалению, в литературе отсутствуют информация о растворимости и диффузии водорода в фазах  $Pd_3V$  и  $Pd_2V$ , которые могут образовываться в следствии диффузии атомов ванадия в образующиеся вакансии палладия. Также отсутствует информация о растворимости и диффузии водорода в сильнолегированных ГЦК сплавах замещения Pd-V, в которых содержание легирующего элемента более 10 ат.%.

Результаты на рис. 9 имеют место быть, поскольку они отображают как изменение диффузии водорода в палладиевом покрытии, так и снижение  $\alpha$  в следствии уменьшения площади палладия на поверхности покрытия из-за его деструкции. Поскольку, уже после 500 часов выдержки [9] при *T*=400°C покрытие становится пористым с выходом на поверхность ванадия и уменьшением содержания палладия на  $\approx 25\%$  от первоначального значения и можно предположить, что значение  $\alpha_1 \approx 0.75^* \alpha_0$ , где  $\alpha_0$ — первоначальное значение вероятности диссоциативной абсорбции молекул H<sub>2</sub> (~10<sup>-4</sup>). Третье значение вероятности диссоциативной абсорбции молекул H<sub>2</sub>  $\alpha_2 \approx 0.25^* \alpha_0$  и это значение приближенно равно концентрации палладия на поверхности покрытия, представленное на рисунке 6 справа (после 2300 часов выдержки). Т.е. за 2300 часов количество палладия на поверхности сократилось вчетверо и можно предположить, что и вероятность диссоциативной абсорбции молекул H<sub>2</sub> тоже уменьшилась вчетверо.

В конце концов, даже если вероятность диссоциативной абсорбции H<sub>2</sub> на деградировавшем покрытии снижается на порядок, это не играет столь критичной роли, для данного сплава которого справедливо неравенство  $(K \cdot D)_{V-9Pd} \ll (K \cdot D)_{V}$  [27] при  $T = 400^{\circ}$ С и данное неравенство справедливо для  $(K \cdot D)_{V-9Pd} \ll (K \cdot D)_{Nb}$  если сравнивать с переносом водорода через мембрану из чистого металла Nb [18]. Кроме того, вид изотерм проникающего потока H<sub>2</sub>  $j_p \sim (\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$  аппроксимируется (4) даже для изменившегося покрытия, что также свидетельствует о снижении скорости переноса водорода в новообразованном сплаве Pd-V как первоочередной причине снижения  $j_p$  Снижение потока почти на 2 порядка способен обеспечить образовавшийся интерметаллид, в котором резко снижена скорость транскристаллического переноса водорода. В этом смысле, выражение в скобках в уравнении (1) превращается в сумму:

$$\sum_{i} \frac{L_{i}}{K_{i} \cdot D_{i}} = \left(\frac{L_{Pd}}{K_{Pd} \cdot D_{Pd}}\right)_{in} + \left(\frac{L_{i}}{K_{i} \cdot D_{i}}\right)_{in} + \frac{L_{V-\kappa Me}}{K_{V-\kappa Me} \cdot D_{V-\kappa Me}} + \left(\frac{L_{i}}{K_{i} \cdot D_{i}}\right)_{out} + \left(\frac{L_{Pd}}{K_{Pd} \cdot D_{Pd}}\right)_{in},$$
(7)

где  $K_t$ ,  $D_t$  и  $L_i$  – неизвестные значения константы растворимости, коэффициентов диффузии водорода в образовавшемся интерметаллиде с толщиной слоя  $L_i$  при T = 400°C,  $K_t$  и  $D_t$  являются функциями от температуры. Толщину слоя интерметаллида можно приближенно оценить с помощью распределения концентрации ванадия по толщине палладиевого покрытия и фазовой диаграммы системы Pd-V [28]. Поскольку ванадий неоднородно распределен по толщине палладиевого покрытия, в (7) слагаемые для транскристаллического переноса водорода  $\left(\frac{L_i}{\kappa_i \cdot D_i}\right)_{in}$  и  $\left(\frac{L_i}{\kappa_i \cdot D_i}\right)_{out}$  можно также представить в виде суммы

$$\sum_{i} \frac{L_{in}}{K_{in} \cdot D_{in}} = \frac{L_{i1}}{K_{i1} \cdot D_{i1}} + \frac{L_{i2}}{K_{i2} \cdot D_{i2}} + \cdots,$$
(8)

где  $K_{t1}$ ,  $D_{t1}$  и  $L_{t1}$  – неизвестные значения константы растворимости и коэффициентов диффузии водорода в сплаве Pd-V, а также толщины его слоя. Как уже было ранее сказано, для представленного расчета переноса H в слое нового сплава на графике 11, было сделано упрощение, и толщина слоя нового сплава практически соответствовала толщине слоя покрытия, а концентрация ванадия в новом сплаве была усреднена по всей толщине слоя, что является довольно грубым допущением. Более точное моделирование путем интегрирования по толщине покрытия используя зависимость распределения концентрации ванадия по толщине достаточно осложнено, во-первых, неоднородным состоянием морфологии покрытия, во-вторых, присутствием в достаточно большом количестве O<sub>2</sub> в толще покрытия.

### Выводы

Экспериментально установлено, что процесс термической деградации защитно-каталитического палладиевого покрытия является достаточно сложным комбинированным процессом, имеющим сильную температурную зависимость. В данном процессе протекают как взаимная объемная диффузия материала подложки и материала покрытия, которая имеет также сильную температурную зависимость, так и термическая коалесценция материала покрытия с обнажением материла подложки.

Сильная температурная зависимость скорости снижения проникающего потока через исследуемые мембраны, а также вид изотерм плотности проникающего потока H<sub>2</sub>,  $j_p$ , в координатах  $\left(\sqrt{P_{\text{in}}} - \sqrt{P_{\text{out}}}\right)$  позволяют говорить о том, процесс взаимной диффузии материалов покрытия и подложки в объемы зерен определяет скорость снижения проникающего потока H<sub>2</sub> через мембраны на основе ванадия с палладиевым покрытием микронной толщины.

Был обнаружен факт не характерного для процесса взаимной диффузии распределения ванадия в палладии.

Экспериментально определен температурный диапазон эксплуатации ванадиевых мембран с палладиевым покрытием, позволяющий им сохранить значения проникающего потока H<sub>2</sub> существенно выше по сравнению с палладиевой мембраной аналогичной толщины в течении 18000 часов эксплуатации.

#### Список литературы

1. Matsuda Y., Shimizu T. and Hashimasa Y. Effect of Carbon Monoxide on Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance with a Hydrogen Circulation System // J. Electrochem. – 2020. – V.167.

2. Sircar S. and Golden T. C. Purification of hydrogen by pressure swing adsorption // Separation Science and Technology. – 2000. – V.35. – P. 667 – 687.

3. Rahimpour M.R., Ghaemi M., Jokar S.M., Dehghani O., Jafari M., Amiri S., Raeissi S. The enhancement of hydrogen recovery in PSA unit of domestic petrochemical plant // Chemical Engineering Journal. – 2013. – V. 226. – P.444–459.

4. Fromm E., Gebhardt E. (Eds.) Gase und Kohlenstoff in Metallen / Fromm E., Gebhardt E. – Berlin.: Springer. – 1976. – V. 74. – P.747.

5. Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Livshits A. I. Pd-V-Pd composite membranes: Hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability // J. Memb. Sci. – 2014. – V.457. – P.103–112.

6. Буснюк А.О., Ноткин М.Е., Григориади И.П., Алимов В.Н., Лившиц А.И. Термическая деградация палладиевого покрытия водородопроницаемых мембран из ниобия // ЖТФ. – 2010. - №80(1). – С. 117-124.

7. Peachey N. M., Snow R. C., Dye R. C. // J. Membr. Sci. 1996. V.111. P. 123–133.

8. Edlund D. J., McCarthy J. The relationship between intermetallic diffusion and flux decline in composite-metal membranes: implications for achieving long membrane lifetime // J. Membr. Sci. – 1995. – V.107. – P. 147–153.

9. Huang F., Li X., Shan X., Guo J., Gallucci F. Annaland M., Liu D. Hydrogen transport through the V-Cr-Al alloys: Hydrogen solution, permeation and thermal-stability // Separation and Purification Technology.2020.V. 240. P. 116654.

10. Hatano Y., Ishiyama K., Homma H., Watanabe K. Improvement in high temperature stability of Pd coating on Nb by Nb2C intermediate layer // Int. J. Hydrogen Energy. -2007. -V.32. -P.615 - 619.

11. Park Y., Kwak Y., Yu S., Badakhsh A., Lee Y., Jeong H., Kim Y., Sohn H., Nam W. S, Yoon C.W., Han J., Jo Y.S. Degradation mechanism of a Pd/Ta composite membrane: Catalytic surface fouling with inter-diffusion // J. Alloys Compd. -2021. - V.854. - P. 157196.

12. Nozaki T., Hatano Y., Yamakawa E., Hachikawa A., Ichinose. K. Improvement of high temperature stability of Pd coating on Ta by HfN intermediate layer. // Int. J. Hydrogen Energy. -2010. - V. 35. - P.12454 - 12460

13. Fuerst T., Zhang Z., Hentges A. et al. Fabrication and operational considerations of hydrogen permeable Mo2C/V metal membranes and improvement with application of Pd // J. Membr. Sci. 2018. V.549. P. 559-566.

14. Fluri A., Pergolesi D., Wokaun A., Lippert T. Stress generation and evolution in oxide heteroepitaxy // Phys. Rev. – 2018. – V.97. – 125412-20.

15. Hovsepian P. E., Sugumaran, A., Purandare A. Y., D., Loch A. L., Ehiasarian A. P. Effect of the degree of high power impulse magnetron sputtering utilisation on the structure and properties of TiN films // Thin Solid Films. 2014. V. 562. P. 132.

16. Alimov V.N., Bobylev I.V., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Peredistov E.Yu., Livshits A.I. Hydrogen transport through the tubular membranes of V-Pd

alloys: Permeation, diffusion, surface processes and WGS mixture test of membrane assembly // J. Membr. Sci. 2018. V.549. P. 428–437.

17. Livshits A. I., Samartsev A. A. Effects of carbon layers upon the interaction of palladium with atomic and molecular hydrogen, Poverkhnost: Fiz.Khim.Mekh //"The Surface: Physics, Chemistry and Mechanics", in Russian). – 1987. V. 4. P. 37–43.

18. Alimov V. N., Hatano Y., Busnyuk O. A., Livshits D.A., Notkin M. E., Livshits A. I. Hydrogen permeation through the Pd–Nb–Pd composite membrane: Surface effects and thermal degradation // Int. J. Hydrog. Energy. 2011. P. 7737-7746.

19. Mejdell A.L., Chen D., Peters T.A., Bredesen R., Venvik H.J. The effect of heat treatment in air on CO inhibition of a  $\sim$ 3um Pd-Ag (23wt.%) membrane // J. Membr Sci. – 2010. – V.350. – P. 371-377.

20. Jeon S., Park J. H., Magnone E., Lee Y. T., Fleury E. Hydrogen permeation of Pd-coated V90A110 alloy membranes at different pressures in the presence and absence of carbon dioxide // Current Applied Physics. 2012. V.12. P.394–400.

21. Sakamoto Y., Ohishi T., Kumashiro E. and Takao K. Diffusiviti and solubility of hydrogen in Pd-Fe and Pd-V alloys// Journal of the Less-Common Metals. - 1982. - V.88. - P. 379 - 385.

22. Бекман И.Н. Математика диффузии: учебное пособие / И. Н. Бекман. - Москва: ОнтоПринт, 2016. - 399 с.

23. Cooney D. A., Way D. J., C. A. Wolden. A comparison of the performance and stability of Pd/BCC metal composite membranes for hydrogen purification // Int. J. Hydrogen Energy. -2014. - V.39. - P.19009 - 19017.

24. Hara S., Ishitsuka M., Suda H., Mukaida M. and Haraya K. Application of Extended 15 Permeability to a Thick Palladium Membrane // Advanced Materials Research. -2010. -V.117 – P. 81–85.

25. Lamparter P., Krabichler T. and Siegfried S. Diffusions untersuchungen im System Palladium—Vanadium mit Hilfe der Mikrosonde // Z. Naturfors di. – 1972. V.27. P. 960–965

26. Sakamoto Y., Chen F.L. and Flanagan T. B. Thermodynamic Properties for Solution of Hydrogen in Palladium-Based Binary Alloys // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 1995. P. 807–820.

27. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E. et al. Substitutional V-Pd alloys for the membranes permeable to hydrogen: Hydrogen solubility at 150-400°C // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. V. 19682–19690.

28.Smith J. F. In: Smith J. F., editor. Binary alloy phase diagrams // Materials Park, OH: ASM International. 1989. P. 3062–3065.

УДК 631.039.633:546.11.027\*3

# Сравнение изотопного эффекта при взаимодействии изотопов водорода с ферритномартенситными и аустенитными сталями

Т. А. Шишкова<sup>1,2</sup>, А. В. Голубева<sup>1</sup>, М. Б. Розенкевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт» <sup>2</sup> РХТУ им. Д. И. Менделеева

anfimova\_ta@nrcki.ru

Экспериментальные данные о параметрах взаимодействия трития с материалами термоядерных реакторов ограничены. Поэтому для оценки переноса трития сквозь материал зачастую используют параметры, полученные путем пересчёта на тритий результатов, полученных из экспериментов с нерадиоактивными протием или дейтерием. Однако необходимо убедиться в правомерности такого пересчета. Настоящий обзор сосредоточен на анализе параметров диффузии и проницаемости легких и тяжёлых изотопов водорода для ферритно-мартенситных и аустенитных сталей. В рамках классической теории диффузии предполагают, что коэффициенты диффузии и проницаемости двух изотопов водорода относятся обратно пропорционально корню из их масс. Нами показано, что во многих работах наблюдаются отклонения соотношений коэффициентов диффузии и проницаемости для легких и тяжелых изотопов в ферритно-мартенситных и аустенитных сталях от классического значения, равного корню из обратного отношения масс соответствующих изотопов.

# Введение

Выбор материалов вакуумной камеры термоядерного реактора является одним из важных вопросов обеспечения эффективной и безопасной эксплуатации установки. Корпус вакуумной камеры, являясь первичным барьером для предотвращения попадания радиоактивных веществ в окружающую среду, относится к категории важных компонентов защиты и должен соответствовать высоким требованиям безопасности [1].

Для вакуумной камеры строящегося реактора ИТЭР в качестве конструкционного материала предлагается аустенитная сталь 316LN (ITER grade), которая отличается от других сталей типа AISI 316 низким содержанием Co (<0,05 мас.%) и Nb (<0,01 мас.%) [2]. Для реактора ДЕМО, где потоки и суммарные дозы нейтронного облучения будут значительно выше, в качестве конструкционных материалов рассматриваются низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали [3], для которых в сравнении с аустенитными сталями характерны более низкие уровни наведенной активности, а также лучшая теплопроводность, более низкий коэффициент теплового расширения и устойчивость к распуханию [4].

Поскольку в качестве термоядерного топлива рассматривается смесь дейтерия и трития, одним из объектов исследования при выборе материалов являются параметры взаимодействия этих материалов с изотопами водорода. Такие процессы, как накопление в дефектах, диффузия в материале стенки и проникновение в теплоноситель, могут представлять собой потенциальные каналы утечки и потери трития. В связи с биологическим воздействием трития, а также ограниченностью его ресурсов и высокой стоимостью эти процессы могут привести к нарушению безопасной и эффективной эксплуатации установки. Для оценки потерь трития за счет взаимодействия с материалами стенки необходимы количественные характеристики процессов переноса водорода в материалах.

К основным параметрам для математического описания переноса водорода в металлах относятся коэффициент диффузии D, растворимость S и проницаемость P:

$$P = D \cdot S. \tag{1}$$

Зависимость каждого параметра от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right),\tag{2}$$

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_P}{RT}\right),\tag{3}$$

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-E_S}{RT}\right),\tag{4}$$

где  $E_D$ ,  $E_P$ ,  $E_S$  – энергии активации соответствующих процессов;  $D_0$ ,  $P_0$ ,  $S_0$  – предэкспоненциальные множители, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Распространённым экспериментальным методом определения коэффициентов D и P является метод газовой проницаемости (GDP – gas driven permeation), основанный на измерении проникающего потока газа через образецмембрану [5]. Классический десорбционный метод определения параметров переноса водорода в материалах (IDE – isovolumetric desorption experiment) позволяет определить коэффициент диффузии и растворимость [6]. По характеру зависимости растворимости от температуры материалы делятся на эндотермические ( $E_S > 0$ ) и экзотермические ( $E_S < 0$ ). Для эндотермических материалов с ростом температуры растворимость водорода возрастает, для экзотермических – снижается. Высокий предел растворимости и способность к образованию гидридов при комнатных температурах некоторых экзотермических материалов (U, Zr) позволяет использовать их в системах хранения изотопов водорода [7], [8]. Аустенитные и ферритно-мартенситные стали являются эндотермическими материалами, для которых характерно увеличение растворимости водорода с ростом температуры. Из-за сложности работы с радиоактивным тритием экспериментальные исследования зачастую проводятся с протием и дейтерием, а полученные в экспериментах результаты используются для оценки транспортных свойств трития в том же материале с учетом поправки на изотопный эффект. Коэффициенты диффузии (D) и проницаемости (P) трития могут быть рассчитаны из экспериментальных данных для протия или дейтерия по классическим соотношениям, связывающим коэффициенты D и P с массами изотопов:

$$\frac{D_A}{D_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}},\tag{5}$$

$$\frac{P_A}{P_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}},\tag{6}$$

где индексы A и B относятся к двум изотопам водорода с массами  $m_A$  и  $m_B$ , D – коэффициент диффузии, P – коэффициент проницаемости.

Из соотношений (5) и (6) следует, что коэффициенты диффузии трития  $D_{\rm T}$  могут быть рассчитаны из известных коэффициентов диффузии протия или дейтерия:

$$D_T = \sqrt{\frac{2}{3}} D_D = \sqrt{\frac{1}{3}} D_H \,, \tag{7}$$

где  $D_{\rm D}$  – коэффициент диффузии дейтерия,  $D_{\rm H}$  – коэффициент диффузии протия. Аналогично рассчитывают коэффициенты проницаемости трития.

Для оценки точности применения классических соотношений (5)–(7) необходимо сравнить известные данные по коэффициентам диффузии и проницаемости изотопов водорода и оценить расхождение этих параметров для легких и тяжелых изотопов. Результаты независимого поиска и анализа литературных данных, представленные в обзорах [9] и [10], показали, что экспериментальные значения коэффициентов диффузии и проницаемости изотопов водорода, полученные в рамках одной работы, не всегда соответствуют классическим соотношениям (5), (6).

В настоящей работе рассматривается изотопный эффект диффузии и проницаемости легких и тяжелых изотопов водорода на основании представленных в литературе экспериментальных данных для аустенитных и ферритно-мартенситных сталей. Выбор указанных материалов для анализа обусловлен перспективами их использования в конструкциях вакуумных камер термоядерных реакторов.

### Изотопный эффект

Коэффициент диффузии, являясь количественной характеристикой переноса водорода по междоузлиям кристаллической решетки, зависит от типа решетки [11], [12]. Преимущественно металлы кристаллизуются в объемноцентрированной кубической (ОЦК), гранецентрированной кубической (ГЦК) или гексагональной (ГПУ) структуре [13]. Аустенитные стали имеют ГЦК структуру, ферритно-мартенситные – ОЦК. Для ОЦК металлов характерны более высокие коэффициенты диффузии по сравнению с ГЦК-металлами [11].

Сравнение коэффициентов диффузии и растворимости изотопов водорода в аустенитных и ферритно-мартенситных сталях на основании данных, представленных нами ранее в [9], показано на рис. 1.



Рис. 1. Сравнение коэффициентов диффузии и растворимости изотопов водорода в аустенитных и ферритно-мартенситных сталях (на основании собранных данных в обзоре [9])

В реальности температурная зависимость определяемого из экспериментов коэффициента диффузии водорода в металлах, в том числе в железе и ферритно-мартенситных сталях, не соответствует зависимости (1), и в координатах (lnD; 1/T) имеет излом. В работе [14] описывается отклонение экспериментальных результатов определения коэффициента диффузии водорода в α-железе с ОЦК-структурой от аррениусовской зависимости: экспериментально определяемая энергия активации выше в области низких температур. Отклонение температурной зависимости коэффициента диффузии от аррениусовской наблюдается в ряде экспериментальных исследований взаимодействия изотопов водорода с ферритно-мартенситными сталями [9], [15]. Изменение наклона температурной зависимости коэффициента диффузии наблюдается при температуре близкой к 250 °C, что может быть связано с влиянием дефектов на захват водорода в материале при более низких температурах. Это обусловлено тем, что определяемый в экспериментах коэффициент есть эффективный коэффициент диффузии  $D_{\rm eff}$ , описывающий перенос с учётом захвата водорода в ловушки:

$$D_{eff} = \frac{D}{1 + \frac{N_t}{N_L} \exp(E_t / RT)},$$
(8)

где D – коэффициент диффузии, отражающий перемещение атомов водорода в междоузлиях кристаллической решетки, [м<sup>2</sup>/c];  $N_t$  – концентрация ловушек, [м<sup>-3</sup>];  $N_L$ – плотность междоузлий, [м<sup>-3</sup>];  $E_t$  – энергия захвата водорода ловуш-кой [Дж/моль].

Из-за захвата водорода в дефектах кристаллической решетки экспериментально определяемый коэффициент диффузии  $D_{\text{eff}}$  меньше коэффициента диффузии водорода по междоузлиям *D*. Аустенитные стали с ГЦКструктурой, включающей Ni с концентрацией 10–20 % и выше, обладают значительно более высокой растворимостью, чем ОЦК-Fe, что обуславливает меньшее влияние захвата в дефектах на результаты определения транспортных свойств водорода в аустенитных сталях [16].

На рис. 1 рассматривается область высоких температур (~ 500–1000 К), где влияние захвата в дефектах минимально. В настоящее время полагают, что энергия связи атома водорода с дефектом слабо зависит или не зависит от массы изотопа, хотя вопрос о связи этих параметров остается открытым [17], [18].

В соответствии с классическим надбарьерным механизмом диффузии водород движется в объеме металла путем перехода (скачков) по междоузлиям [12]. В структуре кристаллической решетки имеются два типа междоузлий – октаэдрические и тетраэдрические [13]. Различия в поведении изотопов водорода в ОЦК и ГЦК металлах могут быть связаны с тем, что водород перемещается по разным типам междоузлий [17], [19]. В то время как в ГЦК-структуре водород преимущественно перемещается по октаэдрическими междоузлиям, в ОЦК-структуре предпочтительными позициями являются тетраэдрические междоузлия [17], [19], [20]. Минимальное расстояние между двумя соседними междоузлиями будет меньше в ОЦК-решетке [12], [17], что может объяснять более высокую скорость диффузии.

В соответствии с теорией классического надбарьерного механизма, коэффициент диффузии прямо пропорционален частоте колебаний атома в решетке [12], [21]:

$$D \sim a^2 \operatorname{v} \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right),\tag{9}$$

где *а* – длина элементарного прыжка между междоузлиями (параметр решетки), *v* – частота колебаний атома в решетке.

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

$$D_0 \sim \mathbf{v} \sim \frac{1}{\sqrt{m}},\tag{10}$$

$$\frac{D(H)}{D(D)} = \sqrt{\frac{m_D}{m_H}},\tag{11}$$

Отклонение изотопного эффекта от классических значений и влияние структуры металла на характер температурной зависимости изотопного эффекта при диффузии водорода обсуждалось в работах [14], [22]. Характер температурной зависимости отношения  $D_{\rm H}/D_{\rm D}$  определяется расхождением энергий активации диффузии протия и дейтерия. Для ОЦК-металлов V, Nb, Ta энергия активации диффузии протия  $E_D({\rm H})$  ниже энергии активации диффузии дейтерия  $E_D({\rm D})$  [22]. Аналогичное соотношений энергий активации диффузии было получено в [17] для поликристаллического вольфрама и ферритно-мартенситной стали OPTIFER-IVb. Для ГЦК-металлов Pd, Ni, Cu характерна обратная зависимость:  $E_D({\rm H}) > E_D({\rm D})$  [22]. Для никеля отношение  $D_{\rm H}/D_{\rm D}$ возрастает с ростом температуры [14].

# Обсуждение

Большинство опубликованных результатов исследований переноса водорода в материалах представляют данные по проницаемости и диффузии одного изотопа водорода. Число представленных в литературе работ, где в рамках одного исследования определялись коэффициенты D и P для двух изотопов, весьма ограниченно. Оценка изотопного эффекта, то есть отличий транспортных свойств изотопов водорода, и проверка выполнимости равенств (5)-(7) возможны только на основании результатов, полученных в рамках одной экспериментальной работы, так как на результаты экспериментов могут влиять индивидуальные особенности образца. Последние, в свою очередь, могут быть как следствием процедуры подготовки образца, так и особенностями постановки эксперимента на конкретной установке. Например, присутствие оксидных пленок на поверхности исследуемого материала зависит и от того, полировались ли образцы до экспериментов, и от того, в каких условиях они отжигались (если отжиг имел место), и от состава остаточного газа в ходе эксперимента. Образцы одного и того же материала, отличающиеся историей предварительной обработки, могут отличаться концентрацией дефектов, которые являются ловушками для захвата водорода. В работе [23], где исследовалась газовая проницаемость ферритно-мартенситной стали Eurofer97 и аустенитной стали 316L(N)-IG, показано что шероховатость и окисление поверхности приводят к снижению проникающего потока. Шероховатость же определяется процедурой подготовки образца.

Поэтому в данном обзоре мы рассматривали данные только тех экспериментов, где в идентичных условиях исследовали перенос двух изотопов водорода через один и тот же материал. В таблице 1 собрана найденная в литературе информация о транспортных параметрах изотопов водорода в аустенитных сталях, в таблице 2 – то же для ферритно-мартенситных сталей. Выражения температурных зависимостей отношений коэффициентов диффузии  $D_A/D_B$  и проницаемости  $P_A/P_B$  были рассчитаны из опубликованных в литературных источниках параметров коэффициентов диффузии и проницаемости отдельных изотопов А и В:

$$\frac{D_A}{D_B} = \frac{D_0(A)}{D_0(B)} \exp\left(\frac{E_D(B) - E_D(A)}{RT}\right),\tag{12}$$

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{P_0(A)}{P_0(B)} \exp\left(\frac{P_D(B) - P_D(A)}{RT}\right).$$
(13)

На рис. 2, 3, 4 представлены графики температурных зависимостей отношений коэффициентов диффузии и отношений коэффициентов проницаемости легких и тяжелых изотопов водорода.

Из данных в табл. 1 и 2 следует, что отношения предэкспоненциальных множителей  $P_0(H)/P_0(D)$  и  $D_0(H)/D_0(D)$  отличаются от предсказаний классической теории диффузии (в рамках которой эти соотношения равны 1,41) и для ряда работ составляют меньше 1 (например, [24], [25]).

Большинство авторов представляет параметры температурных зависимостей коэффициентов диффузии и проницаемости без погрешностей. Может оказаться, что с учётом погрешностей расхождение в энергиях активации диффузии или проницаемости менее выражено. Для работ, представленных в таблицах 1 и 2, расхождение энергий активации диффузии и проницаемости для аустенитных и ферритно-мартенситных сталей не превышает 10 %.

Температурные зависимости отношений коэффициентов диффузии легких и тяжелых изотопов, полученные разными авторами, существенно отличаются. В рассмотренных работах не наблюдается однозначной зависимости  $D_{\rm H}/D_{\rm D}$  от температуры для одного типа стали (рис. 2). В работе [26], где представлены параметры переноса протия и дейтерия в аустенитной стали 316L в интервале температур 600–900 К, энергия активации диффузии протия выше, чем энергия активации диффузии дейтерия, и с ростом температуры отношение  $D_{\rm H}/D_{\rm D}$  возрастает. Такой характер зависимости наблюдается также в работе [27], где исследовалась диффузия и проницаемость протия и дейтерия в ферритно-мартенситной стали MANET, и в работе [28], где представлены параметры диффузии и проницаемости дейтерия и трития для ферритномартенситной стали F82H. Различия в соотношении энергий активации диффузии протия и дейтерия наблюдались также для других сплавов, например для бронзы CuCrZr [29], [30].



Рис. 2. Температурные зависимости отношений коэффициентов диффузии протия и дейтерия в аустенитных и ферритно-мартенситных сталях

В большинстве рассматриваемых работ по исследованию проницаемости изотопов водорода в аустенитных и ферритно-мартенситных сталях, где параметры коэффициентов диффузии и проницаемости представлены без учета погрешностей, рассчитанные энергии активации проницаемости выше для дейтерия, чем для протия, и отношение  $P_{\rm H}/P_{\rm D}$  снижается с ростом температуры (рис. 3 и 4).



Рис. 3. Температурные зависимости отношений коэффициентов проницаемости легких и тяжелых изотопов в ферритно-мартенситных сталях



Рис. 4. Температурные зависимости отношений коэффициентов проницаемости легких и тяжелых изотопов в аустенитных сталях

В работе [31] представлены коэффициенты проницаемости и диффузии водорода и дейтерия в аустенитной стали SS310. Полученные отношения предэкспоненциальных множителей коэффициентов проницаемости  $P_0$  и диффузии  $D_0$  составляют 1.14 и 1.61. Однако средние значения отношений коэффициентов диффузии и проницаемости протия и дейтерия в исследуемом интервале температур 472–779 К составляют:  $P_{\rm H}/P_{\rm D} \approx 1,44 \pm 0,14$ ,  $D_{\rm H}/D_{\rm D} \approx$  $1,38 \pm 0,12$ , что соответствует классическому значению 1,41. Отношения коэффициентов диффузии и проницаемости  $P_{\rm H}/P_{\rm D}$  и  $D_{\rm H}/D_{\rm D}$ , рассчитанные по результатам отдельных измерений в интервале температур 472–779 К, не зависят от температуры. Авторы объясняют отклонение отношений предэкспоненциальных множителей  $P_0$  и  $D_0$  от классического значения тем, что  $P_0$  и  $D_0$ определяются из температурной зависимости и, как следствие, характеризуются высокой чувствительностью к экспериментальным погрешностям.

юсти легких и тяжелых	сталях
Сравнение коэффициентов диффузии и проницае	изотопов водорода в аустенитны

Таблица 1

							_				_		_							
		$P_{\rm A}/P_{\rm B}$	1 14 evn(-720/(RT))		1,14 exp(-720/(RT))		1,28 exp(900/(RT))		1,15 exp(2300/(RT))		1,17 exp(1400/(RT))		0,87 exp(4600/(RT))		1,57exp(-1010/(RT))		1,25exp(900/(RT))		1,61exp (-400/(RT))	
аемости	цаемости	<i>Е</i> , кДж/моль	$56,56\pm2,8$	$55,84\pm3,3$	66,6	67,5	68,9	71,2	67,3	68,7	67,2	71,8	$67, 36 \pm 0, 448$	$66,35\pm0,386$	58,9	59,8	66,6	66,2		
	узии и прони	$P_{0}, P_{0}, P_{10^{-7}}$ moje m $^{-1/2}$	$2,83 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	3,47	2,71	5,25	4,56	4,15	3,54	3,78	4,34	2,59	1,65	6,0.10 <sup>-6</sup>	4,8·10 <sup>-6</sup>	$5,5\cdot10^{-12}$ ${ m M}^2{ m c}^{-1}{ m M}{ m a}^{-1/2}$	$3,41 \cdot 10^{-12}$ ${\rm M}^2 {\rm c}^{-1} \Pi {\rm a}^{-1/2}$		
	Параметры дифф	$D_{ m A}/D_{ m B}$	1,61exp(- 750/(RT))		1,15 exp(300/(RT))		0,90 exp(2400/(RT))						1,51exp(- 1850/(RT))		lexp(800/(RT))		1,72 exp(-	1600/(RT))		
		<i>Е</i> , кДж/моль	$48,82\pm0,92$	$48,07\pm0,71$	56,5	56,8	55,1	57,5					52,12±0,551	$50,27\pm0,605$	54,8	55,6	59,7	58,1		
		$D_{0,}^{D_{0,}}$	5,15	3,20	15,9	13,8	12,4	13,8	-	-	-		10	6,6	12	12	29,9	17,4		
		Изотоп		D	Н	D	Н	D	Н	D	Н	D	Н	D	Н	D	Н	D		
		<i>T</i> , K		472– 779		1123	623-	1123	623-	973	623-	973	812-	1190	423-	8/3	-009	006		
		Материал	SS310 (Quick N.R.,	Johnson H.H.; 1979) [31]	SS316LN (Byeon W.J. et	al.; 2020) [32]	316L SS (Lee S.K. et al.;	2014) [33]	SS316 (Shiraishi T. et al.;	1999) [34]	SS304 (Shiraishi T. et al.;	1999) [34]	304 SS	(Katsuta H., 1981) [35]	309 S (Kass W.J., Andrzeiewski W. J., 1972)	[36] ( [31], [35])	316 L (Reiter, F. et al., 1985)	[26]		

XK [																						
артенситных сталя		$P_{ m A}/P_{ m B}$	1,08 exp(3000/(RT)) 1,47		1,29 exp(-600/(RT))			1,2exp(700/(RT))		1,18exp(1700/(RT))		0.98exp(2700/(RT))		0,94exp(2400/(RT))		0,97 exp(100/(RT))		0,59 exp(2600/(RT))		0,79 exp(2000/(RT))		
з ферритно-м	Параметры диффузии и проницаемости	Е, кДж/моль	41±4	44±4	44,4	44,4	41,6	41,0	$39,6{\pm}0,6$	$40,3{\pm}0,5$	46,3	48,0	47,4	50,1	46,4	48,8	41,5	41,6	40,8	43,4	39	41
ов водорода в		${10^{-7} { m Momb M}^{-1} { m Momb M}^{-1} { m c}^{-1/2}} { m c}^{-1/2}$	$10.5 \pm 1$	$9,7 \pm 1$	10,0	6,8	4,4	3,4	$0,18\pm0,019$	$0,15\pm0,0132$	0,742	0,628	0,945	0,961	0,902	0,960	0,31	0,32	0,41	0,70	0,061	0,077
и тяжелых изотопо		D <sub>A</sub> /D <sub>B</sub> 1,22 exp(-200/(RT))		1,22 exp(-200/(RT))	1 30	1,38 1,18 exp(-200/(RT))		1,10 exp(-2001(K1))	1,19 exp(700/(RT))		((TG)/0011/mine CO 1	1,02 exp(1100/(RT))		1,04 exp(1300/(RT))		((1))0071-)dv2 00.1					1,32	
ости легких		E, кДж/моль	$8,0\pm0.8$	$7,8\pm0,8$	13,5	13,5	8,0	7,8	$10,6{\pm}0,1$	$11,3{\pm}0,1$	11,8	12,9	12,7	14,0	18	16,8		ı		I	29	29
ии проницаем		${D_{0,}}{10^{-7}}{{\rm M}^{2}}/{ m c}$	$2,8\pm0,2$	$2,3\pm0,2$	9,9	7,2	3,9	3,3	$0,5489\pm0,0089$	$0,4613\pm0,0098$	0,767	0,750	0,759	0,733	2,28	1,46			-		6,6	5,0
диффузі		Изотоп	Н	D	Н	D	D	Т	Н	D	Н	D	Н	D	Н	D	Н	D	Н	D	D	Т
циентов		Т, К		573-873 523-773		C/ 1-C7C	490- 1000		423-892		433-873		523-873		573-873		427-730		427-730		520- 620	
Сравнение коэффи		Материал	F82H (Kulsartov T.V.	et al.; 2006) [37]	F82H	(Xu Y et al.; 2017) [38]	F82H (Dolinsky Yu.N.	et al.; 2002) [28]	OPTIFER-IVb	(Esteban G.A. et al., 2001) [6]	Ti-RAFM	(Byeon W.J., 2020) [39]	ARAA (Noh S. J.,	2014) [40] ([39])	MANET (Perujo A. et	al., 1992) [27] ( [24])	210 MKM MANET II	(Wedig F., Jung P., 1997) [25]	810 MKM MANET II	(Wedig F., Jung P., 1997) [25]	мартенситная сталь	DIN 1.4914 (MANET) (Dolinski Yu. et al.,

192

Таблица 2

#### Заключение

Поскольку одним из компонентов термоядерного топлива является радиоактивный и дорогостоящий тритий, высокую актуальность приобретают вопросы взаимодействия трития с материалами термоядерного реактора. Из-за сложностей работы с тритием, связанными с его стоимостью и нормами безопасности, большинство представленных в литературе работ посвящено исследованию процессов переноса протия и дейтерия в перспективных материалах термоядерных установок. Зачастую полученные данные в экспериментах с протием и дейтерием используются для количественной оценки переноса трития в материалах.

В настоящем обзоре рассматривали соотношения коэффициентов диффузии и проницаемости легких и тяжелых изотопов водорода для аустенитных и ферритно-мартенситных сталей – основных кандидатных материалов для вакуумной камеры. В рассмотренных работах оценка изотопного эффекта в широком температурном диапазоне не согласуется с предсказаниями классической теории, согласно которой отношение коэффициентов диффузии и проницаемости двух изотопов водорода пропорционально корню из обратного отношения масс. Для большинства представленных в литературе данных значения отношений предэкспоненциальных множителей для коэффициентов диффузии и проницаемости отличаются от классических значений 1,41 (для системы протий–дейтерий) и 1,23 (для системы дейтерий–тритий). В ряде работ энергии активации диффузии (проницаемости) двух изотопов различны и, как следствие, отношения  $D_{\rm H}/D_{\rm D}$  и  $P_{\rm H}/P_{\rm D}$  зависят от температуры. В большинстве работ параметры переноса изотопов водорода в сталях представлены без погрешностей, что осложняет анализ изотопного эффекта.

Поскольку в результатах разных авторов наблюдаются расхождения в полученных параметрах диффузии и проницаемости легких и тяжелых изотопов, необходимо экспериментально исследовать факторы, которые могут влиять на соотношения  $D_{\rm H}/D_{\rm D}$  и  $P_{\rm H}/P_{\rm D}$ . Можно заключить, что наиболее надёжным методом определения параметров переноса трития в материале являются эксперименты с тритием. Если это невозможно, перенос результатов, полученных с дейтерием и протием, на тритий позволит сделать не точные предсказания, а лишь оценки ожидаемых параметров.

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

### Список литературы

1. Kim G. H., Park C.K., Jin S.W. et al. Qualification of phased array ultrasonic examination on T-joint weld of austenitic stainless steel for ITER vacuum vessel // Fusion Engineering and Design. 2016. Vol. 109-111. Part B. P. 1099-1103.

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

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

4. Tanigawa H., Gaganidze E., Hirose T. et al. Development of benchmark reduced activation ferritic/martensitic steels for fusion energy applications // Nuclear Fusion. 2017. Vol.57. P. 092004.

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

6 .Esteban G. A., Sedano L.A., Perujo A., Douglas, K. Study of Isotope Effects in the Hydrogen Transport of an 8% CrWVTa Martensitic Steel // Physica Status Solidi. A. 2001. Vol. 184. N 2. P. 409–418.

7. Иванов Б.В., Анфимова Т.А. Исследование сорбционных свойств интерметаллидов ZrCrFe и ZrCo для применения в системах топливного цикла термоядерной установки // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2022. Т.45. Вып.2. С.63 – 71.

8. Glugla M., Antipenkov A., Beloglazov S. et al. The ITER tritium systems // Fusion Engineering and Design. 2007. Vol.82. №5–14. P.472-487.

9. Шишкова Т.А., Голубева А.В., Розенкевич М.Б. Изотопный эффект при взаимодействии водорода с материалами термоядерных реакторов // Журнал физической химии. 2023. Т. 97. № 10. С. 1371-1392.

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

11. Von der Weth A., Arbeiter F., Klimenko D. et al. Review of hydrogen isotopes transport parameters and considerations to corresponding experiments // Fusion Engineering and Design. 2017. Vol.124. P.783–786.

12. Fukai Y., Sugimoto H. Diffusion of hydrogen in metals // Advances in Physics. 1985. Vol.34. N 2. P.263–326.

13. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2014. 403 с.

14. Birnbaum H.K., Wert C.A. Diffusion of Hydrogen in Metals // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 1972, Vol. 76. P. 806-816.

15. Xu Y., Wu Z.-Sh., Luo L.-M. et al. Transport parameters and permeation behavior of hydrogen isotopes in the first wall materials of future fusion reactors // Fusion Engineering and Design. 2020. Vol.155. P.111563.

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

17. Esteban G.A., Legarda F., Perujo A. Isotope Effect in Hydrogen Transport in BCC-Structured Materials: Polycrystalline Tungsten and Reduced Activation Ferritic-Martensitic Steel // Fusion Science & Technology. 2005. Vol. 48. N 1. P. 617-620.

18. Персианова А. П., Голубева А. В. Ловушки водорода в вольфраме (обзор) //Физика металлов и металловедение. 2024. Т.125. № 3

19. Gillan M.J. Quantum simulation of hydrogen in metals // Physical Review Letters. 1987. Vol. 58. N 6. P. 563-566.

20. Гапонцев А.В., Кондратьев В.В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах. Успехи физических наук. 2003. Т. 173. N 10. С.1107–1129.

21. Wert C., Zener C. Interstitial atomic diffusion coefficients // Physical Review. 1949. V. 76. № 8. P.1169–1175.

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

23. Houben A., Engels J., Rasiński M., Linsmeier Ch. Comparison of the hydrogen permeation through fusion relevant steels and the influence of oxidized and rough surfaces // Nuclear Materials and Energy. 2019. Vol. 19. P. 55-58

24. Serra E., Benamati G., Ogorodnikova O. Hydrogen isotopes transport parameters in fusion reactor materials // Journal of Nuclear Materials. 1998. Vol.255. P.105–115.

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

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

27. Perujo A., Alberici S., Camposilvan J., Reiter F. Hydrogen in the martensitic steel MANET: diffusivity and solubility measurements // Fusion Technology. 1992. Vol. 21. P.800–805.

28. Dolinsky Y.N., Zouev Yu.N., Lyasota I.A. et al. Permeation of deuterium and tritium through the martensitic steel F82H // Journal of Nuclear Materials. 2002. V. 307-311. P. 1484–1487.

29. Noh S.J., Kim H.S., Byeon W.J. et al. Deuterium retention and desorption behavior in an advanced reduced-activation alloy // Journal of Nuclear Material. 2017. Vol. 490. P.1–8.

30. Serra E., Perujo A. Hydrogen and deuterium transport and inventory parameters in a Cu–0.65Cr–0.08Zr alloy for fusion reactor applications// Journal of Nuclear Materials. 1998. Vol. 258–263. Part 1. P.1028-1032.

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

32. Byeon W.J., Lee S. K., Noh S. J. Transport of hydrogen and deuterium in 316LN stainless steel over a wide temperature range for nuclear hydrogen and nuclear fusion applications // International Journal of Hydrogen Energy, 2020. V.45. №15. P. 8827-88.

33. Lee S. K., Yun S,-H., Joo H.G., Noh S.J. Deuterium transport and isotope effects in type 316L stainless steel at high temperatures for nuclear fusion and nuclear hydrogen technology applications // Current Applied Physics, 2014. V. 14. №10. P. 1385–1388.

34. Shiraishi T., Nishikawa M., Yamaguchi T., Kenmotsu K. Permeation of multi-component hydrogen isotopes through austenitic stainless steels // Journal of Nuclear Materials. 1999. V. 273. №1. P. 60–65.

35. Katsuta H., Furukawa K. Hydrogen and Deuterium Transport through Type 304 Stainless Steel at Elevated Temperatures // Journal of nuclear science and technology. 1981. Vol.18. N2. P.143-151.

36. Kass W.J., Andrzejewski W.J. AEC Report SC-DR-72-013. 1972.

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

38. Xu Y., Hirooka Y., Nagasaka T. Bi-directional hydrogen isotopes permeation through a reduced activation ferritic steel F82H // Fusion Engineering and Design. 2017. V. 125. P. 343–348.

39. Byeon W.J., Sang-Woon Yooh, Heejeong Seo et al. Hydrogen-isotope transport in Ti-added reduced activation ferritic/martensitic steel // // Fusion Engineering and Design. 2020. Vol.158. P.111849.

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

41. Dolinski Yu., Lyasota I., Shestakov A. et al. Heavy hydrogen isotopes penetration through austenitic and martensitic steels// Journal of Nuclear Materials. 2000. Vol. 283-287. P.854-857.
УДК 621.039.6

## Обратное проникновение дейтерия из дейтерированного полиэтилена в фольги из Nb и Ta

## А. А. Ерискин<sup>1</sup>, В. Я. Никулин<sup>1</sup>, П. В. Силин<sup>1</sup>, В. Н. Колокольцев<sup>2</sup>, В. С. Куликаускас<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФИАН, Москва. <sup>2</sup>ИМЕТ, Москва. <sup>3</sup>НИИЯФ МГУ, Москва.

subzerno@gmail.com

Сборки из фольг  $Ta|(CD_2)_n|Ta, Ta|Ta|(CD_2)_n|Ta|Ta и Nb|(CD_2)_n|Nb$ (толщины фольг Ta - 50, 100 мкм, Nb – 100 мкм, (CD\_2)\_n – 240 мкм) были облучены высокотемпературной импульсной аргоновой плазмой на установке типа «плазменный фокус» ПФ-4 (ФИАН). После облучения все образцы фольг исследовали методом регистрации ядер отдачи водорода и дейтерия. Было обнаружено перераспределение водорода и дейтерия в стопках фольг. Наибольшее количество дейтерия наблюдается на обратной необлученной плазмой стороне фольги, соприкасающейся своей тыльной стороной с дейтерированным полиэтиленом (под передней стороной фольги подразумевается та, на которую направлен поток плазмы; соответственно, задней / тыльной или обратной стороной фольги – противоположная), т. е. имеет место обратное проникновение дейтерия из дейтерированного полиэтилена в находящуюся перед ним металлическую (как в Ta, так и в Nb) фольгу.

## Введение

В настоящее время весьма актуальными являются исследования процессов взаимодействия плазмы с конструкционными материалами. Актуальность данных исследований обусловлена бурно развивающимися работами по созданию термоядерных реакторов на основе токамаков ITER [1], DEMO [2], установок с инерциальным удержанием плазмы (ЛТС, быстрые пинчи) [3]. Для успешной реализации проектов по созданию термоядерных устройств необходимо как изучение свойств материалов, работающих в экстремальных условиях, вызванных воздействием высокотемпературной плазмы, так и поиск наиболее подходящих материалов, способных функционировать в условиях, сопровождающих процессы термоядерного синтеза. Как известно, при работе термоядерных реакторов в материале первой стенки должно происходить накопление компонентов плазмы (дейтерия и трития) и продуктов термоядерных реакций, в виде гелия. Поэтому изучение процессов накопления и адсорбции-десорбции легких газов, и особенно трития, имеет важнейшее значение [4, 5].

Ранее были проведены исследования по накоплению и перераспределению водорода и дейтерия в W [6]. Как известно [7], W был выбран в качестве основного защитного материала для первой стенки реактора (бланкет и дивертор) ИТЭР.

В данной работе в рамках программы УТС с помощью установки ПФ-4 [8] (ФИАН) исследовались процессы накопления и перераспределения дейтерия из дейтерированного полиэтилена в прилегающих фольгах из Nb и Ta при воздействии импульсной аргоновой плазмы на сборки Nb|CD<sub>2</sub>|Nb, Ta|CD<sub>2</sub>|Ta и Та|Та|CD<sub>2</sub>|Та|Та. В прошлых экспериментах [6], когда в качестве рабочего газа был дейтерий, он проникал в облучаемый образец вместе с потоками плазмы, условия проведения эксперимента не давали точной уверенности обнаруженного распределения водорода и дейтерия в облучаемых образцах (сборках фольг), постоянно были сомнения по возможному боковому проникновению газа в щели между фольг. Именно поэтому в данном случае источником дейтерия является только дейтерированный полиэтилен. Также нужно было проверить другие тугоплавкие материалы, помимо W, в качестве которых были выбраны Nb и Ta чтобы исключить возможное влияние именно особенностей технологического процесса получения вольфрама (спекание и прокатка порошка W), который в конечном итоге влиял на структуру исследуемого материала.

Сборка фольг исследуется для того, чтобы, во-первых, защитить дейтерированный полиэтилен от прямого воздействия высокотемпературной плазмы, во-вторых, посмотреть, в обе ли стороны происходит вынос дейтерия из полиэтилена, в-третьих, в случае расположения нескольких фольг с каждой стороны от дейтерированного полиэтилена, посмотреть, куда способен попасть дейтерий, исследовать влияние толщин фольг в сборках.

#### Методика исследований

Облучение образцов высокотемпературной импульсной аргоновой плазмой осуществлялось на установке типа плазменный фокус ПФ-4 (ФИАН). Из ранее проведенных на данной установке исследований [9, 10] известно, что в момент максимального сжатия плазмы на оси установки формируется плазменная струя, скорость и плотность которой, соответственно, достигают величин  $2 \div 6 \cdot 10^7$  см/с и  $10^{18} \div 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Длительность воздействия плазменной струи на образец ~50 нс. Плотность потока энергии в струе при указанных параметрах плазмы  $10^8 \div 10^9$  Вт/см.

На рис. 1, а изображена принципиальная схема этой установки. Установка состоит из системы коаксиальных электродов – анода и катода, отделённых друг от друга цилиндрическим изолятором. Электроды изготовлены из меди, а изолятор из вакуумно-плотной керамики. Электроды размещены в камере, заполняемой рабочим газом. В данной серии экспериментов рабочим газом был аргон при давлении 1 Торр. В качестве источника энергии использовалась конденсаторная батарея, состоящая из 4-х низкоиндуктивных конденсаторов типа ИК-40-5. Напряжение с конденсаторной батареи на анод ПФ подавалось при подаче пускового импульса на управляющий электрод управляемого газонаполненного 3-х электродного разрядника.

Основные параметры установки ПФ-4: запасаемая энергия в конденсаторной батарее до 4 кДж, рабочее напряжение 12 кВ (напряжение, до которого заряжается конденсаторная батарея и затем подается на анодно-катодный промежуток в момент замыкания разрядника), четверть периода разряда 3 мкс. Характерное время нарастания тока 3 мкс, максимальный ток разряда при данном напряжении – 0,3 MA.



Рис. 1. (а) – Принципиальная схема установки ПФ-4 и схема эксперимента, (б) – сборка из фольг: 1 – нижняя часть дискового держателя образцов из нержавеющей стали X18H10T; 2 – передняя диафрагма с диаметром отверстия 3; 3 – отверстие, равное 10 или 15 мм; 4 – прижимная пластина из нержавеющей стали; 5 – две или четыре фольги из одного материала; 6 – дейтерированный полиэтилен (CD<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; 7 – передняя сторона первой фольги; 8 – задняя сторона фольги (первой в случае сборки из двух фольг, второй в случае сборки из четырех фольг), примыкающей к дейтерированному полиэтилену спереди

В качестве облучаемых плазмой образцов использовались сборки из нескольких фольг, изображенные на рис. 1, б, а именно: Nb|CD<sub>2</sub>|Nb, с толщиной фольг ниобия по 105 мкм; Ta|CD<sub>2</sub>|Ta, с толщиной фольг тантала по 100 мкм; и Ta|Ta|CD<sub>2</sub>|Ta|Ta, с толщиной фольг тантала по 50 мкм; толщина дейтерированного полиэтилена во всех трех сборках составляла 240 мкм. Сборки располагались на пути движения плазменной струи на расстоянии от анода 45 мм. Образцы подвергались воздействию 30 импульсов аргоновой плазмы (длительность каждого импульса ~50 нс).

Исследование распределения водорода и дейтерия в образцах осуществлялось двумя методами: • Первый метод: Резерфордовсое обратное рассеяние (RBS). В обратном Резерфордовском рассеянии (см. рис. 2, а) ускоренные до 2 МэВ ионы гелия падают перпендикулярно на исследуемый образец, теряют энергию при взаимодействии с атомами образца, часть ионов вылетает обратно и попадает в детектор. Потери энергии пропорциональны пройденной ионами толщине вещества, поэтому энергетическому спектру регистрируемых частиц можно однозначно сопоставить шкалу глубины. Выход обратно рассеянных частиц пропорционален сечениям рассеяния, следовательно, зная потери энергии и сечения взаимодействий, можно найти зависимость элементного состава от глубины. Но, данный метод малочувствителен к определению концентраций легких элементов, таких как водород и дейтерий. Для их определения использовался второй метод.



Рис. 2. Геометрия исследования образцов с помощью методов: (a) – обратного Резерфордовского рассеяния; (б) – упруго рассеянных ядер отдачи

• во втором методе (ERDA или NRA), основанном на регистрации упруго рассеянных ядер отдачи (водорода и дейтерия), возможно обнаружение наличия водорода и дейтерия с относительной концентрацией атомов порядка 0,1 %. В этом случае ионы гелия падают на образец под скользящим углом и могут выбить более легкие элементы, а именно H и D с поверхности образца, после чего все три элемента летят в сторону детектора, перед которым расположена фольга-фильтр из Al, которая полностью препятствует прохождению ионов гелия и лишь частично ослабляет прохождение водорода и дейтерия. Все ERDA спектры были получены с использованием анализирующего пучка ионов гелия с энергией 2,3 МэВ при скользящем угле падения на образец в 15° на ускорителе Ван де Граафа «HVEE AN-2500» [11] (НИИЯФ МГУ). Обработка спектров проводилась с применением стандартной программы SIMNRA 6.06 [12].

В результате по данным с детектора был построен спектр зависимости числа зафиксированных событий от номера канала (эквивалентного энергии зарегистрированных атомов), как, например, на графике, изображенном на рис. 3, а. Затем применяется стандартная в данном случае программа SIMNRA [12], в которой путем задания количества слоев, их толщин, указания находящихся в этих слоях элементов, а также значений относительных концентраций этих элементов в каждом слое, была смоделирована кривая, максимально подогнанная к кривой, полученной экспериментально. Когда это сделано – можно говорить, что исследованный образец на своей поверхности имеет определенные нами слои с заданными концентрациями элементов и представить это в виде профиля распределения элементов по глубине, как показано на рис. 3, в.

Параметры ERDA метода:

– анализирующие ионы гелия, ускоренные до 2,3 МэВ;

 – диаметр анализирующего пучка: 2 мм (при указанных в методике углах падения пучок расплывается в эллипс);

 максимальная глубина анализа: ~1–10 мкм (зависит от начальной энергии ионов, тормозной способности вещества, геометрии рассеяния и массы атомов определяемого элемента);

– разрешение по глубине: не хуже 30-40 нм;

- предел детектирования по концентрации: ~0,1 ат. %;

- энергетическое разрешение детектора: ~20 кэВ.

## Результаты исследований

На рис. 3, а,б,г,д представлены снятые ERDA спектры со всех сторон ниобиевых фольг в сборке Nb-1|CD<sub>2</sub>|Nb-2. Для обозначения передней (обращенной к плазменному потоку) стороны фольги будем использовать верхний индекс 1 перед фольгой; для обозначения задней стороны фольги используем верхний индекс 2 после фольги; порядковый номер, написанный через дефис после наименования фольги будет обозначать номер фольги в сборке, где первая фольга находится ближе всего к воздействующему на сборку плазменному потоку. Таким образом, обозначение Nb-1<sup>2</sup> подразумевает заднюю сторону первой ниобиевой фольги; <sup>1</sup>Ta-3 – переднюю сторону третьей танталовой фольги и т. д.

На всех спектрах виден пик водорода. На спектре с задней стороны первой ниобиевой фольги, представленном на Рис. 36, обращаем внимание на присутствие пика дейтерия. Для этого спектра на рис. 3, в представлен профиль распределения элементов H, D и Nb по глубине, рассчитанный в программе SIMNRA. Видно, что дейтерий проникает на глубину до 125 нм, где его концентрация составляет ~7–15 ат. %. Остальные профили распределения элементов для других фольг не представлены, так как дейтерий в них отсутствует или присутствует в очень малом количестве на уровне фона, как, например, на рис. 3, г. Для удобства восприятия на рис. 3 также представлена сборка фольг, указана толщина каждой фольги, направление плазменного потока и число плазменных импульсов, синими стрелочками, идущими от спектра к фольге, показана сторона фольги, с которой снимался каждый спектр.



Рис. 3. Результаты исследования сборки фольг Nb-1|CD<sub>2</sub>|Nb-2. (а, д) – экспериментальные ERDA спектры; (б,г) – экспериментальные ERDA спектры и смоделированные в программе SIMNRA синяя и зеленая кривые, соответствующие, соответственно, Н и D; (в) – профиль распределения элементов по глубине, полученный с помощью программы SIMNRA по результатам построения смоделированной кривой, максимально подогнанной к экспериментальному спектру на рис. 3, б

На рис. 4 показаны результаты по танталу, аналогичная ситуация – дейтерий наблюдается только на обратной стороне первой фольги. При этом глубина проникновения дейтерия с обратной стороны в первую фольгу чуть меньше – 110 нм. Концентрация дейтерия составляет ~4–13 ат. %.



Рис. 4. Результаты исследования сборки фольг Ta-1|CD<sub>2</sub>|Ta-2. (а,г,д) – экспериментальные ERDA спектры; (б) – экспериментальный ERDA спектр и смоделированные в программе SIMNRA синяя и зеленая кривые, соответствующие, соответственно, Н и D; (в) – профиль распределения элементов по глубине, полученный с помощью программы SIMNRA по результатам построения смоделированной кривой, максимально подогнанной к экспериментальному спектру на рис. 4, б.

И в сборке из четырех танталовых фольг, показанной на рис. 5, обращаем внимание на то, что четкий пик дейтерия наблюдается именно с обратной стороны фольги, находящейся перед дейтерированным полиэтиленом. Глубина проникновения дейтерия в данном случае составляет 240 нм. Концентрация дейтерия ~15–32 ат. %.



Рис. 5. Результаты исследования сборки фольг Ta-1|Ta-2|CD<sub>2</sub>|Ta-3|Ta-4. (а, б, в, е, ж, з, и) – экспериментальные ERDA спектры; (г) – экспериментальный ERDA спектр и смоделированные в программе SIMNRA синяя и зеленая кривые, соответствующие, соответственно, Н и D; (д) – профиль распределения элементов по глубине, полученный с помощью программы SIMNRA по результатам построения смоделированной кривой, максимально подогнанной к экспериментальному спектру на рис. 5, г

По результатам, представленным на рис. 3–5 были рассчитаны интегральные концентрации H и D (площадь под соответствующей кривой на рис. 3, в, 4, в, 5, д). В таблице 1 представлены интегральные концентрации H и D трех сборок для всех фольг с каждой стороны. Сравнивая глубину проникновения H и D в первую фольгу каждой из сборок спереди (со стороны непосредственного воздействия плазмы), можно сказать, что полученные значения хорошо согласуются со смоделированными данными, полученными с помощью программы SRIM [13]: при 10–20 кэВ водород и дейтерий проникают в среднем на 10–20 нм глубже в Nb, чем в Ta, т. е. тантал более устойчив к проникновению водорода и дейтерия, чем ниобий.

## Таблица 1

	<sup>1</sup> Nb-1	Nb-1 <sup>2</sup>	<sup>1</sup> Nb-2	Nb-2 <sup>2</sup>				
Н	68	61	105	46				
D	фон	69	11,5	фон				
	<sup>1</sup> Ta-1	Ta-1 <sup>2</sup>	<sup>1</sup> Ta-2	Ta-2 <sup>2</sup>				
Н	47,8	33,5	28,1	49,4				
D	фон	35	4,4	фон				
	<sup>1</sup> Ta-1	Ta-1 <sup>2</sup>	<sup>1</sup> Ta-2	Ta-2 <sup>2</sup>	<sup>1</sup> Ta-3	Ta-3 <sup>2</sup>	<sup>1</sup> Ta-4	Ta-4 <sup>2</sup>
Н	27,4	42	52,5	64	66	49,9	47,8	43,6
D	фон	фон	фон	155	9,4	фон	фон	фон

Интегральные концентрации H и D. Размерность табличных данных: 10<sup>15</sup> ат. / см<sup>2</sup>. «фон» – означает отсутствие дейтерия или минимальные концентрации, неотличимые от фона в методе ERDA.

Далее представлены три таблицы с полученными значениями концентраций, соответствующими глубинным профилям распределения элементов, показанным ранее на рис. 3, в; 4, в; 5, д. Так, в табл. 2 представлены концентрации H, D и Nb послойно с задней стороны первой фольги (Nb-1<sup>2</sup>) из сборки: Nb-1|CD<sub>2</sub>|Nb-2.

Таблица 2

Концентрации Nb, H и D, измеренные с задней стороны первой фольги (Nb-1<sup>2</sup>) из сборки: Nb-1|CD<sub>2</sub>|Nb-2

Глубина	Концентрация [ат. %]			
[нм]	Н	D	Nb	
0-80	23	9	68	
80-250	13	11	76	
250-350	5	15	80	
350-550	3	9	88	
550-720	2,2	6	91,8	
720-970	2,2	0	97,8	

В таблице 3 представлены концентрации H, D и Ta послойно с задней стороны первой фольги (Ta-1<sup>2</sup>) из сборки: Ta-1|CD<sub>2</sub>|Ta-2.

Таблица 3

Концентрации Та, Н и D, измеренные с задней стороны первой фольги (Ta-1<sup>2</sup>) из сборки: Ta-1|CD<sub>2</sub>|Ta-2

Глубина	Концентрация [ат. %]				
[НМ]	Н	D	Та		
0-60	17	7,4	75,6		
60-190	11	7,4	81,6		
190-240	4,5	13	82,5		
240-440	1,5	5	93,5		
440-610	1	2,5	96,5		
610-810	1	0	99		

В таблице 4 представлены концентрации H, D и Та послойно с задней стороны второй фольги (Ta-2<sup>2</sup>) из сборки: Ta-1|Ta-2|CD<sub>2</sub>|Ta-3|Ta-4.

Таблица 4

Концентрации Та, Н и D, измеренные с задней стороны второй фольги (Ta-2<sup>2</sup>) из сборки: Ta-1|Ta-2|CD<sub>2</sub>|Ta-3|Ta-4

Глубина	Концентрация [ат. %]			
[нм]	Н	D	Та	
0-110	21	17	62	
110-360	11	32	57	
360-520	2	23	75	
520-540	4,5	13	82,5	
540-570	4,5	13	82,5	
570-670	2,5	13	84,5	
670-870	2,5	0	97,5	

#### Заключение

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы: в фольгу, примыкающую к дейтерированному полиэтилену, проникает дейтерий на значительную (до 240 нм) глубину. При этом прилипания дейтерированного полиэтилена к металлическим фольгам не наблюдалось; также не обнаружены повреждения в дейтерированном полиэтилене после плазменного воздействия.

Преимущественное проникновение дейтерия в переднюю фольгу (установленную перед полиэтиленом) можно объяснить следующим образом: при воздействии плазменной струи на поверхность фольги, обращенную к плазме, образуется ударная волна, которая, как показывают исследования в работах [14, 15], вызывает выброс микрочастиц с противоположной (обратной) поверхности фольги, возможно также изгибание ее поверхности. Эти эффекты могут привести к созданию на обратной поверхности фольги области с вакансиями и трещинами, в которые проникает дейтерий, контактирующий с поверхностью фольги.

Практическое значение работы заключается в лучшем понимании процессов распространения ударных волн во время облучения сборок образцов на П $\Phi$ . Так как ударная волна неизбежно возникает в П $\Phi$  в процессе разряда, понимание того, как можно использовать ее влияние, либо изолировать зону ее распространения, помогут экспериментаторам более грамотно продумывать будущие эксперименты.

Стоит отметить, что полученные данные по выходу дейтерия из дейтерированного полиэтилена и внедрению его в находящуюся перед ним металлическую фольгу, оказались весьма необычными. Ожидалось, что ударная волна способствовала бы вылету дейтерия с задней стороны дейтерированного полиэтилена – по аналогии с металлами, облученными в предыдущих экспериментах на ПФ, но этого эффекта в результате не наблюдалось.

Несмотря на достаточно логичное объяснение обнаруженного явления обратного проникновения дейтерия в конструкционные материалы, мы считаем, что оно требует дополнительных исследований с привлечением теории распространения и переотражения волн сжатия/разрежения в слоистых материалах.

## Список литературы

1. Shurygin V. A. Light impurities: equilibrium, transport and density profiles in tokamak and stellarator plasmas. Plasma Phys. Control. Fusion, 2023, № 65, 105002. DOI: 10.1088/1361-6587/acef90.

2. L. Zhou, Yu. Liu, H. Hu, M. Siccinio, M. Francesco, H. Zohm, L. Pigatto, Y. Wang, L. Li, G. Hao, X. Yang, H. Zhang, P. Duan, L. Chen. Drift kinetic effects on plasma response to resonant magnetic perturbation for EU DEMO design. Plasma Physics and Controlled Fusion, 2023, V. 65, № 3, 035008. DOI: 10.1088/1361-6587/acb012.

3. Abramov O. N., Aleksandrov V. V., Volkov G. S. et al. Study of the Compression Dynamics of a Fiber Liner with a Deuterated Target Mounted on the Axis. Plasma Physics Reports, 2020. V. 46, № 10. P. 967–977. DOI: 10.1134/S106 3780X20100013.

4. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б. Справочные приложения, банки данных. Т. IX-3 / Под ред. В.А. Грибкова. М.: ЯНУС-К, 2007. 591 с.

5. Иванов Л. И., Пименов В. Н., Грибков В. А. Взаимодействие мощных импульсных потоков энергии с материалами. Физика и химия обработки материалов. 2009. № 1. С. 23–37.

6. Дидык А. Ю. и др. Распределения водорода и дейтерия в фольгах из вольфрама, облученных дейтериевой высокотемпературной плазмой в заполненных H<sub>2</sub>O или D<sub>2</sub>O герметичных камерах // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 8. С. 104–112.

7. ITER https://www.iter.org/newsline/-/3175 (дата обращения 07.04.2024).

8. Дидык А. Ю., Ерискин А. А., Бондаренко Г. Г. и др., Перспективные материалы, 2015, № 9, с. 29–38.

9. Полухин С. Н., Гурей А. Е., Никулин В. Я., Перегудова Е. Н., Силин П. В. Исследование механизма генерации плазменных струй в плазменном фокусе. Физика плазмы, 2020, Т. 46, № 2, с. 99–109. DOI: 10.31857/S0367292120020080.

10. Полухин С. Н., Никулин В. Я., Силин П. В. О генерации плазменных струй в килоджоульном плазменном фокусе. Физика плазмы, 2022, Т. 48, № 4, с. 328–337. DOI: 10.31857/S0367292122040114.

11. Черных П. Н., Чеченин Н. Г. Методика ионно-пучкового анализа на ускорителе HVEE AN-2500. Учебное пособие. М.: МГУ, 2011, 41 с.

12. Mayer M. SIMNRA User's guide, Germany: Max-Planck-Institut fur plasmaphysic, 1997-2002. 156 p.

13. Ziegler J.F. SRIM-TRIM computer code. URL: www.srim.org (дата обращения 14.09.2023).

14. Nikulin V.Ya., Silin P.V., Peregudova E.N. et al. Ejection of particles under the impact of nitrogen and argon plasma pulses from the reverse side of refractory metals foils. In: PLASMA 2019 – International Conference on Research and Applications of Plasmas, Opole (IPPLM, 2019). P. 56.

15. Nikulin V. Ya., Silin P. V., Peregudova E. N. et al. Ejection of Refractory Metal Particles from the Foil Surface Exposed to Shock Waves Generated by High-Velocity Plasma Flows. Bull. Lebedev Phys. Inst. 2020, 47 (11), pp. 345–350. DOI: 10.3103/S1068335620110068.

## Подход к моделированию диффузии и удержания изотопов водорода в металлических мембранах с учетом нейтронного облучения с использованием кода ТМАР

## С. С. Ананьев, Д. Н. Демидов, А. П. Персианова

#### НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Ananyev\_SS@nrcki.ru

Для оценки проникающих потоков изотопов водорода через внутрикамерные компоненты термоядерных или гибридных реакторов (ТЯР/ГРУ) и оценки накопления изотопов в них была разработана методика расчётов с использованием кода ТМАР. Моделирование осуществляется в одномерной геометрии, при этом объект моделирования может быть представлен в виде комбинации конструкционных и функциональных материалов с неравномерным температурным профилем. В качестве ловушек для изотопов водорода в материалах, в том числе, рассматриваются нейтронно-индуцированные дефекты. С помощью созданной программы автоматизирован процесс генерации входных файлов и инициализации расчётов в коде ТМАР.

Был проведен обзор типичных условий эксплуатации элементов ТЯР/ГРУ, ожидаемые нейтронные нагрузки, возможные материалы. Проанализированы физические механизмы и параметры, учет которых позволит проводить физически обоснованное моделирование для характерных эксплуатационных условий. Рассмотрено влияние степени заполненности ловушек в материалах атомами изотопов водорода.

Разработанная методика апробирована путем сопоставления результатов моделирования и опубликованных экспериментальных данных.

## Введение

К конструкционным материалам термоядерных реакторов (ТЯР) [1, 2] и гибридных реакторных установок (ГРУ) [3], использующих термоядерную реакцию синтеза на тяжёлых изотопах водорода (ИВ) для производства коммерческой энергии или термоядерных нейтронов [4], выдвигается ряд требований, основные из которых: высокая теплопроводность, низкая активируемость и термомеханическая стабильность под воздействием нейтронного облучения. Материалом для стенки вакуумной камеры установки будут служить конструкционные материалы (КМ) – аустенитные или ферритно-мартенситные стали (SS), защищённые от воздействия плазмы вольфрамом (W), бериллием (Be) или углеродом. В некоторых случаях для защиты первой стенки вакуумной камеры изнутри, могут быть использованы жидкие металлы – литий или олово [5].

Для проектов ДЕМО [1, 2], ИТЭР [6], ДЕМО-ТИН [4, 7] и других установок в составе энергонапряженных компонентов установки (в т. ч. дивертора и первой стенки) планируется использовать функциональные материалы ( $\Phi$ M) — медь и хром-циркониевую бронзу (Cu-Cr-Zr). Благодаря высокой теплопроводности, эти материалы планируется применять в качестве промежуточного слоя между обращенным к плазме материалом и теплоносителем, позволяя отводить от обращённых к плазме  $\Phi$ M тепловые нагрузки до 10 MBt/m<sup>2</sup> [8].

В ходе работы термоядерной установки поверхность обращённых к плазме материалы (ОПМ) будет облучаться, в том числе, ионами и атомами дейтерия и трития. За счет диффузии ИВ сквозь многослойную комбинацию КМ и ФМ (W/Cu/CuCrZr, Be/Cu/CuCrZr, W/CuCrZr/SS, Be/CuCrZr/SS и т. п.) будет происходить потеря компонентов топлива (ИВ) в теплоноситель и их захват в объёме материалов. Для разработки сценариев работы ТЯР и ГРУ с точки зрения безопасности эксплуатации установки, баланса ИВ в вакуумной камере и «топливном цикле» установки, изменений свойств материалов в процессе эксплуатации, требуется проводить исследование транспорта водорода и его накопления для различных компонентов установки. Экспериментальное исследование характерных процессов для внутрикамерных компонентов ТЯР/ГРУ в условиях нейтронного облучения – чрезвычайно сложная задача, поэтому интенсивно развиваются методы компьютерного моделирования с учетом большого числа взаимосвязанных физических процессов.

Усилия международного сообщества до недавнего времени были сконцентрированы на моделировании и экспериментальных исследованиях транспорта водорода и его накопления в ОПМ (Ве, W, C) и КМ (аустенитные и ферритно-мартенситные стали различных марок) по отдельности. Между тем, целесообразно рассматривать многослойные комбинации материалов, так как свойства по накоплению и проницаемости различных слоев могут значительно отличаться.

В связи с этим, большую ценность для термоядерного направления представляет как разработка методик моделирования процессов диффузии и удержания изотопов водорода в многослойных композициях материалов в условиях повреждающего нейтронного облучения, так и само моделирование, проводимое для характерных условий работы конкретных компонентов установок.

Проведенный нами анализ типичных условий эксплуатации элементов ТЯР/ГРУ, ожидаемых нейтронных нагрузок, возможных материалов и их комбинации, позволил подготовить исходные условия для проведения развернутого моделирования. Полученные результаты моделирования для различных внутрикамерных элементов и характерных эксплуатационных условиях

различных проектов установок планируется опубликовать отдельно. Формирование пыли и пленок на материалах не рассматривается.

Предметом данной публикации является, прежде всего, методика моделирования. Выбранные физические механизмы и параметры, учет которых позволит проводить физически обоснованное моделирование для характерных эксплуатационных условий, описаны в разделе «подход к моделированию». В разделе «Моделирование механизмов диффузии и удержания изотопов водорода, граничные условия для многослойной мембраны» описана методика расчетов проникающих потоков ИВ через «мембрану». В рамках модельных приближений, мембрана представляется в виде комбинации слоев различных металлов (W, Cu, Fe, Be). Накопление ИВ в материалах «мембраны», описано и реализовано с использованием кода ТМАР.

В разработанной модели учитываются температурные зависимости коэффициентов диффузии ИВ, наличие микроструктурных и радиационноиндуцированных ловушек в слоях металлической мембраны. Проведены оценки влияния наличия нескольких атомов водорода в одной ловушке. В разделе «Результаты моделирования» описано моделирование результатов эксперимента по исследованию захвата дейтерия в вольфрамовом образце, предварительно поврежденного нейтронами. Полученное хорошее соответствие позволяет говорить о корректности разработанного подхода и его дальнейшего применения для моделирования многослойных мембран.

## Подход к моделированию

К настоящему моменту, известны различные теоретические модели, позволяющие рассчитывать концентрационные профили удерживаемых в металле атомов ИВ [9–13]. Существует несколько разработанных программных решений, позволяющих проводить моделирование проницаемости и удержания ИВ. Например, для моделирования процессов транспорта трития (или ИВ) в материалах проектируемых реакторов применяются коды ТМАР, TESSIM-X, HITTCP, OpenFOAM, TRITIUM, FUS-TPC, и другие. Перечисленные модели используют схожие кинетические соотношения для диффузии и удержания водорода в материале с ловушками и отличаются используемыми приближениями и методами расчета.

Самым распространенным из них является программный код ТМАР (Tritium Migration Analysis Program), позволяющий проводить расчеты концентрационных профилей удержания и проникающих потоков ИВ [14, 15]. Код TESSIM-X [16], является дальнейшим развитием кода ТМАР в направлении увеличения количества моделируемых типов ловушек для ИВ. Аналогичный подход был использован в коде HITTCP (Hydrogen Isotopes Transport and Trapping Calculation Program), разработанном в НИЦ «Курчатовский институт» (РФ) [17]. Оболочка OpenFOAM [18] с открытым исходным кодом, созданная в США, позволяет моделировать трехмерную геометрию в рамках методов вычислительной гидро- и газо-динамики. В ней было продемонстрировано моделирование бланкета [19, 20] ТЯР в геометрии, максимально приближенной к ожидаемой. Код FUS-TPC, разработанный в ENEA (Италия), представляет собой термоядерную версию кода для моделирования распространения трития в быстрых реакторах с натриевым теплоносителем (SFR-TPC) [21]. Аналогично, в ИБРАЭ (РФ) был разработан код TRITIUM для быстрых реакторов, который сейчас адаптируется для задач проектирования ТЯР/ГРУ [22]. В этих кодах диффузионные потоки через материалы являются внешними параметрами, коды ориентированы на моделирование распространения трития в контурах теплоносителя для задач безопасной эксплуатации установок.

Существенной особенностью описанных моделей является необходимость в явном виде закладывать в диффузионную модель параметры ловушек для изотопов водорода, концентрации которых остаются фиксированными на протяжении всего времени моделирования. Для задач ТЯР/ГРУ важна способность модели учитывать кинетику радиационных дефектов в материале. В этом случае модель должна обеспечивать самосогласованные решения, которые учитывают взаимное влияние наличия удерживаемого водорода на концентрацию ловушек, в качестве которых, в материалах, работающих в условиях повреждающего облучения, в основном выступают радиационные вакансии.

Далее последовательно рассмотрены объект моделирования, граничные условия, кинетические характеристики изотопов водорода в металлах, концентрации различных ловушек для ИВ и энергии их связи, а также влияние степени заполнения ловушек ИВ. На основании проанализированных подходов [14, 15, 23—25] была разработана методика моделирования, позволяющая учесть влияние радиационной повреждаемости металлов (а именно образование радиационных вакансий) на кинетические характеристики водорода в материалах ТЯР/ГРУ.

## Предмет моделирования, характерные элементы ТЯР/ГРУ и условия их работы

Как было отмечено выше, материалы ТЯР/ГРУ условно можно разделить на конструкционные и функциональные. Первые являются основой установки и должны обеспечить её длительную эксплуатацию. Вторые обеспечивают защиту КМ от плазмы и потоков энергии.

Основными требованиями, которые предъявляются к КМ и ФМ, являются термомеханическая стабильность под воздействием нейтронного облучения, низкая активируемость и высокая теплопроводность. Первая стенка должна быть условно нейтронно-прозрачной для того, чтобы минимально влиять на нейтронный спектр источника, а также снизить энерговыделение в ней. Использование в качестве ОПМ материалов с низким атомным весом позволит незначительно влиять на эффективное зарядовое число ионов в плазме.

Все внутрикамерные (вакуумные) компоненты будут находиться в среде молекулярного водорода (преимущественно, дейтерия и трития) в процессе работы установки. Атомарный водород будет присутствовать исключительно в области плазмы, ограниченной так называемой «первой стенкой».

На рис. 1 условно показаны характерные внутрикамерные элементы ТЯР/ГРУ для которых целесообразно осуществлять моделирование транспорт ИВ и накопление в материалах. Выбранные компоненты отличаются друг от друга условиями эксплуатации – форма ИВ, потоки нейтронов, давления, температура и др. Выделены: вакуумная камера, бланкет (без конкретизации функций и состава), первая стенка и дивертор с соответствующими ОПМ а также патрубки инжекции нейтральных пучков – они соединяют пространство внутри первой стенки с нагревными инжекторами (за областью криостата установки) и будут испытывать воздействие ионов и нейтралов наравне с ОПМ первой стенки, а также принимать потоки реионизованных атомов отпучка, отклоненных и сфокусированных [26] в магнитных полях токамака.



Рис. 1. Принципиальная схема расположения характерных внутрикамерных элементов ТЯР/ГРУ

Сведения о характерных рабочих условиях выбранных компонентов приведены в табл. 1. В первом столбце перечислены характерные компоненты ТЯР/ГРУ для которых условия эксплуатации (рабочие) будут различаться (см. рис. 1).

Потоки нейтронов и частиц на ОПМ будут зависеть от конкретной установки: мощности синтеза, размеров, величины магнитного поля, способов дополнительного нагрева и др. Между тем, ряд параметров будет сопоставим для различных установок. По этой причине в табл. 1 приведены значения для нескольких проектов установок: токамака с реакторными технологиями TRT [30], источника термоядерных нейтронов ДЕМО-ТИН [4, 5, 7], международного демонстрационного токамака-реактора ИТЭР [31], концептуального коммерческого/демонстрационного термоядерного реактора DEMO (Demonstration Power Plant) [31]. Кандидатные материалы для этих установок могут быть различными. Принципиально, что для каждого этапа создания ТЯР/ГРУ перечень требований к материалам и, следовательно, сами материалы могут быть различны.

Видно, что для наиболее удаленного от плазмы элемента – вакуумной камеры, рабочие температуры ниже, чем для остальных компонентов, однако нейтронная нагрузка на КМ может быть незначительно ниже, чем для осталь-

ных элементов (исключая первую стенку). Для случая установок с бланкетом (ГРУ, ДЕМО-ТИН [3] и др.) помимо «первичных» термоядерных нейтронов внутрикамерные компоненты будут подвергаться облучению «вторичными» нейтронами деления из бланкета [32].

### Таблица 1

Рабочие условия характерных компонентов ТЯР/ГРУ (в таблице приведены значения для проектов установок ТRT/ДЕМО-ТИН/ИТЭР/ЕU DEMO) и вероятные (кандидатные) материалы для них

Элементы токамака	Форма водорода (газовая среда)	Поток ионов+ нейтра- лов, м <sup>-2</sup> с <sup>-1</sup>	Энергии ионов, эВ	Флюенс нейтронов ( <i>E<sub>n</sub></i> >0,1МэВ), п·год/м <sup>2</sup>	Темпера- тура, К среднее/пик	Возможный материал [23, 24]
ОПМ пер- вой стенки	АВ (И+Н)	от 1,0·10 <sup>17</sup> [25] до 1,0·10 <sup>20</sup> [27, 28]	100—500 [28]	$\begin{array}{c} 0,8(6,0)\cdot 10^{22[a]}\\ 2,5(25)\cdot 10^{24[6]}\\ 2,0\cdot 10^{24[a]}\\ 5,0\cdot 10^{26[r]} \end{array}$	450—900 /1300	W, Be, V-сплавы, Li, графит
Несущая часть пер- вой стенки	MB			$\begin{array}{c} 0,8(6,0)\cdot 10^{24[a]}\\ 2,5(25)\cdot 10^{24[b]}\\ 2,0\cdot 10^{24[B]}\\ 5,0\cdot 10^{26[\Gamma]}\end{array}$	450—800	V-сплавы, сталь + CuCrZr
ОПМ ди- вертора	AB	от 1,0·10 <sup>18</sup> [25] до 1,0·10 <sup>24</sup> [28, 29]	от 10 до > 30 [27]	$\begin{array}{c} 0,8(6,0)\cdot 10^{24[a]}\\ 2,5(25)\cdot 10^{24[6]}\\ 1,0\cdot 10^{24[B]}\\ 2,6\cdot 10^{26[\Gamma]} \end{array}$	800—1800 /2200	W, Ве, V-сплавы, Li, графит
Кассета дивертора	AB+MB			$\begin{array}{c} 0,8(6,0)\cdot 10^{24[a]}\\ 2,5(25)\cdot 10^{24[b]}\\ 1,0\cdot 10^{24[B]}\\ 2,6\cdot 10^{26[\Gamma]}\end{array}$	450—800	V-сплавы, сталь + CuCrZr
Бланкет	MB			$\begin{array}{c} 0,8(6,0)\cdot 10^{24}{}^{[a]}\\ 2,5(25)\cdot 10^{24}{}^{[b]}\\ 2,0\cdot 10^{24}{}^{[B]}\\ 5,0\cdot 10^{26}{}^{[\Gamma]}\end{array}$	500—600	сталь, V-сплавы
Вакуумная камера	MB			$\begin{array}{c} 0,8(6,0)\cdot 10^{24[a]}\\ 2,5(25)\cdot 10^{24[6]}\\ 5,0\cdot 10^{21[B]}\\ 1,5\cdot 10^{24[\Gamma]}\end{array}$	300—400	сталь, V -сплавы
Патрубки инжекции пучков	AB+MB		10 <sup>5</sup> —10 <sup>6</sup> (исходная энергия пучка)	$\begin{array}{c} 0,8(6,0)\cdot 10^{24[a]}\\ 2,5(25)\cdot 10^{24[b]}\\ 2,0\cdot 10^{24[B]}\\ 5,0\cdot 10^{26[\Gamma]}\end{array}$	450—700	сталь + медный вкладыш (лайнер)
<sup>[а]</sup> проект токамака с реакторными технологиями ТRT [30] <sup>[6]</sup> проект прототипа гибридного реактора синтез-деление ДЕМО-ТИН [4, 5, 7] <sup>[в]</sup> проект международного токамака-реактора ИТЭР [31] <sup>[г]</sup> проект демонстрационного термоядерного реактора DEMO [31] AB — среда атомарного водорода, MB — среда молекулярного водорода,						

И+Н — наличие и ионов и нейтралов в среде атомарного водорода

В последнем столбце табл. 1 приведены возможные кандидатные материалы, использование которых обсуждается применительно к проектам рассмотренных установок. С увеличением флюенса нейтронов в установках ТЯР/ГРУ возможность применения в качестве ФМ меди или сплавов с ней вызывает сложности в связи с её радиационным распуханием [33]. В результате ядерных реакций в материалах реактора также будут образовываться радиогенные водород и гелий, которые оказывают существенное влияние на их свойства [33]. Важным аргументом для применения материалов в качестве ФМ и КМ в составе ТЯР/ГРУ является его свойства при взаимодействии с ИВ. Анализ кандидатных материалов с точки зрения эксплуатации в среде трития был проведен в [34]. Авторами отмечено, что влияние реальных нейтронных облучений на взаимодействие с элементами топлива почти что не изучено. Частично это связано с отсутствием на сегодняшний день высокоинтенсивного источника нейтронов с термоядерным спектром. Наиболее системное исследование этих процессов представлено японо-американской программой исследований [35]. В РФ такое направление исследований отсутствует полностью.

Как уже отмечалось выше по тексту, данные из табл. 1 будут использованы нами для проведения развернутых расчетов проникающих потоков и накопления ИВ во внутрикамерных компонентах и характерных эксплуатационных условиях для различных проектов установок. Полученные результаты будут опубликованы отдельно и не являются предметом настоящей работы.

## Моделирование механизмов диффузии и удержания изотопов водорода, граничные условия для многослойной мембраны

Моделирование элементов ТЯР/ГРУ в одномерном приближении не вполне корректно, поскольку все элементы конструкции имеют сложную геометрию и не равномерный профиль (например, ОПМ предполагается изготавливать в виде отдельных «тайлов»). Между тем, использование такого подхода оправдано в случае, когда один линейный размер объекта моделирования на порядок и более отличается от двух других – т. е. представляющего собой относительно тонкую мембрану. Моделирование транспорта и удержания ИВ применительно к тематике ТЯР/ГРУ успешно проводится с использованием различных одномерных кодов [16, 36, 37].

Для описания процессов удержания и диффузии ИВ в металлических мембранах необходимо определить граничные условия, задающие потоки ИВ на обращенную к плазме поверхность и концентрацию ИВ на охлаждаемой поверхности мембраны. Также должны быть известны энергетические и диффузионные параметры ИВ в материалах и их взаимодействия с ловушками различных типов.

Концентрационный профиль проникающего в мембрану через обращенную к плазме поверхность (имеется в виду общая концентрация водорода, т.е. концентрация свободно-диффундирующих атомов ИВ в сумме с концентрацией ИВ, захваченного в ловушки) потока ИВ – C(x, t) вдоль мембраны, может быть рассчитана при помощи уравнения диффузии, с учетом удержания атомов данного ИВ в ловушках различных типов [14–16]:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial^2 x} - \sum_{n=1}^N \sum_{k=0}^K \frac{\partial C_k^{tr,n}(x,t)}{\partial t} + S(x,t).$$
(1)

Здесь x – пространственная координата по толщине мембраны ( $x \in [0, L]$ , где L – толщина мембраны), D(T) – коэффициент диффузии ИВ, N – число ловушек различных типов, k – число атомов ИВ, содержащихся в данной ловушке,  $C_k^{tr,n}$  – концентрация ловушек типа n, содержащих k атомов ИВ, S(x, t) – интенсивность внутренних источников ИВ. Обозначение C для концентрации здесь и далее в работе используется, когда соотношение справедливо для всех рассматриваемых ИВ. В других случаях, когда подчеркиваются различные свойства ИВ, используются индексы H, D и T (протий, дейтерий и тритий, соответственно).

При использовании для моделирования кода ТМАР следует учитывать ограничения, связанные с используемой моделью: 1) возможность моделировать только одномерную задачу диффузии и удержания водорода; 2) возможность учета только стационарных профилей ловушек для атомов ИВ; 3) учет не более чем трех ловушек различной физический природы (N = 3). Нами были рассмотрены данные особенности модели с точки зрения ограничения на возможные физические задачи для моделирования. Очевидно, использование других программных пакетов позволит избавиться от перечисленных недостатков.

Для ОПМ характерно взаимодействие с атомами ИВ в различных состояниях. Для проектов установок (ТЯР, ГРУ, др.) соотношение концентраций ИВ в пристеночном слое плазмы будет зависеть от состава основной и диверторной плазмы. Для энергетических реакторов соотношение концентраций Dи T в пристеночном слое плазмы будет близким к 1:1, хотя для экспериментальных установок доля T может быть существенно меньше. Доля протия в пристеночной плазме незначительна во всех проектах установок незначительна и составляет < 1,0% [38].

В приповерхностном слое (слой обращенного к плазме металла, в котором есть непосредственный обмен водорода с поверхностью) в значительном количестве присутствуют нейтральные атомы и ускоренные ионы. Вблизи первой стенки и элементов дивертора термоядерного реактора нейтральный водород будет находиться преимущественно в диссоциированном состоянии, поэтому при рассмотрении граничных условий мы исключаем этап поверхностной диссоциации молекулы водорода на обращенной к плазме поверхности.

Помимо потока ионов и нейтралов  $I_{\rm H}$  на ОМП, который ортогонален к поверхности ОПМ, вблизи ОПМ имеется пристеночный атомарный газ с характерным давлением 2–4 Па на диверторе и 0,2–1,0 Па на первой стенке [38]. С учетом указанного давления, к входящему потоку на ОПМ  $I_{\rm H}$  необходимо

добавить поток  $j_P$ , равный  $\frac{1}{4}n_H v$ , где  $n_H$  – концентрация пристеночного газа рядом с ОПМ, которую можно рассчитать исходя из известного давления и соотношения  $P = n_H k_B T$ . Здесь  $k_B$  – постоянная Больцмана, T – температура.  $\overline{v}$  – средняя скорость атомов пристеночного газа, рассчитать которую можно исходя из распределения Максвелла.

Поверхностная концентрация, достигаемая за счет потока ионов и нейтральных атомов, на ОПМ определяется балансом входящего потока и потока десорбции. В случае бомбардировки поверхности ионами, водород попадет сразу в растворенное в кристаллической решетке, состояние, минуя этап поверхностной сорбции. Специфика моделирования с использованием кода ТМАР предполагает учет такого входящего потока с помощью эффективного внутреннего источника S(x,t), определение интенсивности которого проводится пересчетом входящего потока ионов и нейтральных атомов с помощью соответствующих коэффициентов поверхностного отражения [39]. Оценки величин входящего потока атомов ИВ  $I_{\rm H}$ , для различных конструкций ТЯР/ГРУ, рассчитанные с помощью программных пакетов TRIM/SRIM-2013 [40] и SOLPS 4.3 [41], приведены в табл. 1.

Для учёта процессов рекомбинации атомов ИВ на обращённой к плазме поверхности (x = 0) используется соответствующее граничное условие, которое в коде ТМАР называется «ratedep»: поток диффузии атомов ИВ из объёма на поверхность предполагается равным потоку десорбции молекул с поверхности. Математически это равенство описывается следующим выражением:

$$K_{r}C^{2}(0,t) = -D\frac{\partial C(0,t)}{\partial x}$$
<sup>(2)</sup>

где  $K_r$  – коэффициент рекомбинации ИВ (более подробно рассмотрен в п. 1.3.).

Со стороны охлаждаемой поверхности (x = L) мембраны граничное условие для потока ИВ «из» мембраны будет определяться условием равенства нулю концентраций ИВ, потому что в условиях интенсивной откачки процессами диссоциации и «обратного» захвата ИВ в мембрану можно пренебречь.

Граничные условия для соприкасающихся слоев мембраны задаются через отношение концентраций, исходя из закона растворимости Сивертса [42]. Также подразумевается неразрвность потока «на стыке» словев мембраны. При переходе через границу между слоями мембраны, концентрация растворенного водорода претерпевает скачок:

$$\frac{C_r}{C_l} = \frac{S_r}{S_l},\tag{3}$$

где  $C_l$  и  $S_l$  – концентрация и растворимость водорода для слоя мембраны слева от поверхности соприкосновения, а  $C_r$  и  $S_r$  – справа, соответственно.

Отметим, что соотношение (3) лишь приближенно описывает реальные диффузионные процессы, которые происходят на границе раздела двух соприкасающихся металлов. В общем случае такую границу целесообразно моделировать, как множество отдельных слоёв мембраны с некими промежуточными (между двумя соприкасающимися металлами) свойствами, которые будут обеспечивать более плавное измерение физических свойств при переходе от одного металла к другому. Также, в отдельном рассмотрении нуждаются вопросы удержания атомов ИВ на таких границах.

## Кинетические характеристики изотопов водорода в металлах

Различные ИВ имеют различные температурные зависимости коэффициентов диффузии в данном материале. Для описания температурной зависимости коэффициента диффузии наиболее часто используется классическая аррениусовская зависимость, параметрами которой являются энергия активации диффузии  $E^{AD}$  и предэкспоненциальный множитель  $D_0$ . Однако, данное соотношение плохо выполняется в случаях, когда энергия активации диффузии диффузии диффузии с величие с энергией тепловых колебаний кристаллической решетки. Тогда необходимо вводить более сложные функциональные зависимости для определения коэффициента диффузии. Примером описанного выше случая является, в частности, диффузия ИВ в Fe (энергия активации диффузии ~0,03–0,05 эВ), которая более достоверно описывается не арррениусовскими, а полиномиальными зависимостями [43]:

$$D^{P}(T) = 2,431 \cdot 10^{-5} + 1,498 \cdot 10^{-7}T + 7,890 \cdot 10^{-11}T^{2} \text{ cm}^{2}/\text{c}$$
  

$$D^{D}(T) = 2,769 \cdot 10^{-5} + 1,345 \cdot 10^{-7}T + 5,494 \cdot 10^{-11}T^{2} \text{ cm}^{2}/\text{c}$$
  

$$D^{T}(T) = 2,670 \cdot 10^{-5} + 1,333 \cdot 10^{-7}T + 3,907 \cdot 10^{-11}T^{2} \text{ cm}^{2}/\text{c}$$
(4)

Отметим, что для специально выбранных температурных диапазонов, зависимости (4) можно описать соотношением Аррениуса с энергией активации диффузии, характерной для данного температурного диапазона.

Температурные зависимости коэффициентов диффузии протия в W, Cu, Ве могут быть представлены в виде соотношений Аррениуса, поскольку энергия активации диффузии водорода в этих металлах имеет заметно большие значения. Параметры данных аррениусовских соотношений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Предэкспоненциальные множители и энергии активации диффузии водорода в W, Be, Cu

	W [44]	Be [45]	Cu [46]
$E^{\mathrm{AD}}$ , $\mathrm{3B}$	0,39	0,38	0,44
<i>D</i> <sub>0</sub> , см <sup>2</sup> /с	0,41.10-3	$1,3.10^{-2}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$

Для коэффициентов диффузии ИВ известны соотношения [47]:

$$\frac{D^T}{D^H} = \sqrt{\frac{m_H}{m_T}} , \quad \frac{D^D}{D^H} = \sqrt{\frac{m_H}{m_D}} , \qquad (5)$$

где  $m_H$ ,  $m_D$  и  $m_T$  – атомные массы протия, дейтерия и трития, соответственно. В гармоническом приближении (предполагается, что амплитуда колебаний атомов в решетке значительно меньше кратчайших межатомных расстояний, что вполне допустимо при рассматриваемых в работе температурах) различие в свойствах атомов ИВ оказывает влияние только на предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии [47], поэтому  $D^T$  и  $D^D$  для W, Cu, Ве можно определить из (5).

Значение коэффициента рекомбинации *K<sub>r</sub>* можно определить из соотношения:

$$K_r = K_{r0} \exp\left(-\frac{E_r}{k_B T}\right),\tag{6}$$

При этом, в случае вольфрама значения  $K_{r0}$  и  $E_r$  составляют 3,0·10<sup>-25</sup>/ $T^{1/2}$  м<sup>4</sup>/с и -2,06 эВ соответственно [39]. В случае бериллия,  $K_{r0}$  и  $E_r$  равны 2,1·10<sup>-20</sup>/ $T^{1/2}$  м<sup>4</sup>/с и -1,39 эВ [48].

Величину растворимости *S* обычно также характеризуют аррениусовским соотношением:

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right),\tag{7}$$

Параметры растворимости, характерные для рассматриваемых металлов, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Предэкспоненциальные множители и энергии растворения водорода водорода в W, Be, Cu, Fe

	W [49]	Be [45, 50]	Fe [51]	Cu [46]
<i>Е</i> <sub><i>S</i></sub> , эВ	1,04	1,7	0,27	0,50
$S_0$ , моль/м <sup>3</sup> ·Па <sup>-1/2</sup>	9,3·10 <sup>-3</sup>	5,15.10-3	$1,02 \cdot 10^{-3}$	5,8·10 <sup>-3</sup>

# Концентрации различных ловушек для изотопов водорода в материалах и энергии их связи

Ловушками для ИВ в материале могут служить различные дефекты кристаллической решетки материала, как возникшие при создании и обработке изделия из данного материала, так и индуцированные в процессе эксплуатации (например, под действием повреждающего нейтронного облучения). Различные типы таких дефектов можно условно разделить на четыре категории [52]:

 а) точечные дефекты, у которых все линейные размеры порядка нескольких параметров решетки материала (к ним относятся собственные точечные дефекты, такие как собственные межузельные атомы и вакансии, а также их кластеры и вакансионные и межузельные петли небольших размеров);

б) линейные дефекты, у которых один линейный размер на порядки превышает два других (к таким дефектам в основном относятся дислокации и дислокационные петли больших размеров, т. е. такие петли, упругое поле в непосредственной близости от которых с высокой точностью совпадает с полем дислокации с соответствующим вектором Бюргерса и системой скольжения);

в) плоские дефекты, у которых один линейный размер порядка нескольких параметров решетки (границы зерен, границы раздела фаз);

г) трехмерные дефекты, такие как трещины, вакансионные поры и т. д.

Каждый из таких дефектов обладает с атомом ИВ некоторой энергией связи, а эта энергия изменяется в зависимости от того, сколько атомов ИВ «связано» с этим дефектом.

Под действием повреждающего облучения, микроструктура материала эволюционирует и в том числе изменяются плотности элементов микроструктуры, являющиеся ловушками для атомов ИВ. Однако, в качестве модельного допущения, в работе предполагается, что в процессе эксплуатации конструкции материалов первой стенки и дивертора, плотность линейных и плоских дефектов в них изменяется в рамках одного порядка величины, поскольку металлы и сплавы, подверженные рекристаллизации (изменение объемной доли границ зерен) или заметно меняющие в процессе эксплуатации свои упругие и пластические свойств (изменение дислокационной плотности) не могут быть аттестованы в качестве кандидатов в конструкционные материалы гибридных и термоядерных установок. Данное допущение согласуется с результатами работы [31], где для кандидатных конструкционных материалов ТЯР/ГРУ устанавливается порядок величины дислокационной плотности 10<sup>15</sup>–10<sup>16</sup> м<sup>-2</sup>.

Для определения стационарных концентраций всех возможных типов точечных радиационных дефектов (РД), выступающих в качестве ловушек для атомов ИВ в облучаемом материале с микроструктурой, в общем случае, необходимо проводить моделирование с учетом взаимного отжига всех РД, их поглощения микроструктурными стоками, влияние химического состава сплава на кристаллографические, энергетические и диффузионные характеристики РД, влияние на кинетику РД упругих полей, создаваемых микроструктурными стоками и многие другие эффекты. В настоящее время такое подробное моделирование является технически недоступным. Поэтому целесообразно, в случаях, когда это возможно, в качестве оценок для концентраций использовать экспериментальные результаты для облученных образцов рассматриваемых металлов.

Если необходимо произвести оценки концентраций для нескольких конкретных типов точечных РД, которые, как предполагаются, вносят существенный вклад в удержание ИВ (например, радиационных вакансий), можно произвести расчеты стационарных концентраций данных РД, воспользовав-

шись известными кинетическими уравнениями рождения и отжига радиационных дефектов, учитывающие какие-то определенные типы наиболее интересных для рассмотрения дефектов (ловушек). Ниже представлен пример такой системы уравнений для одиночных вакансий и собственных межузельных атомов, рекомбинирующих друг с другом, а также поглощающихся на микроструктурных стоках с концентрацией (объемной плотностью)  $C_s$  [17, 52]:

$$\begin{cases} K_0 - K_{iv}C_vC_i - K_{vs}C_vC_s = 0\\ K_0 - K_{iv}C_vC_i - K_{is}C_iC_s = 0 \end{cases}$$
(8)

где  $C_{v}$ ,  $C_{i}$  – концентрации вакансий и собственных межузельных атомов, соответственно,  $C_{s}$  – концентрация стоков для РД,  $K_{iv}$  – константа рекомбинации собственных межузельных атомов и вакансий,  $K_{is}$ ,  $K_{vs}$  – константы поглощения вакансий и собственных межузельных атомов (соответственно) на микроструктурных стоках. Достоинством такой оценки концентраций ловушек являет то, что она позволяет определить значения концентраций в материале непосредственно в процессе облучения, в то время как в рамках экспериментальных методов получают концентрации ловушек в ранее облученных образцах, т. е. с момент облучения проходит существенное время, за которое протекают процессы термического отжига неравновесных дефектов, являющихся ловушками для атомов ИВ.

В настоящее время доступно ограниченное количество экспериментальных исследований, позволяющих произвести оценки концентраций ловушек для атомов ИВ, образовавшихся, в том числе, под действием повреждающего облучения. В достаточной мере достоверные экспериментальные оценки для условий, схожих с условиями работы конструкционных материалов ТЯР/ГРУ, полученные для облученных вольфрамовых образцов, дают концентрации ловушек до 1,2–1,4 ат.% [53].

Характерные объемные доли границ зерен [31] в конструкционных материалах ядерных, гибридных и термоядерных реакторов  $g \sim 5 \cdot 10^{-10}$  $(g = 3\delta(d-\delta)^2/d^3$ , где  $\delta$  – средняя толщина границы зерна, а d – средний диаметр зерна [54]).

Энергии связи водорода с ловушками различных типов в рассматриваемых металлах приведены в табл. 4.

Таблица 4

	Энергия связи водорода с дефектом, эВ					
	Границы зерен	Дислокации/Дислокаци- онные петли	Вакансии (данные для различных степеней заполненности k			
W	1,11 [55]	0,8 — 1,01 [56, 57]	1,35—0,85 ( <i>k</i> = 1—6) [12]			
Be	_	_	1,08—0,4 ( <i>k</i> = 1—6) [58]			
Cu	1,121 [59]	0,4—0,61[60]	0,64—0,41 ( <i>k</i> = 1—4) [61]			
Fe	1,681 [62]	0,2—0,41[63]	0,64—0,14 ( <i>k</i> = 1—6) [43]			

Энергии связи водорода с ловушками различных типов в металлах

Отметим, что для таких дефектов микроструктуры, как границы зерен, дислокации и крупные дислокационные пели, характерна существенная пространственная анизотропия при взаимодействии с растворенными атомами ИВ. В каких-то пространственных областях может наблюдаться эффективное отталкивание ИВ от такого элемента микроструктуры (отрицательная энергия связи), а в каких-то — притяжение (положительная энергия связи). Поэтому в табл. 4 приведены значения, которые характеризуют некоторую эффективную энергию удержания водорода данными элементами микроструктуры, определенную в рамках ТДС экспериментов или моделирующих подходов.

Определенное влияние на энергетические и кинетические параметры ИВ в конструкционных материалах ГРУ (из-за наличия ядерных реакций деления в бланкете) может оказывать интенсивное гамма-излучение. Взаимодействуя с электронной подсистемой металла, фотоны высокой энергии создают эффект радиационной тряски, за счет чего стимулируют диффузионные процессы (в том числе радиационных дефектов [64] и атомов ИВ [65]) и могут выбивать атомы ИВ из ловушек. Заметное влияние на кинетику радиационных дефектов и атомов ИВ в материале, гамма-облучение оказывает в области относительно низких температурр (ниже 400–500 К в зависимости от материала [64]). При более высоких температурах, энергия тепловых колебаний решетки начинает заметно превышать энергию, передаваемую атомам гаммаквантами и ускоренными ими электронами.

В связи с тем, что авторами не были найдены какие-то конкретные физические модели, позволяющие количественно описать влияние гаммаоблучения на кинетику атомов ИВ в металлах, эффекты гамма-облучения при моделировании не учитывались. Однако, учет данных эффектов в рамках дальнейшего совершенствования предложенного моделирующего подхода, несомненно, представляет большой интерес.

# Влияние различных степеней заполнения ловушек изотопов водорода

Ловушки для атомов ИВ могут содержать различное количество атомов водорода и, вообще говоря, от этого зависит энергия связи атома ИВ с конкретной ловушкой. Для учета этого эффекта, в [13] разработана модель, позволяющая рассчитывать концентрации ловушек одного типа (например вакансии или собственные межузельные атомы), содержащих *k* атомов ИВ. Для оценки того, как различная заполненность ловушек водорода может влиять на удержание водорода в материале, в работе, с помощью руthon-библиотеки scipy, получены численные решения системы (9) [13] для различных начальных концентраций водорода, концентраций ловушек и их энергий связи. Система (9) является «жесткой» системой обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), поэтому для её решения была выбрана методика обратного дифференцирования (BDF-метод).

$$\frac{\partial C_k^{tr}}{\partial t} = k \left( F(T) \frac{C_{k-1}^{tr}}{k-1} - \alpha_k^{tr}(T) C_k^{tr} \right) - (k+1) \left( F(T) \frac{C_k^{tr}}{k} - \alpha_{k+1}^{tr}(T) C_{k+1}^{tr} \right), 1 < k < k_{\max}$$

$$\frac{\partial C_k^{tr}}{\partial t} = k \left( F(T) \frac{C_{k-1}^{tr}}{k-1} - \alpha_k^{tr}(T) C_k^{tr} \right), k = k_{\max}$$

$$\frac{\partial C_1^{tr}}{\partial t} = F(T) \left( \eta^{tr} - \sum_{k=1}^{k_{\max}} \frac{C_k^{tr}}{k} \right) - 2 \left( F(T) C_1^{tr} - \alpha_2^{tr}(T) C_2^{tr} \right), k = 1$$
(9)

где 
$$F(T) = \frac{\beta(T)}{\gamma} C_s$$
,  $\beta(T) = \frac{D(T)}{a_0^2}$ ,  $\alpha_k^{tr}(T) = v_0 \exp\left(-\frac{E_k^{tr}}{k_B T}\right)$ ,  $E_k^{tr}$  – энергия,

которая необходима атому ИВ, чтобы покинуть ловушку, содержащую k атомов ИВ,  $C_s$  — концентрация растворенного в данном слое мембраны ИВ,  $\eta^{tr}$  — концентрация ловушек данного типа,  $\gamma$  — число вакантных мест для растворения атомов водорода в решетке металла, приходящееся на один атом (как правило данными вакантными местами являются октаэдрические и тетраэдрические поры кристаллической решетки материала),  $a_0$  — параметр решетки материала.

Значение  $\gamma$  определяется кристаллографическим положением растворенных атомов водорода в решетке металла. В случае W и Fe, атомы водорода занимают тетраэдрические пустоты решетки ([66, 67] соответственно), поэтому  $\gamma = 12$ . В ГЦК меди водород заполняет октаэдрические пустоты, величина  $\gamma = 4$  [60]. Для ГПУ бериллия, наиболее энергетически выгодными конфигурациями для растворения атомов ИВ являются тетраэдрические поры, с основанием тетраэдров, лежащих в базовой плоскости [45], величина  $\gamma = 4$ .

В работе получены численные решения системы (9) для вакансионных ловушек в W, Fe, Cu, Be с энергиями, приведенными выше для различных концентраций ловушек и атомов ИВ. Анализ решений показал, что в ожидаемом диапазоне температур для рассмотренных металлов (см. табл. 1), наблюдается преобладание  $C_1^{tr}$  над всеми остальными  $C_k^{tr}$ . При этом изменение концентрации ловушек, а также начальной концентрации атомов ИВ слабо влияют на диапазон температур, в котором можно считать ловушку с одним атомом ИВ преобладающей по концентрации над остальными. Существенное влияние на границы данного диапазона оказывают значения энергий  $E_k^{tr}$ . Отметим, что полученный результат о преобладании величины  $C_1^{tr}$  над всеми остальными  $C_k^{tr}$  в вольфраме хорошо согласуется с результатами моделирования [12].

На рис. 2 приведены примеры решений системы (9) при различных температурах *T* для рассматриваемых в работе металлов, для случая вакансий с концентрацией  $C_v = 5 \cdot 10^{-5}$  ат. % и концентрации атомов ИВ  $C^H = 1 \cdot 10^{-3}$  ат. %. Определено, что с начиная с температур ~400 K, 800 K, 500 K, 600 K и выше, концентрацию  $C_1^{tr}$  можно считать преобладающей, для Fe, W, Cu, Be, соответственно.



Рис. 2. Результаты моделирования концентраций вакансий с различным количеством атомов водорода в вакансии. а) Fe ; б) W ; в) Cu ; г) Ве

В рамках моделирования с использованием кода ТМАР возможен учет ловушек только для k = 1. Как только атом ИВ попадает в ловушку, она считается заполненной, и энергия связи с ней становится нулевой. Проведенное моделирование степеней заполнения ловушек показывает, что данное модельное ограничение является допустимым для характерных условий и параметров работы материалов ТЯР/ГРУ.

## Методика расчетов с применением кода ТМАР

Для конструкционных элементов ТЯР и ГРУ возможны различные условия работы (зависящие от температуры, энергии падающих потоков частиц), а сами они могут быть подвергнуты различным режимам термомеханической обработки, которые в том числе будут влиять на концентрационные профили ловушек для ИВ. В связи с этим необходимо проводить большое число моделирующих расчетов с различными параметрами и граничными условиями.

Для оптимизации процесса расчетов с использованием программного кода ТМАР была реализована автоматическая процедура расчета входных параметров моделирования и генерации файлов входных параметров для расчета, и их последующая инициализация в коде ТМАР. Генерирование указанных файлов и расчеты входных параметров (температурные профили, профили концентраций ловушек для атомов ИВ) производилось с помощью программы, реализованной на языке python.

Принципиальная схема расчетной методики приведена на рис. 3. Сначала для заданных температурных граничных условий, с помощью реализованного python-кода рассчитывается температурный профиль мембраны. Затем, с учетом полученного температурного профиля, определяются профили ловушек для атомов ИВ. Профили ловушек либо подставляются на основании экспериментальных данных, либо (в случае радиационных вакансий) определяются с помощью численного решения систем уравнений (8, 9). Указанные профили и температурные граничные условия автоматически подставляются в соответствующий файл входных параметров для ТМАР, и также автоматически инициализируется процедура моделирования в коде ТМАР проникающего потока и концентрации удерживаемого ИВ.



Рис. 3. Принципиальная схема моделирования проницаемости и удержания ИВ в многослойных металлических мембранах

## Апробация методики

Для проверки работоспособности предложенной методики было проведено моделирование эксперимента и последующее сравнение результатов. Для моделирования требовалось подобрать опубликованные результаты экспериментального исследования захвата ИВ в металлический образец в условиях, приближенных к рабочим условиям ТЯР/ГРУ (см. табл. 1), то есть в эксперименте должно быть нейтронное и плазменное облучение при высоких (600 К и более) температурах. Как уже отмечалось, влияние нейтронов энергии 14 МэВ на взаимодействие с ИВ почти не изучено – в экспериментах используются тепловые или быстрые нейтроны, что приводит к формированию других дефектов, нежели тех, которые ожидаются в ТЯР/ГРУ [31]. Системное исследование этих процессов выполнено в рамках 40-летней японоамериканской программы исследований [35]. В рамках данной программы не исследовались образцы, состоящие из нескольких слоев кандидатных материалов (W, SS/Fe, Cu, Be). Поскольку опубликованных работ, в которых требуемым нагрузкам подвергаются многослойные образцы, найдено не было, для апробации предложенной нами методики моделирования был выбран эксперимент по исследованию захвата дейтерия в вольфрамовых образцах, в которых, за счет облучения нейтронами, были сформированы радиационноиндуцированные ловушки для атомов ИВ. Выбор однослойной мембраны для апробации не ограничивает общность получаемых результатов, поскольку применяются все предлагаемые в настоящей работе методики, кроме постановки граничных условий между слоями мембран. Постановка граничных условий же является стандартной процедурой и, на взгляд авторов, не требует дополнительной апробации.

Несмотря на недостаточное соответствие рассмотренного примера по сравнению с ожидаемыми условиями для ТЯР/ГРУ (однослойная мембрана и предварительное облучение вместо многослойной комбинации материалов в условиях непрерывного облучения), данное сравнение может продемонстрировать корректность методики для характерных параметров.

#### Описание эксперимента для моделирования

В работе [68] описан эксперимент, в котором монокристаллические вольфрамовые образцы толщиной 0,5 мм облучали нейтронами с энергией >0,1 МэВ до дозы 5·10<sup>25</sup> н/м<sup>2</sup> (0,1 сна) при температурах 633, 963 и 1073 К, затем выдерживали в дейтериевой плазме с энергией ионов ~100 эВ до дозы  $5 \cdot 10^{25} \text{ D}^+/\text{м}^2$  (поток ~7–8·10<sup>21</sup> D/(м<sup>2</sup>·с)) при температурах 673, 873 и 973 К. При тех же параметрах плазмы был насыщен водородом неповреждённый вольфрамовый образец при температуре 673 К. После повреждённые образцы исследовали методом ядерных реакций (NRA) и методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) со скоростью нагрева 10 К/мин до 1173 К и выдерживались при этой температуре ещё 30 минут. В экспериментах с повреждённым вольфрамом использовались парные образцы (по одной паре для каждой температуры насыщения дейтериевой плазмой). Первый образец из пары был исследован методом NRA, а второй - методом ТДС, поэтому данные по захвату дейтерия, полученные этими двумя методами, не зависят друг от друга. Данные по условиям эксперимента и захвату водорода в неповреждённых и повреждённых вольфрамовых образцах приведены в табл. 5.

#### Таблица 5

Экспериментальные условия и захват дейтерия для образцов из работы [68]

Температура образ- ца во время облуче- ния нейтронами, К	Доза поврежде- ния нейтронами, сна	Температура образ- ца во время вы- держки в плазме, К	Захват дейтерия, $D/M^2$
—	0	673	$3,5 \cdot 10^{19}$
633	0,1	673	$1,9 \cdot 10^{21}$
963	0,1	873	$1,5 \cdot 10^{20}$
1073	0,1	973	$1,2 \cdot 10^{20}$

## Результаты моделирования

Моделирование захвата дейтерия в радиационно-поврежденные и неповреждённые вольфрамовые образцы было проведено по разработанной методике с использованием кода ТМАР. В расчетах необходимо было подобрать неравномерный шаг по пространственной координате. Сетка с шагом 1 нм, 10 нм, 100 нм, 1 мкм и 10 мкм использовалась для расчётов на глубинах 0–10 нм, 10–110 нм, 0,1–5,0 мкм, 5–50 мкм и 0,05–0,5 мм, соответственно. Ограничение, имеющееся в коде ТМАР, на число узлов сетки не позволяет брать равномерную сетку с шагом 1 нм по всей толщине, но это и не дало бы значимого выигрыша в точности, поскольку внедрение плазмы и формирование сильно неравновесных профилей концентрации дейтерия происходит в приповерхностном слое, поэтому «основной» части образца не требуется сетка с очень мелким шагом. Также следует отметить, что слишком большое число узлов сетки ведёт к неоправданно большим затратам времени на проведение расчётов.

Профиль имплантации ионов был рассчитан в программе SRIM и имеет вид нормального распределения со средней глубиной внедрения ионов  $2,64 \cdot 10^{-9}$  м и среднеквадратичным отклонением  $1,79 \cdot 10^{-9}$  м. Имплантация атотов ИВ задавалась в ТМАР при помощи функции интенсивности внутренних источников *S*(*x*,*t*) (п. 1.2). Расчёты проводились с кинетическими параметрами, указанными в разделе «Кинетические характеристики изотопов водорода в металлах» для вольфрама и дейтерия.

Предполагалось, что в повреждённых образцах доминирует один тип ловушек, связанный с нейтронным облучением, и концентрация этого типа ловушек равномерна по всей толщине образца. Ловушки, связанные с границами зёрен, не учитывались, так как в эксперименте использовались монокристаллические образцы.

Было смоделировано 4 этапа эксперимента для разных условий повреждения и облучения (см. табл. 5):

1. Облучение в дейтериевой плазме при постоянной температуре образца (673, 873, 973 К);

2. Охлаждение образца;

3. ТДС со скоростью нагрева 10 К/мин от температуры 293 К до 1173 К;

4. Выдержка при температуре 1173 К в течение 30 минут.

В результате моделирования ТДС-эксперимента с применением кода ТМАР получены зависимости потока десорбции дейтерия от времени на этапах 3—4. Количество захваченного дейтерия получено интегрированием кривой десорбции по времени ТДС-эксперимента (нагрев 88 минут, этап 3 + выдержка при постоянной температуре в течение 30 минут, этап 4). Результаты моделирования ТДС-спектров представлены на рис. 4.



Рис. 4. Термодесорбционные спектры вольфрамовых образцов из [68] (показаны точками) и их моделирование в ТМАР (показано линиями). Синим цветом обозначен ТДС-спектр неповреждённого образца; красным, жёлтым и фиолетовым цветом – ТДС-спектр образцов, облучённых нейтронами при температурах ввода плазмы 673 К, 873 К и 973 К, соответственно

Смоделированные термодесорбционные спектры трёх вольфрамовых образцов дают удовлетворительное совпадение с ТДС-спектром, полученным в эксперименте: удалось повторить форму спектра, положение основного пика и порядок максимума потока десорбции ( $4 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{18}$  D/м<sup>2</sup>·c).

Следует учесть, что когда поток частиц из плазмы падает на поверхность вольфрама, не вся часть этого потока проникает в приповерхностную область образца. Некоторая доля потока отражается обратно в плазму (п. 1.2), а также покидает вольфрам из-за эффекта блистеринга [69] и не диффундирует дальше в материал. Таким образом, интенсивность внутреннего источника S(x,t) будет меньше интенсивности потока падающих частиц. Коэффициент отражения для вольфрама хорошо изучен, однако количественно оценить долю потока частиц, покидающих поверхность из-за блистеринга, не представляется возможным, так как на этот процесс сильно влияние оказывает состояние поверхности, интенсивность падающего потока, доза, температура образца и т.д. [70]. В связи с этим в проведённом моделировании интенсивность внутреннего источника частиц S(x,t) была одним из подгоночных параметров

наряду с энергией связи ИВ с ловушкой и концентрацией ловушек. В дальнейших расчётах для многослойных мембран эффектом блистеринга можно пренебречь, так как нас интересует оценка захвата ИВ «сверху».

В процессе моделирования были определены параметры ловушек, созданных в результате нейтронного облучения и последующего насыщения из плазмы вольфрамовых образцов. Найденные значения приведены в табл. 6, где также указана величина захвата дейтерия в вольфрамовые образцы, полученная из моделирования.

Таблица 6

Параметры эксперимента	Энергия десорбции ИВ из лову- шек, эВ	Энергия связи ИВ с ловушка- ми, эВ	Концен- трация ловушек, ат. %	Интенсив- ность внут- реннего источника $S(x,t), D/(m^2 \cdot c)$	Захват дейтерия, <i>D</i> /м <sup>2</sup>
673 К; 0 сна	1,50	1,11	1,6.10-4	$4,0.10^{20}$	$2,5 \cdot 10^{19}$
673 К; 0,1 сна	1,83	1,44	$3,7 \cdot 10^{-1}$	$4,0.10^{20}$	1,9·10 <sup>21</sup>
873 К; 0,1 сна	2,15	1,76	$4,0.10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{20}$	$1,9.10^{20}$
973 К; 0,1 сна	2,20	1,81	$2,0.10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{20}$	$1,2 \cdot 10^{20}$

ловушек и интенсивность внутреннего источника, использованные в моделировании, и соответствующее им значение захвата дейтерия

Энергия десорбции из ловушек, энергия связи с ловушками, концентрация

Моделирование неповреждённого образца представляет интерес не только с точки зрения апробации используемой методики, но и для возможности точнее определить интенсивность внутреннего источника – она должна быть одинаковой для неповреждённого и повреждённого образца при заданной температуре и идентичной подготовке поверхности.

Полученные в ходе моделирования при температуре 673 К и дозе 0,1 сна, значения энергии связи ИВ с ловушкой и её концентрация позволяют предположить, что этот тип ловушек связан с одиночными вакансиями, для которых энергия связи находится в диапазоне 1,40—1,56 эВ [71, 72].

В случае повреждённых образцов, энергия десорбции и энергия связи ИВ с ловушкой растут с увеличением температуры образца во время облучения плазмой, что согласуется с экспериментальными наблюдениями других исследователей [73], а найденные значения для энергии десорбции лежат в диапазоне 1,8–2,2 эВ, характерном для повреждённого вольфрама [74]. Концентрация ловушек с ростом температуры ожидаемо падает, так как при повышенных температурах начинается процесс отжига радиационных дефектов. Отношение интенсивности внутреннего источника к интенсивности падающего потока, слабо меняется с увеличением температуры (от 5,6 % для 673 К до 7,5 % для 973 К).

Найденные нами значения энергии связи, концентрация ловушек и интенсивности внутреннего источника существенно отличаются от опубликованных в [68] и используемых там авторами для сравнения с экспериментальными данными. При этом полученные нами величины значения энергии связи с ловушками ниже, чем в [68] и лучше соответствуют экспериментальным наблюдениями других исследователей. Значения концентрации ловушек при температурах 873 К и 973 К также ниже, чем в [68] и лучше соответствуют значениям характерных концентраций для точечных радиационных дефектов и их кластеров в облучаемых материалах [52]. Малое изменение отношения интенсивности внутреннего источника к падающему потоку с увеличением температуры в наших расчетах также выглядит более реалистично, чем отличие на порядок величины для различных образцов в [68].

Интересно отметить, что при определённом сочетании энергии связи водорода с ловушкой и концентрации ловушки значительный вклад в ТДС-спектр даёт термодесорбция со стороны образца, которая не была обращена к плазме. На рис. 5. показан термодесорбционный спектр повреждённого вольфрамового образца, облучённого плазмой при температуре 973 К, для которого этот эффект проявляет себя наиболее явно: если не рассматривать поток десорбции с обратной стороны, то «хвост» смоделированного ТДС-спектра на этапе выдержки при 1173 К был бы значительно ниже, чем в эксперименте.



Рис. 5. Термодесорбционный спектр вольфрама, облучённого нейтронами до дозы 0,1 сна и насыщенного дейтериевой плазмой при температуре 973 К. Синим цветом показан поток десорбции с обращённой к плазме стороне образца, красным — с обратной стороны, жёлтым цветом показана сумма потоков десорбции с обоих сторон образца, точками обозначен экспериментальный ТДС-спектр

Для анализа влияния величины энергии связи с ловушками на захват дейтерия в образцы, найденные значения энергии связи были дополнительно проварьированы в диапазоне ±0,1 эВ с шагом 0,05 эВ. Таким образом, было выполнено моделирование пяти экспериментов для каждого из трёх повреждённых образцов, для этого задействовалась процедура автоматической



инициализации расчётов, описанная в разделе «Методика расчетов с применением кода ТМАР».

Рис. 6. Захват дейтерия в зависимости от температуры образца во время его насыщения в плазме: красными символами обозначены экспериментальные данные, зелёной линией —моделирование с параметрами из табл. 6

Для более наглядного сравнения экспериментальных данных (табл. 5) и результатов моделирования (табл. 6) удобно представить их в графическом виде: зависимость количества захваченного в образцах дейтерия от температуры образцов представлена на рис. 6. Светло-зелёным цветом показан диапазон захвата дейтерия во всём образце при варьировании энергии связи ( $E_{dt}$ ) с ловушками в интервале ± 0,1 эВ.

Количество захваченного дейтерия, выделившегося из образцов во время нагревания при ТДС, практически совпадает для эксперимента и моделирования у всех трёх образцов. Таким образом, с использованием разработанной методики получены реалистичные значения захвата дейтерия по всей глубине образца во всём представленном диапазоне температур.

Рассмотрим, как изменяется промоделированный захват дейтерия при разных энергиях связи с ловушками (показано на рис. 5 светло-зелёной областью). Энергия связи варьировалась в пределах  $\pm 0,1$  эВ или 5 % от исходного значения, при этом соответствующий захват дейтерия по всей глубине образца изменялся в пределах 1% для температуры насыщения плазмой 673 К и уже в пределах 10 % для температур 873 и 973 К. Зависимость захвата от энергии связи ИВ с ловушкой наблюдается во всех трёх случаях, но когда захват уменьшается на порядок (от ~ $10^{21}$  для 673 К до ~ $10^{20}$  для 873 и 973 К), она становится более заметной. Для 673 К разница в захвате при разных энергиях связи «теряется» в абсолютных величинах захвата ИВ и проявляет себя слабее. Из этого следует, что расчеты удержания дейтерия в W в области температур выше ~700 К становятся более чувствительными к выбору величины энергии связи, когда концентрация ловушек снижается в процессе отжига радиационных дефектов.

По результатам сравнения эксперимента и его моделирования можно сделать вывод, что описанная в данной статье методика пригодна для проведения количественных оценок захвата ИВ в ОПМ при высоких температурах под воздействием повреждающего облучения.

## Заключение

В работе изложены типичные условия работы для характерных элементов термоядерных/гибридных реакторов и возможные конструкционные и функциональные материалы для нескольких проектов установок.

Проведен литературный обзор параметров рассматриваемых (кандидатных для ТЯР/ГРУ) металлов, позволяющих проводить корректное моделирование диффузии и удержания изотопов водорода в материалах.

Для моделирования проницаемости и удержания водорода в многослойных металлических мембранах, представляющих собой модели различных внутрикамерных элементов ТЯР/ГРУ, в настоящей работе был использован программный код ТМАР. С помощью кинетической модели заполнения ловушек атомами изотопов водорода были установлены границы применимости кода ТМАР в аспекте моделирования разных степеней заполнения ловушек. Показано, что с начиная с температур ~ 400 K, 800 K, 500 K, 600 K (для Fe, W, Cu, Be, соответственно) и выше, концентрацию ловушек  $C_1^{tr}$ , содержащих один атом изотопа водорода, можно считать преобладающей над ловушками, содержащими большее количество атомов ИВ, и в дальнейших расчетах в указанных температурах диапазонах, учитывать только концентрацию ловушки  $C_1^{tr}$ .

С помощью созданного кода (написанного на языке Python) реализована процедура определения параметров моделирования (профили концентраций ловушек, температурные профили) и автоматизированного создания на их основе файлов входных параметров для проведения расчетов с использованием кода ТМАР. Указанная методика позволяет значительно ускорить проведение расчетов для многопараметрических диффузионных задач, в рамках которых необходимо варьировать эти параметры.

Проведена апробация разработанной методики на основе опубликованных экспериментальных данных по захвату дейтерия в нейтронноповреждённые вольфрамовые образцы. По итогам моделирования было получено удовлетворительное совпадение между экспериментальными и расчётными данными по захвату и удержанию дейтерия в W. По результатам данного моделирования также можно сделать вывод, что в W, результаты расчетов удержания атомов ИВ в области температур ниже ~700 К малочувствительны к выбору величины энергии связи атомов ИВ с ловушками в модели. При изменениях энергии связи на  $\pm 0,1$  эВ от исходного значения, полученного
в эксперименте, удавалось получить хорошее согласие с экспериментальными результатами. В области температур выше 700 К зависимость результатов моделирования от значений энергии связи становится существенней.

Данный эффект можно объяснить тем, что в области высоких температур общая концентрация ловушек в облученном образце снижается за счет их термического отжига, а также начинают преобладать ловушки, содержащие только один атом ИВ. Таким образом, спектр различных потенциальных энергий удержания атомов ИВ значительно сужается и результат моделирования определяется конкретным значением энергии связи. В области температур ниже 700 К, по-видимому, имеются ловушки различных типов с различными степенями заполненности, спектр различных энергий связи атомов ИВ с ловушками достаточно широкий и удержание атомов ИВ определяется в основном концентрацией этих ловушек.

Работа выполнена в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление № 8 «Физика изотопов водорода».

# Список литературы

1. Субботин М. Л., Курбатов Д. К., Филимонова Е. А. Обзор состояния исследований демонстрационных термоядерных реакторов в мире // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез, 2010. Т. 3. С. 55—74.

2. Technical Basis for the ITER-FEAT Final Design Report, International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, 2001.

3. Kuteev B. V., Goncharov P. R., Fusion-fission hybrid systems: yesterday, today, and tomorrow // Fusion Sci. and Tech, 2020, Vol. 76(7). P. 836—847, https://doi.org/10.1080/15361055.2020.1817701.

4. Kuteev B. V., Azizov E. A., Alexeev P. N. et al. Development of DEMO-FNS tokamak for fusion and hybrid technologies, Nucl. Fusion, 2015, vol. 55, 073035, https://doi.org/10.1088/0029-5515/55/7/073035.

5. Iafrati M. et al. // 6 th IAEA DEMO Workshop, Moscow, 14 October 2019

6. Jeong-Yong Park, Byung-Kwon Choi, Jung-Suk Lee, et. al. Beryllium/ferritic martensitic steel joining for the fabrication of the ITER test blanket module first wall // Fusion Engineering and Design, 2009, Vol. 84, I. 7—11, P. 1468—1471, https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2009.01.023.

7. Kuteev. B., Bykov. A., Gervash. A., et. al. Conceptual design of divertor and first wall for DEMO-FNS // Nuclear Fusion, 2015, Vol. 55(12), 123013, https://doi.org/10.1088/0029-5515/55/12/123013.

8. Mazul I. // 6 th IAEA DEMO Workshop, Moscow, 14 October 2019.

9. Fischer F. D., Mori G., Svoboda J.. Modelling the influence of trapping on hydrogen permeation in metals. Corrosion Science, 2013, Vol. 76, P. 382–389, https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.010.

10. E. Hodille, R. Delaporte-Mathurin, J. Denis, M. Pecovnik, E. Bernard, Y. Ferro, R. Sakamoto, Y. Charles, J. Mougenot, A. de Backer, C. Becquart, S. Markelj, C. Grisolia. Modelling of hydrogen isotopes trapping, diffusion and permeation in divertor monoblocks under ITER-like conditions // Nuclear Fusion, 2021, Vol. 61(12), 126003, https://doi.org/10.1088/1741-4326/ac2abc.

11. Schmid K., Bauer J., Schwarz-Selinger T., Markelj S., Toussaint U. V., Manhard A., Jacob W., Recent progress in the understanding of H transport and trapping in W // Physica Scripta, 2017, Vol. 170, 014037, https://doi.org/10.1088/1402-4896/aa8de0.

12. J. Guterl, R. Smirnov, S. Krasheninnikov, M. Zibrov, A. Pisarev. Theoretical analysis of deuterium retention in tungsten plasma-facing components induced by various traps via thermal desorption spectroscopy // Nuclear Fusion, 2015, Vol. 55(9), № 093017. DOI: 10.1088/0029-5515/55/9/093017

13. Schmid K., von Toussaint U., Schwarz-Selinger T. Transport of hydrogen in metals with occupancy dependent trap energies // Journal of Applied Physics, 2014, Vol. 116(13), 134901. https:// doi.org/10.1063/1.4896580.

14. de Temmerman G., Baldwin G., Anthoine D., et al., Efficiency of thermal outgassing for tritium retention measurement and removal in ITER // Nucl. Mater. Energ., 2017, Vol. 12, P. 267—272, https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.10.016.

15.Shimada M., Taylor C.N.Improved tritium retention modeling with reaction-diffusion code TMAP and bulk depth profiling capability,Nucl.Mater.Energ.,2019,Vol19,P273—278,

https://doi.org/10 .1016/j.nme .2019 .03 .008

16.Arredondo R.et al, Preliminary estimates of tritium permeation and retention in the first wall of DEMO due to ion bombardment, Nuclear Materials and Energy28 (2021)101039,

https://doi.org/10 .1016/j.nme .2021 .101039.

17.Ананьев С.С., Демидов Д.Н., Суслин С.В., Транспорт водорода и его накопление в вакансиях в процессе повреждающего нейтронного облучения в ОЦК-металлах Fe и W,VANT,Ser.Termonader nyj sintez ,2020,Tom43(2),S13—24,

https://doi.org/10 .21517/0202 -3822 -2020 -43 -2 -13 -24

18.Отрытое программное обеспечение «OpenFOAM» для расчетов в рамках методов вычислительной гидро- и газо-динамики // OpenCFD Ltd.,2004 URL:https://www.openfoam.com/(дата обращения: 02 апреля2023).

19. Franza F., Boccaccini L.V., Ciampichetti A., Zucchetti M., Tritium transport analysis in HCPB DEMO blanket with the FUS-TPC code // Fusion Eng. Des., 2013, Vol. 88 P. 2444–2447, https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2013.05.045.

20. Merrill B.J., Sawan M.E., Wong C., Nygren R.E., Cadwallader L.C., Malang S., Sxe D.- K., Safety assessment of two advanced ferritic steel molten salt blanket design concepts // Fusion Eng. Des., 2004, Vol. 72, P. 277—306, https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2004.07.010

21. Franza F. e.a. A model for tritium transport in fusion reactor components: the FUS-TPC code // Fusion Eng. Des., 2011, Vol. 87, P. 299—302, https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2012.01.002.

22. Мосунова Н.А., Новые расчетные коды для обоснования безопасности термоядерных и гибридных реакторов, Совещание по нейтронным источникам и гибридным системам, стационарным режимам токамака, технологическим системам и материалам термоядерного источника нейтронов (ТИН), 20 февраля 2023 г., Москва, НИЦ «Курчатовский институт»".

23. Technical Basis for the ITER Final Design Report. Chapter 2.13: Materials Assessment.

24. Мазуль И. В., Гиниятулин Р. Н., Кавин А.А. и др. Обращенные к плазме компоненты токамака TRT // Физика плазмы, 2021, Т. 47, № 12, С. 1103—1122, https://doi.org/10.31857/S0367292121110214.

25. Кукушкин А.С., НИЦ Курчатовский институт (личное общение) — расчеты кодом SOLPS для проектов TRT, ТИН-СТ, ДЕМО-ТИН и ИТЭР.

26. Ананьев С.С., Длугач Е.Д., Клищенко А.В., Анализ влияния магнитного поля ДЕМО-ТИН на инжекцию нейтральных пучков и способы экранировки инжекторов // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез, 2021, Т. 44(1), С. 45—56, https://doi.org/10.21517/0202-3822-2020-44-1-45-56.

27. Federici G., Skinner C.H., Brooks J.N. et al. Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors // Nuclear Fusion, 2001, Vol. 41(12R), P. 1967—2137, https://doi.org/10.1088/0029-5515/41/12/218.

28. Кукушкин А.С. Роль водородного обмена плазмы с материальными поверхностями в термоядерном реакторе // Сборник докладов 11-й международной школы молодых ученых и специалистов им А.А. Курдюмова — Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM'16 JUNIOR), Петрозаводск, 27.06.2016—03.07.2016, С. 66.

29. Behrisch R., Federici G. Kukushkin A. et. al. Material erosion at the vessel walls of future fusion devices // Journal of Nucl. Mater., Vols. 313—316, P. 388—392, https://doi.org/10.1016/s0022-3115(02)01580-5.

30. Портнов Д. В., Высоких Ю. Г., Кащук Ю. А. и др. Токамак с реакторными технологиями (TRT): предварительный анализ ядерного энерговыделения в катушках тороидального поля // Физика плазмы, 2021, Т. 47(12), С. 1170—1176, https://doi.org/10.31857/S0367292121110238.

31. Zinkle S.J., Snead L.L. Designing radiation resistance in materials for fusion energy // Ann. Rev. Mat. Res, 2014, Vol. 44, P. 241–267, https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113627.

32. Хрипунов В.И. Оценка времени жизни компонентов первой стенки ТИН с гибридным бланкетом // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2022, Т. 45(2), С. 5—14, https://doi.org/10.21517/0202-3822-2022-45-2-5-14.

33. Tanabe Tetsuo. Interactions of hydrogen with fusion reactor materials // Moscow: MEPhI, 2019. – 152 p.

34. Иванов Б.В., Ананьев С.С., Бобырь Н.П., Оценка уровня готовности технологий тритиевого топливного цикла для реактора ДЕМО-ТИН. Часть 3 // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2023, Т. 46(1), С. 49—63, https://doi.org/10.21517/0202-3822-2023-46-1-49-63.

35. Muroga T., Hatano Y., Clark D., Katoh Y. Characterization and qualification of neutron radiation effects — Summary of Japan-USA Joint Projects for 40 years // J. Nucl. Mater., 2022, Vol. 560, 153494, https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153494.

36. Parra R. A., Schmid K. W., Ricapito I., Lukenskas A., Spagnuolo G. A. Preliminary assessment of tritium permeation and retention in the European Water Cooled Lithium Lead Test Blanket Module with TESSIM-X. Nuclear Materials and Energy, 2022, Vol. 32, 101228, https://doi.org/10.1016/j.nme.2022.101228

37. Xu Y., Zuosheng W., Luo, L., Zan X., Zhu X., Xu Q., Wu, Y. Transport parameters and permeation behavior of hydrogen isotopes in the first wall materials

of future fusion reactors. Fusion Engineering and Design, 2020, Vol. 155, 111563. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111563.

38. Ананьев С.С., Днестровский А.Ю., Кукушкин А.С. Совместное моделирование топливных потоков в плазме и в системах инжекции и откачки ДЕМО-ТИН // ВАНТ Сер. Термоядерный синтез, 2020, Т. 43(4), С. 96—109, https://doi.org/10.21517/0202-3822-2020-43-4-96-109.

39. Ogorodnikova O.V., Roth J., Mayer M. Deuterium retention in tungsten in dependence of the surface conditions // Journal of Nucl. Mater., 2003, Vols. 313—316, P. 469—477, https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01375-2.

40. Moller W., Eckstein W. Tridyn – A TRIM simulation code including dynamic composition changes // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section, 1984, Vol. 2, Iss. 1—3, P. 814—818, https://doi.org/10.1016/0168-583X(84)90321-5.

41. Kukushkin A.S., Pacher H.D., Kotov V., Pacher G.W., Reiter D. Finalizing the ITER divertor design: The key role of SOLPS modeling // Fusion Eng. Des, 2011, V. 86. P. 2865—2873, https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2011.06.009.

42. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы: учебное пособие, М.: МИФИ, 2008, 144 с.

43. A. Sivak, P. Sivak. Energetic, crystallographic and diffusion characteristics of hydrogen isotopes in iron // Journal of Nucl. Mater., 2015, Vol. 461, P. 308—313, https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.03.

44. Zhang X., Xu K. Hydrogen diffusion behavior in tungsten under anisotropic strain // Journal of Nucl. Mater., 2018, Vol. 511, P. 574—581, https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.061.

45. Ferry L., Virot F., Ferro Y, et al. Diffusivity of hydrogen and properties of point defects in beryllium investigated by DFT // Journal of Nuclear Materials, 2019, Vol. 524, P. 323—329, https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.07.016.

46. Magnusson H., Frisk K. Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Copper // J. Phase Equilib. Diffus., 2017, Vol. 38, P. 65—69, https://doi.org/10.1007/s11669-017-0518-y.

47. Causey R.A., Karnesky R.A., Marchi C. San. Tritium Barriers and Tritium Diffusion in Fusion Reactors // Comprehensive Nuclear Materials, 2012, Vol. 4, P. 511—549, https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00116-6.

48. Založnik A. et al. Modeling the sharp deuterium release from beryllium co-deposits // Nuclear Fusion, 2019, Vol. 59, Iss. 12. 126027, https://doi.org/10.1088/1741-4326/ab407d.

49. Frauenfelder R. Solution and diffusion of hydrogen in tungsten //Journal of Vacuum Science and Technology, 1969, Vol. 6, №. 3, P. 388–397, https://doi.org/10.1116/1.1492699.

50. Macaulay-Newcombe R. G., Thompson D. A., Smeltzer W. W. Thermal absorption and desorption of deuterium in beryllium and beryllium oxide //Journal of nuclear materials., 1992, Vol. 191, P. 263—267, https://doi.org/10.1016/S0022-3115(09)80047-0.

51. Ogorodnikova O.V. Surface effects on plasma-driven tritium permeation through metals // Journal of Nuclear Materials, 2001, Vols. 290—293, P. 459—463, https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00642-5.

52. Was G. S. Fundamentals of radiation materials science: metals and alloys // Springer, 2016.

53. Hatano Y., Shimada M, Alimov V. Kh. et. al. Trapping of hydrogen isotopes in radiation defects formed in tungsten by neutron and ion irradiations // Journal of Nucl. Mater., 2013, Vol. 438, P. S114—S119, https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.01.018.

54. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы // М.: Изд. Центр «Академия», 2005, 192 с.

55. Grigorev P.Yu., Terentyev D.A. et al. Interaction of Hydrogen with Dislocations and Grain Boundaries in Tungsten // Journal of Surface Investigation. Xray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2015, Vol. 9(6), P. 1287—1292, https://doi.org/10.1134/S1027451015060270.

56. Terentyev D., Bonny G., Zhurkin E. E., Van Oost G., Noterdaeme J. M. Interaction of hydrogen with dislocations in tungsten: An atomistic study // Journal of Nuclear Materials, 2015, Vol. 465, P. 364—372, https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.013.

57. Zibrov M., Balden M., Dickmann. M., et al. Deuterium trapping by deformation-induced defects in tungsten. // Nuclear Fusion, 2019, Vol. 59, 106056, https://doi.org/10.1088/1741-4326/ab3c7e.

58. Zhang P., Zhao J., Wen B. Vacancy trapping mechanism for multiple hydrogen and helium in beryllium: a first-principles study //Journal of Physics: Condensed Matter, 2012, Vol. 24(9), 095004, https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/9/095004.

59. Zhou X., Marchand D. Chemomechanical origin of hydrogen trapping at grain boundaries in FCC metals // Phys. Rev. Lett., 2016, Vol. 116, 075502 https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.075502.

60. Lousada M. C., Korzhavyi P.A. Hydrogen sorption capacity of crystal lattice defects and low Miller index surfaces of copper // J. Mater. Sci., 2020, Vol. 55, P. 6623—6636, https://doi.org/10.1007/s10853-020-04459-z.

61. Korzhavyi P. A., Sandström, R. Monovacancy in copper: Trapping efficiency for hydrogen and oxygen impurities // Computational Materials Science, 2014, Vol. 84, P. 122—128, https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2013.11.065.

62. Tehranchi A., Zhang X., Lu G. Hydrogen–vacancy–dislocation interactions in  $\alpha$ -Fe // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 2017, Vol. 25, 025001, https://doi.org/10.1088/1361-651X/aa52cb.

63. Simpson E. L, Paxton A.T. Effect of applied strain on the interaction between hydrogen atoms and  $\frac{1}{2}(111)$  screw dislocations in  $\alpha$ - iron // International Journal of Hydrogen Energy, 2020, Vol. 45, Iss. 38, P. 20069—20079, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.050.

64. Reali L., Gilbert M. R., Boleininger M., Dudarev S. Intense  $\gamma$ -photon and high-energy electron production by neutron irradiation: effect of nuclear excitation on transport of defects // arXiv:2210.09667.

65. Causey R. A., Steck L. M. The effect of gamma radiation on the diffusion of tritium in 304 stainless steel. Journal of Nuclear Materials, 1984, Vols. 123(1—3), P. 1518—1522, https://doi.org/10.1016/0022-3115(84)90294-0.

66. Sivak A.B., Sivak P.A., Romanov V.A., Chernov V.M. Hydrogen diffusion in the elastic fields of dislocations in iron // Physics of Atomic Nuclei, 2016, Vol. 79(7), P. 1199–1203, https://doi.org/10.1134/S1063778816070115.

67. Xu J., Zhao J. First-principles study of hydrogen in perfect tungsten crystal // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms, Vol. 267(18), P. 3170-3174, https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.06.072.

68. Shimada M. et al. Deuterium retention in neutron-irradiated single-crystal tungsten //Fusion Engineering and Design, 2018, Vol. 136, P. 1161—1167, https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.04.094.

69. Bauer J. et al. Influence of near-surface blisters on deuterium transport in tungsten //Nuclear Fusion, 2017, Vol. 57(8), 086015, https://doi.org/10.1088/1741-4326/aa7212.

70. Buzi L. et al. Surface modifications and deuterium retention in polycrystalline and single crystal tungsten as a function of particle flux and temperature //Journal of nuclear materials, 2017, Vol. 495, P. 211—219, https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.08.026.

71. Eleveld H., Van Veen A. Deuterium interaction with impurities in tungsten studied with TDS //Journal of nuclear materials, 1992, Vol. 191, P. 433—438, https://doi.org/10.1016/S0022-3115(09)80082-2.

72.Zibrov M. et al. Experimental determination of the deuterium binding energy with vacancies in tungsten //Journal of Nuclear Materials, 2016, Vol. 477, P. 292—297, https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.04.052.

73.Gasparyan Y. M. et al. Thermal desorption from self-damaged tungsten exposed to deuterium atoms //Journal of Nuclear Materials, 2015, Vol. 463, P. 1013—1016, https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.022.

74. Hodille E. A. et al. Stabilization of defects by the presence of hydrogen in tungsten: simultaneous W-ion damaging and D-atom exposure //Nuclear Fusion, 2018, Vol. 59(1), 016011, https://doi.org/10.1088/1741-4326/aaec97.

УДК 667.657.2:539.217

# Влияние лаковых и металлических покрытий на влагопроницаемость и водородопроницаемость полимерных материалов

# Е. В. Сомкина, А. А. Тарасов, Ю. С. Белова, Н. С. Золотова, Н. Н. Балашова

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородская обл., EVSomkina@vniief.ru

В работе исследована возможность снижения проницаемости полимерных материалов путем нанесения на их поверхность тонкого металлического или лакового слоя. Исследования проводились на образцах, изготовленных из полиэтилена и поликарбоната и их комбинациях, с фторопластовой пленкой, металлическим или лаковым покрытием. Экспериментально установлены значения коэффициентов влаго- и водородопроницаемости однослойных и многослойных образцов. Установлено, что лаковые покрытия эффективнее снижают проницаемость полимерных материалов, чем металлические покрытия, нанесенные методом холодного газодинамического напыления. Зафиксировано, что комбинации полимеров с фторопластовой пленкой имеют низкую селективность проницаемости паров воды и водорода.

## Введение

В настоящее время полимерные материалы нашли широкое применение в отраслях сельского хозяйства, производства строительных материалов, пищевой и легкой промышленности. Они используются как конструкционные материалы для создания машин, аппаратов, деталей. Полимеры имеют разное строение, структуру и физико-химические свойства. Требования к полимерным материалам столь разнообразны, что невозможно создать однослойный полимер универсального назначения [1].

Для создания полимерных материалов с высоким комплексом защитных свойств используют комбинации более проницаемых полимеров с менее проницаемыми. В работе [2] отмечено, что послойное соединение полимеров имеет большую эффективность по сравнению с однослойными материалами, изготовленными из механической смеси полимеров. Наиболее эффективным способом получения пленочных материалов с заданными свойствами является конструирование многослойных конструкционных материалов, что позволяет получить многослойные пленки с хорошими барьерными свойствами. Установлено, что значительное снижение проницаемости многослойной пленки может быть достигнуто при использовании металлического или неорганического слоя [3].

Цель данной – работы исследовать защитные свойства многослойных конструкционных материалов, сформированных на полимерной подложке с применением металлических и неметаллических слоев.

## Экспериментальная часть

Для создания образцов многослойных конструкционных материалов применялись подложки диаметром 90 мм и высотой ~1 мм, изготовленные из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) по ГОСТ 16337-77 и поликарбоната (ПК) по ТУ 6-06-68-89.

ПЭВД – продукт полимеризации этилена при высоком давлении и температуре, он обладает высокой химической стойкостью, низкой газо- и влагопроницаемостью. ПК – продукт поликонденсации угольной кислоты с дифенолом, он обладает высокой стойкостью к атмосферным воздействиям (влаги, света, воздуха) [4]. Краткая характеристика используемых полимеров приведена в табл. 1.

Таблица 1

Материал Параметр	Полиэтилен высокого давления	Поликарбонат
Формула	[-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -] <sub>n</sub>	[-O-CO-O-R-O-] <sub>n</sub>
Плотность	0,919 г/см <sup>3</sup>	1,19–1,20 г/см <sup>3</sup>
Коэффициент водородопроницаемости при 20–25 °С	(5,7–8,0)·10 <sup>-17</sup> м <sup>2</sup> /(с·Па) [5] (2,5–3,5) 10 <sup>-15</sup> моль/(м·Па·с)	(10,2–10,5) · 10 <sup>-17</sup> м <sup>2</sup> /(с·Па) [5] (4,5–4,7) 10 <sup>-15</sup> моль/(м·Па·с)
Коэффициент влагопроницаемости при 20–25 °С	(4,2–8,3) 10 <sup>-16</sup> кг/(м·с·Па) [5] (0,23–0,46) 10 <sup>-13</sup> моль/(м·Па·с)	нет сведений

# Характеристика используемых полимеров и их справочные коэффициенты влаго- и водородопроницаемости

Согласно современным представлениям проницаемость через пленку газов, паров и низкомолекулярных жидкостей складывается из процессов сорбции, диффузии и десорбции. При оценке количества прошедшего через пленку вещества используют коэффициент проницаемости, который представляет собой произведение коэффициента диффузии на коэффициент сорбции (растворимости). Коэффициент диффузии зависит от химической природы и строения молекул полимера, а коэффициент растворимости зависит от природы диффундирующего вещества. С учетом этого, коэффициент проницаемости представляет собой функцию, зависящую от природы полимера, природы диффундирующего вещества и специфики взаимодействия полимера с диффундирующим веществом [6]. В данной работе устанавливались коэффициенты влаго- и водородопроницаемости образцов ПЭВД и ПК до и после нанесения на них модифицирующего слоя. Данные характеристики актуальны для систем с участием гидридов металлов, взаимодействующих с парами воды с образованием водорода.

Для проведения исследований нами изготавливались многослойные образцы. Металлический слой на поверхность ПЭВД и ПК наносился методом холодного газодинамического напыления с применением отечественной установки ДИМЕТ мод. 421. Метод основан на предварительном ускорении напыляемых частиц в сопле Лаваля до сверхзвуковой скорости, их соударении с материалом, последующей пластической деформации и создании однородного металлического слоя на поверхности подложки. Перед напылением поверхность образцов очищалась от загрязнений, обезжиривалась и высушивалась сжатым воздухом. Напыление порошков проводилось при низком давлении воздуха (~5 атм). Частицы порошка размером от 0,1 до 100 мкм разогревались в воздушном потоке до температуры 200-300 °C, ускорялись до 300 м/с и наносились на подложку. Для формирования металлического слоя использовались алюминиевые порошки ДИМЕТ марок А-10-00 и А-20-01 по ТУ 1791-001-40707672-2010. Порошок А-10-00 состоял из частиц алюминия, а порошок А-20-01 кроме частиц алюминия содержал небольшое количество оксида алюминия. При напылении на поверхности ПЭВД и ПК формировались металлические покрытия серого цвета. При этом визуально отмечено, что порошок А-20-01 образует на поверхности поликарбоната крайне тонкий и рыхлый слой. Изображения образцов с металлическими покрытиями, полученные с помощью цифровой микрофотографии, и микроструктуры их поверхности, зафиксированной методом электронной микроскопии в режиме регистрации отраженных электронов, приведены на рис. 1.



ПЭВД с слоем порошка марки А-10-00







ПК с слоем порошка марки А-20-01

Рис. 1. Окончание

Для формирования на поверхности ПЭВД и ПК лакового слоя нами были подобраны лакокрасочные материалы, которые обладают хорошей адгезионной прочностью с материалом подложки. На поверхность ПЭВД наносился фторопластовый лак ФП-525 по ТУ 6-10-1653-78, на поверхность ПК – кремнийорганический лак «Универсал» по ТУ 2229-021-07550073-04.

Кроме того, для оценки влияния тонких пленок на проницаемость полимерных подложек применялся фторопласт-4 марки ИО. Политетрафторэтилен имеет влаго- и водородопроницаемость ниже, чем ПЭВД и ПК: по литературным данным [5] его коэффициенты влаго- и водородопроницаемости равны 1,06·10<sup>-17</sup> м<sup>2</sup>/(с·Па) и (0,4–0,95)·10<sup>-16</sup> кг/(м·с·Па) соответственно.

Количественной характеристикой проницаемости однослойных и многослойных образцов служили коэффициенты влаго- и водородопроницаемости. Коэффициент влагопроницаемости определяется количеством паров воды, прошедших в единицу времени через единицу площади при единичных толщине и перепаде давления водных паров. Коэффициент водородопроницаемости показывает количество водорода, прошедшего в единицу времени через единицу площади при единичных толщине и перепаде давления водорода. Проницаемость материалов определяют прямыми и косвенными методами. В большинстве случаев проницаемость каждого материала определяется отдельно, причем с применением разных методов, что вносит некоторые погрешности в определении характеристик. В работе использован метод, который позволяет определить одновременно коэффициент влаго- и водородопроницаемости с применением гидридов металлов [7, 8].

Испытания по определению характеристик влаго- и водородопроницаемости образцов проводили на лабораторной установке при комнатной температуре в интервале ( $20\pm5$ ) °C. Установка состояла из двух измерительных ячеек, снабженных датчиками давления и термоэлектрическим преобразователем для измерения температуры. Каждые 24 часа фиксировали значения давлений в измерительных ячейках, продолжительность испытаний составляла 20–25 суток. Для обеспечения постоянства температур во время фиксирования параметров давления в измерительных ячейках проводилось термостатирование при температуре ( $24,5\pm0,5$ ) °C.

Для определения проницаемости исследуемый образец размещали между двумя камерами измерительной ячейки. В одну камеру помещали отпрессованную таблетку гидрида лития с содержанием водорода в массовом соотношении 12,7 %, в другую камеру – насыщенный водный раствор хлористого натрия. В ходе испытаний гидрид лития вступал во взаимодействие с парами воды, поступающими из камеры с водным раствором через полимерную мембрану, в результате химической реакции образовывался водород, который диффундировал через мембрану из камеры с гидридом в камеру с водным раствором. При установлении стационарного режима влаговодородообмена в рабочих камерах ячейки (через ~480–600 часов от момента начала испытаний) рассчитывались коэффициенты влаго- и водородопроницаемости по формулам

$$h(H_2 O) = \frac{(W_1 + W_2)}{RT_{\delta}^s} \cdot \frac{V_{CT}}{p_1^{H_2 O}}$$
(1)

$$h(H_2) = \frac{W_2}{RT_{\delta}^{\mathscr{S}}} \cdot \frac{V_{e_1}}{(\Delta \mathcal{F} + p_1^{H_2 \mathcal{O}})}$$
(2)

где  $h_{H_2O}$ ,  $h_{H_2}$  – коэффициенты влаго- и водородопроницаемости, соответственно моль/(м·Па·с);  $W_1, W_2$  – свободные объемы рабочих камер с водносолевым раствором и гидридом лития соответственно, м<sup>3</sup>;  $V_{cm.}$  – стационарная скорость изменения давления в рабочих камерах ячейки, Па/с;  $p_1^{H_2 O}$  – абсолютное давление паров воды над водно-солевым раствором, Па;  $\Delta \vec{P}$  – средняя разность абсолютных давлений в камерах с гидридом лития и водно-солевым раствором, рассчитанная по пяти последовательным измерениям в стационарном режиме влаговодородообмена, Па; s – рабочая площадь образца, м<sup>2</sup>;  $\delta$  – толщина образца, м; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура в ячейке, К.

Эффективность способа уменьшения влаго- и водородопроницаемости полимеров за счет применения тонких металлических и неметаллических слоев оценивали по параметру селективности (а), которой определялся как отношение проницаемостей по формуле

$$\alpha = \frac{h(H_2 0)}{h(H_2)} \tag{3}$$

где  $h(H_2 0)$  – коэффициент влагопроницаемости, моль/(м·Па·с);  $h(H_2)$  – коэффициент водородопроницаемости, моль/(м·Па·с).

Экспериментальные значения коэффициентов влаго- и водородопроницаемости, селективность однослойных и многослойных образцов представлены в таблицах 2, 3. Нумерация многослойных образцов в табл. 3 соответствует нумерации однослойных образцов в табл. 2, испытанных до нанесения покрытий.

Таблица 2

образца образца М	Толщина образиа б	Коэффициент п моль/(м	Селектив-		
	10 <sup>-3</sup> , м	h (H <sub>2</sub> O), 10 <sup>-13</sup>	h (H <sub>2</sub> ), 10 <sup>-15</sup>	ность	
1		1,318	0,15	2,10	7,1
2	— ПЭВД —	1,257	0,18	2,07	8,7
3		1,286	0,28	3,10	9,0
4		1,146	0,27	3,27	8,3
5		0,819	3,47	3,56	97,5
6	пк	1,119	2,92	3,04	96,1
7		0,953	2,90	3,24	89,5
8		0,793	2,76	3,60	76,7

Значения коэффициентов влаго- и водородопроницаемости, селективность однослойных образцов

#### Таблица 3

е образца	Полимер	Слой	Толщина образца б, 10 <sup>-3</sup> м	Коэффициент проницаемости, моль/(м·Па·с) h (H <sub>2</sub> O) h (H <sub>2</sub> )		Се- лек- тив-
Ř			- 2	10-13	10-15	ность
1		Порошок марки A-20-01 (δ = 0,05 мм)	1,368	0,12	2,67	4,5
2	ПЭВД	Порошок марки А-10-00 (б = 0,07 мм)	1,327	0,08	2,38	3,4
3		Лак ФП-525 (δ = 0,02 мм)	1,306	0,05	1,82	2,7
4		Фторопласт-4 (б = 0,05 мм)	1,196	0,08	0,55	1,5
5		Порошок марки A-20-01 (δ = 0,03 мм)	0,847	4,17	4,70	88,7
6	ПК	Порошок марки А-10-00 (б = 0,05 мм)	1,169	2,80	3,56	78,7
7		Лак «Универсал» (δ = 0,1 мм)	1,053	0,73	1,90	38,4
8		Фторопласт-4 ( $\delta = 0,05$ мм)	0,843	0,34	1,31	26,0

# Значения коэффициентов влаго- и водородопроницаемости и селективность многослойных образцов

# Обсуждение результатов

Процесс переноса паров воды и водорода в полимерных материалах происходит по механизму сорбция – диффузия – десорбция. Пары воды, содержащиеся в камере с водно-солевым раствором, сорбируются на поверхности полимерного образца, диффундируют сквозь слой и десорбируются с поверхности полимера. Пары воды, поступившие в камеру с гидридом лития, вступают в химическое взаимодействие, что приводит к образованию водорода. Водород сорбируется на поверхности полимерного образца, диффундирует сквозь слой и десорбируется с поверхности полимера. Данный процесс приводит к изменению давлений в измерительных ячейках.

У полимерных образцов с металлическим (или лаковым) слоем процесс массопереноса становится многостадийным и протекает аналогично полимер-

ным материалам. Однако, особенностью металлических слоев является способность молекул водорода диссоциировать на атомы.

Нанесение на поверхность полимера модифицирующего слоя не влияет на скорость диффузии вещества в полимерном образце, т.к. его объемные характеристики остаются прежними. Можно предположить, что причина изменения проницаемости в многослойной системе заключается в изменении сорбционных характеристик поверхности полимерного образца, либо в том, что дополнительный слой лимитирует стадию массопереноса.

Анализ результатов показал, что применение на ПЭВД металлического слоя из порошков А-10-00 и А-20-01 способствовало уменьшению проницаемости паров воды в 2,3 и 1,3 раза соответственно и при этом наблюдалось небольшое увеличение проницаемости водорода через многослойные образцы. При применении на ПК металлического слоя из порошка А-10-00 наблюдалось небольшое уменьшение проницаемости паров воды и увеличение проницаемости водорода через многослойный образец. При применении на ПК порошка А-20-01 увеличивалась влаго- и водородопроницаемость. Это может свидетельствовать о том, что проницаемость металлического слоя по водороду выше, чем по парам воды. Судя по тому, что снижение проницаемости по воде и водороду у образцов ПЭВД и ПК с металлическим слоем невелико, а в некоторых случаях проницаемость увеличивается, нет причин говорить о том, что металлический слой значительно менее проницаем для паров воды и водорода, чем, полимер.

На полимерных образцах формируются тонкие и рыхлые металлические слои с толщиной слоя: на поверхности ПЭВД – 0,05–0,07 мм, на поверхности ПК – 0,03–0,05 мм. В литературе отмечалось [9], что металлические слои, сформированные методом холодного газодинамического напыления, обладают пористостью ~4–15 %. Изучение поверхности образцов с металлическими покрытиями (см. рис. 1) показывает, что они обладают пористой и неоднородной структурой, что влияет на их проницаемость. Кроме того, в процессе напыления может происходить абразивное действие порошка на поверхность полимера или иное влияние металлизации на сорбционные характеристики поверхности.

В случае применения фторопластового или лакового слоя на поверхности ПЭВД и ПК наблюдалось закономерное уменьшение проницаемости паров воды и водорода. Результаты испытаний подтверждают тот факт, что многослойные пленки менее проницаемые по сравнению с однослойными пленками [10]. При использовании лакового слоя наблюдалось снижение проницаемости паров воды в 4–5 раз, а по водороду – в 1,7 раз. При применении фторопластового слоя зафиксировано снижение влаго- и водородопроницаемости ПЭВД в 3,4 и 6 раз, ПК в 8 и 2,8 раза соответственно. Таким образом, влагои водородопроницаемость лакового и фторопластового слоя ниже по сравнению с исходными полимерными образцами. Селективность проницаемости многослойных образцов с металлическим слоем из порошка А-10-00 на ПЭВД снижалась в 2,6 раза, на ПК – 1,2 раза. Селективность проницаемости многослойных образцов с лаковым слоем на ПЭВД снижалась в 3,3 раза, на ПК – 2,3 раза. Селективность проницаемости многослойных образцов с фторопластовым слоем на ПЭВД снижалась в 5,5 раз, на ПК – 2,9 раз.

Лаковые покрытия способствуют снижению селективности полимерных материалов в большей степени, чем металлические покрытия, но в меньшей степени, чем это наблюдается при применении фторопластового слоя. Таким образом, лаковые покрытия более эффективно ограничивают пропускание паров воды и водорода, что может быть использовано для герметизации изделий, для создания покрытий с требуемой проницаемостью.

## Заключение

В данной работе экспериментально установлены коэффициенты влагои водородопроницаемости конструкционных материалов с применением металлических, лаковых и фторопластовых слоев. Проанализированы данные по проницаемости однослойных и многослойных образцов. Выявлено снижение селективности проницаемости многослойных образцов в сравнении с однослойными образцами. Металлические покрытия, сформированные методом холодного газодинамического напыления на поверхности ПЭВД и ПК, в ряде случаев способствуют снижению проницаемости паров воды и увеличению проницаемости водорода. Лаковые покрытия наряду с фторопластовым слоем способствуют снижению проницаемости паров воды и водорода. Установлено, что многослойные образцы с фторопластовым слоем имеют низкую селективность проницаемости паров воды и водорода.

## Список литературы

1. Садова А. Н., Бударина Л. А., Серова В. Н., Заикин А. Е. Технология получения полимерных пленок специального назначения и методы исследования их свойств: учебное пособие. Под редакцией О. В. Стоянов. Казань: КНИТУ. 2014. С. 182.

2. Алунина А. Е., Колесников А. А. Особенности влагопереноса в композициях на основе смесей полимеров. Химия и химическая технология. 2003. Т. 46, № 1.

3. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия. 1974, 272 с. 4. Максанова Л. А. Аюрова О. Ж. Полимерные соединение и их применение: учебное пособие. Улан-Удэ: ВСГТУ. 2001, 356 с.

5. Воробьева Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов. М.: Химия. 1981, 296 с.

6. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: учебное пособие для вузов. Л.: Химия. 1981, 352 с.

7. Ермичев С. Г. Применение гидридов металлов для определения влаго- и водородопроницаемости материалов. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2004. № 12.

8. Горелов А. М., Ермичев С. Г., Малеванный С. И. Установка по определению газопроницаемости. Третья всероссийская конференция «Химия поверхности и нанотехнология» Тезисы докладов. СПб.: ООО «ИК Синтез». 2006, 320 с.

9. Алхимов А. П., Косарев В. Ф., Плохов А. В. Научные основы технологии холодного газодинамического напыления (ХГН) и свойства напыленных материалов: монография. Новосибирск: Изд-во НГТУ. 2006, 280 с.

10. Massey L. K. Permeability properties of plastics and elastomers. NY: Plastics Design Library. 2003.

# СЕКЦИЯ 2

# МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ ВОДОРОДА

УДК 621.039.6:621-03

# Проблема выбора материалов первой стенки и дивертора термоядерных реакторов

## А. В. Голубева

#### НИЦ «Курчатовский институт», Москва

golubeva\_av@nrcki.ru

Термоядерный реактор – установка, в которой протекает реакция синтеза тяжёлых изотопов из более лёгких с выделением энергии. В первую очередь будет реализована реакция на смеси тяжёлых изотопов водорода – дейтерия и трития. Материалы первой стенки термоядерных реакторов будут работать в экстремальных условиях плазменного облучения, высоких тепловых нагрузок и высокодозного нейтронного облучения. К обращённым к плазме материалам защитной облицовки и конструкционным материалам выдвигаются жёсткие требования, включая высокую теплопроводность, длительную стабильность термомеханических свойств под нейтронным облучением, быстрый спад наведённой активности. Удовлетворить всей совокупности требований до сих пор не удаётся, поэтому выбор материалов первой стенки представляет собой серьёзную проблему, которой и посвящена данная статья. В данной работе рассмотрены достоинства и недостатки материалов, которые являются основными кандидатами на роль обращённых к плазме и конструкционных материалов первой стенки термоядерного реактора.

#### 1. Введение

#### 1.1. Термоядерный реактор

Термоядерная реакция – это реакция синтеза тяжёлых изотопов из более лёгких. В диапазоне масс ядер 1 ÷ 10 а.е.м. удельная энергия связи на нуклон резко возрастает [1]. Поэтому реакции синтеза на лёгких ядрах идут с выделением энергии, причём тем большей, чем меньше массы участвующих в реакции частиц. Из всех возможных термоядерных реакций проще всего осуществить реакцию синтеза на смеси тяжёлых изотопов водорода – дейтерия и трития:

$$D + T \rightarrow {}^{4}He (3.5 \text{ M} \Rightarrow B) + n (14.1 \text{ M} \Rightarrow B),$$
 (1)

потому что сечение D-T реакции наибольшее (на 2 и более порядка больше) чем сечение следующей наиболее перспективной D-D реакции в достижимом диапазоне температур плазмы 10–30 кэВ [2].

Чтобы реакция синтеза осуществилась, атомы должны сблизиться, преодолев кулоновское отталкивание ядер, поэтому необходимо, чтобы они обладали большой скоростью друг относительно друга. В термоядерном реакторе (ТЯР) D-T реакцию будут осуществлять в вакуумной камере, в горячей плазме с температурой порядка 20 кэВ (выше 100 миллионов кельвин!). Такую температуру не может выдержать ни один материал, поэтому горячая плазма будет удерживаться внутри вложенных магнитных поверхностей тороидальной формы. В этой ситуации на стенки камеры будут попадать в основном частицы из периферийной, пристеночной плазмы, где температура гораздо ниже, но, тем не менее, достаточно велика, до 100 эВ.

Международный термоядерный экспериментальный реактор ИТЭР – первый в мире термоядерный реактор, на котором будут отработаны необходимые технологии, сейчас строится в г. Кадараш, Франция [3]. После запуска реактора ИТЭР и анализа полученных результатов должны активизироваться работы по созданию термоядерных реакторов следующих поколений. ИТЭР должен продемонстрировать зажигание термоядерной реакции, а производство электрической энергии из энергии термоядерного синтеза продемонстрируют реакторы ДЕМО (от слова демонстрировать). Полезным продуктом реакции (1) на D-T смеси могут быть не только энергия, но и нейтроны. Термоядерный реактор – источник нейтронов (ТИН) может быть весьма востребован атомной энергетикой для создания гибридных установок синтезделение [4].

Первой стенкой термоядерного реактора называют совокупность элементов конструкции, обращённых непосредственно к плазме. Первая стенка отделяет область, где осуществляется термоядерная реакция, от всех остальных частей термоядерной установки. Материалы первой стенки по выполняемым функциям можно разделить на обращённые к плазме материалы (ОПМ), конструкционные материалы (КМ) и теплоотводящие материалы.

Конструкционные материалы – это материалы, из которых изготовлена стенка вакуумного объёма. Стенка вакуумной камеры практически не будет облучаться плазмой (практически, потому что облучения патрубков, смотрящий на плазму, вероятно, избежать не удастся). Конструкционные материалы будут находиться в вакууме, где остаточный газ будет представлять собой смесь дейтерия, трития, гелия. Помимо воздействия этой смеси, эти материалы будут подвергаться нейтронному облучению и, в случае контакта с теплоносителем – коррозии.

Обращённые к плазме материалы – это материалы облицовки, которая защищает стенку камеры от плазменного облучения. Обращённые к плазме материалы облучаются пристеночной плазмой, приходящими из центральной плазмы нейтралами перезарядки и нейтронами, образованными в реакции термоядерного синтеза. ОПМ принимают на себя колоссальные потоки энергии.

Функция теплоотводящих материалов – быстрый отвод тепла от ОПМ. Теплоотводящие материалы облучаются нейтронами и в ряде случаев (в зависимости от конструкции конкретного элемента первой стенки) контактируют с остаточным газом.

В современных токамаках геометрия силовых линий магнитного поля примерно такая, как на рисунке 1, где схематически изображено сечение стро-

ящегося реактора ИТЭР. Замкнутые магнитные поверхности, вложенные друг в друга, как матрёшки, ограничены сепаратрисой – магнитной поверхностью, которая имеет выход на поверхность камеры в области дивертора, на рис. 1 выделенного оранжевым цветом. Вне сепаратрисы силовые магнитные линии разомкнуты. Область плазмы вне сепаратрисы называется обдирочный слой (scrape-of-layer, SOL). Частицы, составляющие этой слой, не удерживаются

магнитным полем и попадают на стенки. Наибольшая нагрузка приходится на область дивертора, где силовые линии пересекают поверхность защитной облицовки. Предназначение дивертора принимать на себя поток частиц из пристеночного слоя плазмы, с целью очистки плазмы от продуктов распыления и гелия, образовавшегося в реакции (1). «Выхлоп» токамака-реактора, откачиваемый в области дивертора далее должен проходить систему разделения изотопов, и выделенный из выхлопа тритий должен быть возвращаем в топливный цикл. Нагрузка на пластины дивертора на порядок выше, чем на стенку. Поэтому обращённые к плазме материалы делят на две группы: материалы стенки и материалы дивертора. К материалам дивертора требования гораздо жёстче.



Рис. 1. Схематичное изображение сечения термоядерного реактора ИТЭР. По состоянию на июнь 2023 г. область дивертора облицована вольфрамом, стенка – бериллием

#### 1.2. Условия на первой стенке

В таблице 1 собраны некоторые параметры реакторов и условия, в которых должны работать материалы первой стенки в проектах ИТЭР, ГРУ (гибридная реакторная установка, разрабатываемая в НИЦ Курчатовский институт [5]), ДЕМО. Если не указана конкретная установка ДЕМО – обобщено по проектам: отечественному ДЕМО-РФ, он же ДЕМО-С [6] европейскому EU-DEMO [7], китайскому CFETR [<sup>8</sup>], корейскому К-DEMO [9], японскому JA-DEMO [10]). Поскольку реактор ИТЭР уже строится, а прочие установки находятся на этапах концептуального или эскизного проекта, параметры реактора ИТЭР рассчитаны наиболее тщательно, а для установок следующих поколений не все параметры на данный момент известны, а если известны – речь идёт скорее о целевых показателях, которые вполне могут в дальнейшем поменяться.

#### Таблица 1

Условия, в которых будут работать материалы термоядерных установок

		ИТЭР	ГРУ	ДЕМО
Запуск		2025 или позже	2040 или позже	2050 - 2070
Режим	и работы	импульсный, 400 с [12]	стационарный	квазистационарный (EU) или стационарный (все остальные)
t горения	н плазмы, ч	4700 [11]	~ 20 лет	90000 [11] (10 лет)
ТЯ мощи	ность, МВт	500 [12]	40 [13]	974-2200 [14] JA ≤ 2910 [6] RF
	n/c	10 <sup>20</sup> [15]	$> 10^{19} \mathrm{n/c} [16]$	7·10 <sup>20</sup> n/c [17] EU
Источник n	за всё время работы ре- актора (да- лее «за всё время»)	~ 10 <sup>27</sup>	$\sim 5 \cdot 10^{27}$	~ 10 <sup>29</sup> (EU [17])
Поток п н	а ОПМ, <i>n</i> /м <sup>2</sup>	$\leq 4.4 \cdot 10^{17}$		1.7·10 <sup>18</sup> [19], EU,
	С	[18, ctp. 97], 2007		дивертор
Повреж-	ОПМ	за всё время: W – 0.54 [20] Be – 1.7 [19]	за всё время: ≥ 20, 200 аррт Не	< 2.6 / год [14] ЈА
дения, с.н.а.	ТМ	за всё время: ≤ 5.3 [12]	-	< 10.9 / год [14] ЈА
	KM (SS)	за всё время: < 3 [12] < 4 [19]	-	< 6 / год [14] ЈА
Поток	Стенка	$10^{20} - 10^{21} [21]$	-	=
частиц, 1/м <sup>2</sup>	Дивертор	$10^{20} - 10^{24}$ [22]	-	10 <sup>24</sup> [19], EU
Поток тепла, MBт/м <sup>2</sup>	Стенка	1 [12] (50 % из плазмы, 50 % - n) 4.7 [23]	≤ 5 [ <sup>24</sup> ]	1-1.5 [25] EU (цель: снизить по- тери n по дороге в бланкет)
	Дивертор	10 (20) [12]	≤ 10 [13, 24]	10 (20) [19], EU 10 [6] RF
Темпе- ратура ОПМ, К	ОПМ - стенка	450-900 (1300) [26]	-	-
	ОПМ - ди- вертор	800-1800 (2200) [26] ЭЛМы, срыв ≤ 3695 (Т <sub>пл</sub> (W)) [25] EU	-	-
	КМ (стали)	450-800 [26]	-	-

Сокращения в таблице: ОПМ – обращённые к плазме материалы, ТМ – теплоотводящие материалы, КМ – конструкционные материалы, ЕU – европейский проект ДЕМО, ЈА – японский проект ДЕМО. Если приведены два значения, второе из которых помещено в скобки, первое относится к нормальному функционированию реактора, второе – пиковая нагрузка. Реактор ИТЭР будет работать в импульсном режиме, с длительностью разряда 400 с и больше. Большинство установок следующих поколений будут работать в стационарном режиме, проект DEMO-EU предполагает разряды длительностью 2 часа. Во всех случаях суммарное время горения термоядерной плазмы будет существенно больше, чем у реактора ИТЭР. Вдобавок мощность реакторов ДЕМО как нейтронных источников выше, чем реактора ИТЭР. Поэтому в установках следующих поколений суммарная доза облучения нейтронами будет существенно выше, равно как и уровень нейтронных повреждений.

Что касается потоков частиц плазмы и тепла на поверхности первой стенки и дивертора, во всех проектах фигурируют те же цифры, что и у реактора ИТЭР:

• тепловая нагрузка ~1 MBт/м<sup>2</sup> нейтронной мощности на первую стенку и суммарная нагрузка в диверторе 10 MBт/м<sup>2</sup> при нормальной работе установки и до 20 MBт/м<sup>2</sup> при переходных процессах (1).

• потоки частиц плазмы на поверхность, ожидаемые в реакторе ИТЭР (до ~ $10^{21}$ /м<sup>2</sup>с на стенке и до ~ $10^{24}$ /м<sup>2</sup>с на пластины дивертора) вряд ли будут превышены в следующих установках.

Это связано с тем, что условия реактора ИТЭР являются предельными по отношению к текущим техническим возможностям. Увеличение тепловой нагрузки требует разработки новых материалов и инженерных решений по теплоотводу. Проекты следующих установок разрабатывают исходя из текущих возможностей по материалам.

#### 1.2.1. Процессы при нейтронном облучении

При облучении материала высокоэнергетичными нейтронами происходят:

- процессы упругого и неупругого рассеяния нейтронов на атомах решётки. При этом атомы могут менять своё положение в решётке;

- ядерные реакции с образованием водорода, гелия и продуктов трансмутации.

Из-за нейтронного облучения происходит ряд процессов деградации металлов и сплавов. Один из них – *вакансионное распухание*. Под облучением генерируются френкелевские пары (вакансия – межузельный атом). Межузельные атомы группируются в дислокационные петли, вакансии – в полости. Если при нейтронном облучении в объеме материала образуется гелий, это существенно усугубляет ситуацию. В результате в буквальном смысле деталь распухает – меняет свои макроскопические размеры и форму.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Следует иметь ввиду, что в токамаках возможны большие срывы плазмы, когда теряется контроль над плазмой и вся энергия, запасённая в плазменном шнуре, одномоментно уходит на стенку за времена порядка 1-10 мс. В таких случаях, даже если срыв удаётся своевременно смягчить, кратковременные тепловые нагрузки на ОПМ окажутся в разы выше, чем 10-20 МВт. Проект DEMO-EU предполагает 25 таких событий за время работы реактора. Расчётное энерговыделение на пластинах дивертора в проекте DEMO-EU составит  $\leq 1$  ГДж в течение 1-4 мс [19]

Причина *радиационного упрочнения* состоит в том, что образующиеся под действием нейтронного облучения радиационные дефекты и их скопления закрепляют дислокации и препятствуют их движению. В результате существенно снижается пластичность материала. Радиационное упрочнение усугубляет упрочнение вследствие старения при повышенных температурах.

Радиационное упрочнение часто сопровождает охрупчивание.

Низкотемпературное радиационное охрупчивание (НТРО) происходит при относительно низких температурах из-за формирования кластеров дефектов на гранях зёрен. НТРО обратимо, устраняется длительным отжигом. В результате НТРО температура перехода из пластичного состояния в хрупкое (порог хладноломкости) существенно повышается. У стали температура хрупко-вязкого перехода под действием нейтронного облучения при рабочих температурах ТЯР (~250 °C) может стать выше комнатной, например, в [27] порог хладноломкости стали F82H после нейтронного облучения достиг 155 °C.

**Высокотемпературное радиационное охрупчивание** (ВТРО) происходит при  $T > 0.5T_{плавления}$ . Одна из основных причин – агломерация наработанного под облучением Не в пузырьках на границах зёрен. ВТРО – необратимый процесс.

**Радиационная ползучесть** заключается в том, что под действием нейтронного облучения изменение формы детали из-за механических нагрузок и при повышенной температуре значительно превышает изменение формы в тех же условиях, но без нейтронного облучения.

**Фазовая нестабильность** – это изменение фазового состава материала, что приводит к изменению его физико-химических свойств. Фазовую нестабильность можно проиллюстрировать дестабилизацией аустенита и образованием участков ферритной фазы в малоактивируемой аустенитной стали после нейтронного облучения [28].

Таким образом, в результате нейтронного облучения механические свойства материалов неизбежно меняются в худшую сторону. Диапазон рабочих температур материала под нейтронным облучением снизу ограничен низкотемпературным упрочнением (~ 0,2T<sub>плавления</sub>), сверху – ВТРО (~ 0.5T<sub>плавления</sub>) [29].

#### 1.2.2. Взаимодействие водорода с материалами ТЯР

Рассмотрим процессы, происходящие при взаимодействии водорода с материалами первой стенки термоядерных реакторов. Не считая экзотических и крайне короткоживущих вариантов, у водорода есть три изотопа: стабильные протий (H) и дейтерий (D) и радиоактивный тритий (T) с периодом полураспада 12,3 года. С точки зрения применения в ТЯР интерес представляют дейтерий и тритий. Взаимодействие изотопов водорода с материалом происходит сходным образом, за исключением радиоактивного распада трития. Здесь и далее под водородом понимается любой изотоп водорода: протий (H), дейтерий (D), тритий (T). Напомним, что обращённые к плазме материалы защитной облицовки облучаются энергетичными ионами и нейтралами плазмы, а конструкционные материалы, из которых изготовлена стенка вакуумной

обратное газовыделение ловушка D2 K<sub>R1</sub> захват  $D_2$ захват облучение. Іо обратное газовыделение D, 10(1-RN) проникновение отражение, І₀R ловушка 8 D проникновение K<sub>R2</sub> D О твердое тел металл газ газ a) б)

камеры взаимодействуют с газом. Процессы взаимодействия изотопов водорода с металлами иллюстрирует рис. 2.

Рис. 2. Взаимодействие дейтерия с материалами: а) газообразный дейтерий; б) ионы дейтерия

Если металл находится в среде газа (рис. 2.а) молекула водорода может сорбироваться на поверхности и диссоциировать на атомы. Для того, чтобы попасть вглубь материала, атому нужно преодолеть поверхностный энергетический барьер, величина которого зависит от состояния поверхности. Если на поверхности присутствует слой окисла, он существенно затрудняет проникновение водорода внутрь. Если атом водорода попадает в объём металла, он диффундирует по междоузлиям, и может вернуться ко входной поверхности, формируя поток обратного газовыделения, или покинуть материал с обратной стороны условной мембраны, формируя проникающий поток, или быть захваченным в ловушку в металле, в качестве которой может выступать практически любой дефект кристаллической решётки. Тритий – бетта-радиоактивен, так что в результате распада трития

$$T \rightarrow {}^{3}\text{He} + e (7.5 \text{ k})$$

в объёме контактирующего с тритием материала будет нарабатываться радиогенный гелий. Так как гелий гораздо менее подвижен в металлах, чем водород, он скапливается в газонаполненных полостях в объёме, искажая кристаллическую решётку и ухудшая свойства металла вследствие гелиевого охрупчивания.

При ионном облучении помимо перечисленного происходит распыление поверхности. Существенное отличия ионного облучения от взаимодействия с газом заключается в том, что энергетичная частица сходу преодолевает поверхностный барьер, так что на глубине внедрения могут быть достигнуты концентрации водорода, существенно превышающие те, что могут быть достигнуты при взаимодействии с газом.

В 2007 г было зафиксировано, что в материалах реактора ИТЭР внутри камеры, включая пыль, образованную из ОПМ, допускается накопить не более 700 г трития [18, стр. 47]. Эта величина получена из расчёта последствий аварии, при которой накопленный внутри камеры тритий попадает в атмосферу. Для реакторов ДЕМО обычно используют эту же величину в качестве предельно допустимого уровня. Если интегральный захват в камере будет приближаться к этой величине, реактор необходимо будет останавливать и проводить процедуры детритизации. Для промышленной установки желательно, чтобы такие процедуры были редки или вообще не требовались, то есть захват трития в конструкциях термоядерных реакторов должен быть насколько возможно минимизирован.

#### 1.2.3. Чего мы хотим? Идеальные материалы первой стенки

Какими бы мы хотели видеть идеальные материалы первой стенки? В первую очередь нужно, чтобы они выдерживали экстремальные условия в термоядерном реакторе весь срок работы реактора, если их нельзя заменить (корпус вакуумной камеры) или несколько (~5–10) лет, если возможна замена элементов (защитная облицовка). Детали, изготовленные из этих материалов должны в допустимых пределах сохранять свои форму, размер, термомеханические свойства.

Во-вторых, необходимо, чтобы материалы были в состоянии отводить ожидаемые тепловые потоки, то есть теплопроводность должна быть высокой.

В-третьих, крайне желательно, чтобы материал был малоактивируемым под облучением нейтронами термоядерного спектра. Концепция малоактивируемых материалов предполагает, что либо наведённая активность невелика, либо быстро спадает [30], и за время не более 100 лет после вывода установки из эксплуатации мощность излучения упадёт настолько, что реактор можно будет демонтировать и утилизировать.

Обращённые к плазме материалы неизбежно будут распыляться. Частица, попавшая в плазму, излучает энергию, причём потери на тормозное излучение [31]

$$q \approx 1.5 \times 10^{-2t} n_{e} \sum n_{t} Z_{t}^{2} \sqrt{T_{e}}$$
(3)

и рекомбинационное излучение [31]

$$q \approx 5 \times 10^{-22} n_e \sum n_t Z_t^4 \frac{1}{\sqrt{T_e}} \tag{4}$$

пропорциональны  $Z^2$  и  $Z^4$  соответственно. В формулах (3) и (4)  $n_e$  и  $n_i$  – плотности электронов и ионов в плазме,  $Z_i$  – заряд иона,  $T_e$  – электронная температура. Чтобы не допустить заметного охлаждения плазмы вследствие попадания в неё распылённых ОПМ или материал облучаемой плазмой стенки должен быть с малым атомным номером, или коэффициент распыления (отношение числа распылённых атомов  $N_r$  к числу атомов или ионов, облучивших поверхности  $N_i$ )

$$R = N_r / N_i \tag{5}$$

должен быть крайне низким, в идеале – нулевым.

Кроме перечисленного, необходимо обеспечить безопасность: нужно, чтобы при любой аварии не было необходимости эвакуировать население. В этой связи нужно, чтобы используемые материалы и нарабатываемые продукты трансмутации не были очень токсичны.

Ко всему перечисленному нужно добавить, что поскольку тритий радиоактивен, дорог и доступен в ограниченном количестве, желательно, чтобы его захват в материалах и его потоки сквозь материалы за пределы камеры были бы минимальны.

Идеальных материалов, которые соответствовали бы всем перечисленным требованиям и пожеланиям, не существует. Именно поэтому выбор материалов первой стенки ТЯР представляет собой одну большую проблему, которой и посвящена данная статья.

# 2. Обращённые к плазме материалы

Напомним, что обращённые к плазме материалы принимают на себя высокие потоки энергии (1 МВт/м<sup>2</sup> на стенке, 10-20 МВт/м<sup>2</sup> в диверторе), облучаясь:

– пристеночной плазмой – смесью ионов  $D^+$ ,  $T^+$ ,  $He^{2+}$  с примесью некоторого количества ионов, образовавшихся при распылении обращённых к плазме поверхностей. Энергия ионов пристеночной плазмы приходится на диапазон до 100 эВ, максимум энергетического распределения приходится на энергию ниже 10 эВ;

 нейтралами перезарядки, приходящими из центральных областей плазмы, с характерными энергиями ~ несколько кэВ;

- нейтронами термоядерного спектра с энергией до 14.1 МэВ.

В качестве возможных обращённых к плазме материалов ТЯР рассматривают бериллий, материалы на основе углерода, вольфрам, литий и – с рядом оговорок – сталь.

#### 2.1. Термостойкость

Из табл. 2, в которой приведены температуры плавления и кипения (для углеродных материалов – возгонки) обращённых к плазме материалов видно, что наиболее термостойкими из них являются углеродные и вольфрамовые материалы.

Таблица 2

	Т плавления, °С	Т кипения, °С
Be	1287	2471
С при Р ≤ 1 атм.	не плавится	не кипит сублимация в вакууме ~ 4273
W	3422	5555
Li (LiD)	180 (692)	1339
Сталь	1400–1530	~ 3000

Температуры плавления и кипения / возгонки основных обращённых к плазме материалов термоядерных реакторов.

#### 2.2. Теплопроводность

На рис. 3 приведены коэффициенты теплопроводности основных обращённых к плазме и конструкционных материалов из ряда литературных источников. Приведённые значения являются приблизительными и даны скорее для понимания порядка величин, поскольку теплопроводность материала зависит от микроструктуры, то есть от способа подготовки и от истории образца, от ориентации по отношению к выделенным направлениям в материале. Очень высокой теплопроводностью обладают теплоотводящие материалы – медь и бронза. Из обращённых к плазме материалов теплопроводность бериллия и вольфрама также достаточно высока, в 5-6 раз выше теплопроводности сталей в диапазоне рабочих температур. Теплопроводность материалов на основе углерода имеет широкий разброс в силу большого разнообразия их микроструктуры, и зависит от плотности (чем выше пористость, тем ниже теплопроводность), а в анизотропных композитных материалах также от направления по отношению к базисным плоскостям. На рисунке 3 приведён разброс теплопроводности для отечественного мелкозернистого графита МПГ-6 разной плотности.



Рис. 3. Коэффициенты теплопроводности основных материалов стенки ТЯР в зависимости от температуры. Данные по материалам работ: Cu – [32], CuCrZr – [33], W – [32], Be (с 1,2 вес. % примесей) – [34], мелкозернистый графит МПГ-6 разной плотности - [35], Li – [32], Sn – [32], SiC самосвязанный – [36], SiC монокристаллический – [37, 38, 39], ЭК-181 [40], 12Х18Н10Т [41].

Теплопроводность монокристаллического карбида кремния при комнатной температуре оказывается даже выше, чем теплопроводность меди. Однако при комнатной температуре SiC (карборунд) хрупок. Эту проблему пытаются преодолеть, разрабатывая кремний-углеродные композитные материалы SiC<sub>1</sub>/SiC, чья теплопроводность пока существенно (в 10 раз и более [42]) ниже, чем теплопроводность монокристаллического SiC.

#### 2.3. Распыление

Условие распыления при ионном облучении заключается в том, чтобы энергия, передаваемая в столкновении атому решётки, превышала энергию связи атома с решёткой. Для каждой пары налетающая частица – облучаемое вещество существует своя пороговая энергия распыления  $E_{\rm n}$ , ниже которой распыление не происходит. В табл. 3 представлены пороговые энергии рас-

пыления основных ОПМ ТЯР. Значительная часть данных взята из работы [43], авторы которой в одних и тех же условиях исследовали распыление различных материалов при облучении моноэнергетичным пучком ионов, а также проводили численное моделирование распыления (при помощи кода TRIM.SP).

Таблица 3

Ион	]	Н	I	C	Т	H	le
	Расчёт [43]	Экспе- римент	Расчёт [43]	Экспе- римент	Расчёт [43]	Расчёт [43]	Экспе- римент
Be (*)	12,1	35,1 [43] 12 [43] (*)	9,8	26,2 [43] 10 [43] (*)	10,3	13,9	44,5 [43]
Li			5,6		6,4		
С	27,3		24,3		22,4		
Fe		67 [43]		45 [43]		20	26 [43]
W		429 [43]	201	178 [43] 160 [ <sup>44</sup> ]	129		107 [43]

Пороговые энергии распыления, эВ, основных обращённых к плазме материалов ТЯР при облучении по нормали к поверхности ионами H, D, T, He.

В табл. 3 приведены 2 значения пороговой энергии распыления бериллия. Пороговая энергия распыления при комнатной температуре оказывается в 2–3 раза выше расчётной. Дело в том, что при комнатной температуре даже при очень хорошем вакууме поверхность бериллия покрыта слоем окисла. Поскольку кислород тяжелее, для его распыления требуется передать большую энергию, чем для распыления атома бериллия. Звёздочкой (\*) помечены данные, полученные при 650°С. Эта температура была выбрана, чтобы избежать окисления поверхности и это удалось, поскольку экспериментально определённая пороговая энергия распыления совпала с расчётной.

Из таблицы видно, что пороговые энергии распыления вольфрама компонентами термоядерной плазмы – ионами D, T, He, выше 100 эВ. Следовательно, вольфрам – единственный из рассматриваемых материалов, который не будет распыляться ионами пристеночной плазмы. Совсем избежать распыления вольфрама не удастся, так как помимо ионов пристеночной плазмы обращённые к плазме поверхности ТЯР облучают нейтралы перезарядки с энергиями ~ кэВ. Однако число их относительно невелико, и опыт токамаков ASDEX-U и JET, успешно функционирующих с вольфрамовой облицовкой камеры, показывает, что загрязнение плазмы вольфрамовой примесью оказывается не критичным.

На рис. 4 представлены зависимости коэффициентов распыления (5) возможных обращённых к плазме материалов от энергии ионов дейтерия, облучающих поверхность. На рисунке диапазон энергий пристеночной плазмы реактора ИТЭР выделен цветом.



Рис. 4. Коэффициенты распыления обращённых к плазме материалов при комнатной температуре в зависимости от энергии облучающих ионов дейтерия, данные из [43]: Ве, С, Fe, W – эксперимент, Li – моделирование. Диапазон энергий пристеночной плазмы ИТЭР выделен серым цветом

Для большинства материалов коэффициент распыления снижается с уменьшением энергии облучающих ионов. Однако для углеродных материалов, облучаемых ионами водорода, это не так. Из рис. 4 мы видим, что коэффициент распыления графита максимален и постоянен в области низких энергий, характерных для пристеночной плазмы. Причина в том, что углерод распыляется водородом не только физически, за счёт передачи атомам материала кинетической энергии, достаточной для разрыва связей с решёткой, но и химически, за счёт образования летучих углеводородов. Поскольку углерод – атом с малым атомным номером, примесь его в плазме не приводит к критичному охлаждению плазмы. Однако следствием высокого распыления углерода, как мы увидим далее, станет неприемлемо высокий захват трития в стенке ТЯР.

Коэффициент распыления лития даже при комнатной температуре довольно высок. При повышенных температурах, при которых будут работать стенка и дивертор, литий будет расплавлен. Оторвать атом от поверхности жидкости проще, чем разорвать его связи с кристаллической решёткой. Поэтому коэффициент распыления жидкого лития будет выше, чем по расчётам для комнатной температуры (рис. 4). Согласно [45] коэффициент распыления жидкого лития при 200 °C примерно такой же, как и при комнатной температуре по данным [43], увеличивается с ростом температуры и при 425 °C в пять раз выше, чем при 200 °C. Однако высокое распыление лития не повод отказаться от его использования в качестве обращённого к плазме материала. Часть распылённого лития будет возвращаться на стенку. Поскольку литий – вещество с малым атомным номером, его примесь в плазме также не приводит к критичному охлаждению. Существенное достоинство жидкой литиевой стенки в том, что её очень легко восстановить, фактически её невозможно разрушить плазменным облучением.

#### 2.4. Захват водорода, модельные эксперименты

При прочих равных, из двух материалов для применения в ТЯР следует выбрать тот, который захватывает меньше трития.

В лабораторных условиях проводят исследования захвата изотопов водорода в небольшие образцы при выдержке в газе, ионном и плазменном облучении. Такой подход позволяет осуществлять сравнительные исследования накопления водорода в материалах в одинаковых условиях воздействия.

В металлах водород может находиться в растворённом состоянии, передвигаясь по междоузлиям кристаллической решётки, формировать гидриды (у гидридообразующих металлов), быть захваченным в ловушки, в качестве которых в металлах выступают разнообразные дефекты кристаллической решётки: вакансии, вакансионные кластеры, полости, атомы ряда примесей и др. [46].

Лабораторные эксперименты с небольшими образцами, совместно с моделированием позволяют получить концентрации ловушек в материале, энергии связи с этими ловушками, температурные зависимости коэффициентов диффузии, растворимости, проницаемости, рекомбинации на поверхности. С этим набором параметров можно прогнозировать захват в материал в масштабах термоядерной установки (стенку вакуумной камеры, защитную облицовку стенки и др.).

В большинстве случаев эксперименты проводят со вторым изотопом водорода – дейтерием, так как работа с радиоактивным тритием требует специального оборудования лаборатории. Эксперименты с дейтерием более информативны, чем эксперименты с протием, поскольку последний, являясь основным веществом Вселенной, содержится повсеместно и никакими способами не возможно избавиться от его фонового присутствия в экспериментальной установке. Аппроксимируя данные для дейтерия на тритий обычно предполагают, что:

1. Энергия связи атома водорода с ловушкой одинакова для всех изотопов.

2. Коэффициенты диффузия различных изотопов пропорциональны обратному отношению корней их масс.

Последнее не вполне верно [47], и для надёжного определения коэффициента диффузии трития в материале эксперименты необходимо производить с тритием.

Однако для оценок захвата в масштабе ТЯР и для выбора материала вполне можно использовать сравнительные исследования взаимодействия дейтерия с материалами.

Характерные результаты лабораторных экспериментов представлены в работе [48]. Авторы облучали образцы (размером порядка 12x15x1 мм) W, Ве, пиролитический графит, CFC (углеродный композитный материал, состоящий из графитовых волокон, промежутки между которыми также заполнены углеродом) при комнатной температуре пучком моноэнергетических ионов с энергией 200 эВ/D в диапазоне доз облучения  $2 \cdot 10^{20} \div 5 \cdot 10^{24}$  D/м<sup>2</sup>, после чего измеряли количество захваченного в образце дейтерия методом термодесорбции, а профили – методом ядерных реакций. Часть данных по Ве (в статье не указана, какая) взята из обзора [49].

Характер дозовых зависимостей захваченного дейтерия из [48] представлен на рис. 5. В лабораторных условиях при низких дозах облучения захват в бериллии и пиролитическом графите близок к 100 %, то есть все атомы дейтерия, облучавшие поверхность, захватываются. Однако при дозе облучения ~5·10<sup>23</sup> D/м<sup>2</sup> (столько на первой стенке реактора ИТЭР будет набираться за 1 импульс) захват явно выходил на насыщение. По контрасту, захват в поликристаллическом вольфраме и СFC не достигал насыщения. При максимальной дозе 5·10<sup>24</sup> D/м<sup>2</sup> поликристаллический W захватывал на порядок большее количество дейтерия, чем бериллий и пиролитический графит, а захват в углеродный композитный материал был вдвое выше, чем в W.



Рис. 5. Характер зависимостей накопления дейтерия от дозы облучения ионами с энергией 200 эВ/D, данные работы [48]

Где физически находится водород, захваченный в этих материалах? В металлах водород может быть растворён в решётке и диффундировать по междоузлиям, или быть захваченным в ловушку (практически любой дефект кристаллической решётки) или находиться в фазе гидрида, если металл гидридообразующий. Вольфрам не образует гидридов. В вольфраме концентрация водорода после ионного облучения максимальна в тонком приповерхностном слое, где из-за медленной диффузии водорода в этом материале может происходить перенасыщение металла водородом с образованием газонаполненных пузырьков – блистеров [<sup>50</sup>]. Если блистеры не образуются, концентрация водорода у поверхности вольфрама может достигать нескольких атомных %, однако очень быстро спадает с глубиной под поверхностью. В объёме вольфрама, на глубине от 1 мкм содержание водорода не более  $10^{-2} \div 10^{-1}$  ат. % [51]. В случае, если образуются блистеры, концентрация также максимальна (~ат. %) у поверхности, затем уменьшается, однако вновь возрастает и на глубине внедрения иона (глубина, на которой образуются блистеры) концентрация дейтерия имеет локальный максимум и может достигнуть доли атомного %, и затем спадает по мере увеличения глубины.

И графиты, и углеродные композитные материалы – пористые, причём заметная доля пор образует открытую систему. Диффузия водорода через эти материалы происходит в молекулярной форме по каналам, связывающим поверхности [52]. Поэтому водород оказывается в них не только внедрённым в облучаемую ионами поверхность, но и может быть сорбирован глубоко в объёме материала. Тем не менее, максимальная концентрация водорода находится у облучаемой поверхности, и снижается по мере удаления от неё.

Насыщение захвата при ионном облучении бериллия объясняют образованием газонаполненных пузырей в зоне имплантации [49], эти пузыри растут и формируют связанную систему полостей, в результате чего из насыщенного водородом слоя материала уменьшается диффузия вглубь образца и резко увеличивается количество водорода, возвращаемого через входную поверхность.

Конечно, условия облучений в [48] отличаются от ожидаемых в ТЯР (см. табл. 1). В реакторе температура поверхности стенки и пластин дивертора будет существенно выше комнатной, доза облучения изотопами  $10^{21}$ м<sup>-2</sup> может набираться на первой стенке, а  $10^{24}$ м<sup>-2</sup> в диверторе за ~1 сек. Однако исследования, подобные [48], хороши для сравнения характеристик захвата водорода в различные материалы в идентичных условиях. На основании модельного эксперимента можно было бы заключить, что пиролитический графит и бериллий – наилучшие материалы для защитной облицовки. Однако обратимся к опыту токамаков.

#### 2.5. Захват водорода, опыт токамаков

В начале двухтысячных годов опыта использования вольфрама в токамаках было очень мало, большинство токамаков для защитной облицовки использовали графит. В ходе работы токамаков углерод распыляется и переосаждается совместно с изотопами водорода в удалённых от плазмы областях, в щелях между облицовочными пластинами. Рост углеводородных плёнок - это основной канал накопления водорода в любом токамаке, использующем графит. При этом рост этих плёнок, а значит, и захват водорода в них пропорциональны длительности разряда и принципиально ничем не ограничены.

В течение ряда лет в токамаке ASDEX-U (изначально облицованном графитом) постепенно увеличивали площадь вольфрамовой облицовки, которая представляла собой слой вакуумно-осаждённого вольфрама на поверхности графитовой плитки. Даже когда вся камера была таким образом облицована вольфрамом, углеводородные осаждения продолжали образовываться изза химического распыления водородом (так как вольфрамовое напыление, зацищая поверхность от плазмы, не перекрывало доступ газа к подложке) и эрозии поверхность от плазмы, не перекрывало доступ газа к подложке) и эрозии поверхностного слоя при прохождении дуговых разрядов по поверхности. Однако образование этих плёнок было снижено в 12–15 раз [<sup>53</sup>]. Накопление дейтерия в облицованном вольфрамом ASDEX-U снизилось в 5-10 раз. При этом в некоторых областях на поверхности вольфрама образовывались углеводородные плёнки.

В реакторе ИТЭР изначально углеродом должна была быть покрыта самая энергонапряжённая область дивертора площадью ~ 50 м<sup>2</sup>. Из-за очень высокого захвата в углеводородные плёнки, а также из-за положительного опыта работ на облицованном вольфрамом токамаке ASDEX-U от графита в реакторе ИТЭР отказались, защитными материалами на долгое время остались бериллий (стенка) и вольфрам (дивертор).

Это сочетание защитных материалов отрабатывали в модифицированном токамаке JET. Опыт JET-IWL (ITER wall like, итероподобная стенка) когда стенка токамака была облицована бериллием, а дивертор – вольфрамом, основной захват был в областях, где доминировало переосаждение распылённого бериллия [54]. В токамаках бериллий, как и углерод, соосаждается с водородом в виде плёнок. Захват в Ве-Н плёнках на порядок ниже, чем С-Н осаждениях, и также пропорционален длительности разряда. Долгосрочное удержание изотопов водорода в JET-IWL было ~ в 10 раз ниже, чем в JET-C (том же токамаке с облицовкой из углеродного композита, CFC). Ожидалось, что снижение захвата будет в 50 раз. Тот факт, что определённое долгосрочное удержание оказалось в 5 раз выше ожидаемого, может быть связан как с неточностью измерений, так и с наличием углерода в граничной плазме [55].

В случае облицовки реактора ИТЭР бериллием и вольфрамом основной захват трития был бы в соосаждённых Be-T плёнках [58]. Однако захват трития при облицовке реактора Be и W был бы существенно (примерно в 10–20 раз) ниже, чем если бы для облицовки применялся в том числе углерод.

Учитывая, что захват в бериллии довольно быстро выходит на насыщение, в реакторе ИТЭР при облицовке вольфрамом и бериллием основным каналом захвата было бы соосаждение в бериллий-водородных плёнках. В 2023 г. в проекте ИТЭР было решено полностью отказаться также и от бериллия. Вольфрам стал единственным обращённым к плазме материалом этого реактора. Чтобы снизить зарядовое число, вероятно, будут прибегать к процедурам боронизации – нанесении бора на обращённые к плазме вольфрамовые поверхности токамака ИТЭР. Для этого обычно используют боруглеродные соединения. Бор-углеродные плёнки обладают устойчивостью к химическому распылению [56]. Однако физическое распыление будет иметь место. Использование бора и углерода вновь возвращает нас к проблеме высокого накопления в соосаждённых слоях.

Что же касается непосредственно вольфрамовой облицовки, из-за высоких пороговых энергий распыления (см. Таблицу 3) пристеночной плазмой он практически не распыляется. Однако в условиях ТЯР из-за блистеринга (подробнее см. ниже, п. 2.6.3) и растрескивания образуется вольфрамовая пыль. В установке ИТЭР пыль будет содержать радиоактивный тритий, поэтому по соображениям безопасности её будут своевременно удалять.

Пыль, разумеется, образуется и в полностью углеродных токамаках, и в токамаках облицованных бериллием и вольфрамом, вследствие отшелушивания осаждающихся плёнок. В сравнении с облицовкой графитом, защита стенки вольфрамом и бериллием приводит к существенно меньшему образованию пыли. В токамаке JET-IWL после кампаний IWL-1 (2011-2012), IWL-2 (2013-2014), IWL-3 собирали порядка одного грамма пыли, что на два порядка меньше, чем когда токамак JET был облицован графитом [57].

Итак, в существующих токамаках вдобавок к захвату в материалах изотопы водорода накапливаются в перепыленных слоях и в пыли, причём вклад этих механизмов накопления может оказаться доминирующим. В [<sup>58</sup>] оценили, за сколько разрядов длительностью 400 с был бы достигнут предел 700 г трития при различных вариантах облицовки реактора ИТЭР. Результаты приведены в таблице 4.

#### Таблица 4

Число разрядов длительностью 400 с до достижения административного	)
предела накопления трития в материалах.	

Материалы облицовки	Проект ИТЭР	Число разрядов до достиже- ния 700 г. [58]
С	-	25-75
Be, W, C	по 2008	100-300
Be, W	2009-2023	3000
W	c 2023	> 25000

Предсказать точные величины захвата трития в ИТЭР не представляется возможным, так как геометрия установки очень сложная, точное распределение температур и потоков частиц заранее неизвестно, равно как и влияние нейтронов, образовавшихся в реакции (1), на захват водорода в материалах. Всё это можно будет изучить лишь после того, как первый термоядерный реактор начнёт работать на D-T смеси, до тех пор придётся довольствоваться оценками.

Тем не менее, вывод о том, что из всех перечисленных вариантов облицовки в чисто вольфрамовом варианте накопление трития будет наименьшим – полностью правомочен.

#### 2.6. Достоинства и недостатки возможных ОПМ

Остановимся более подробно на достоинствах и недостатках возможных ОПМ: бериллия, материалов на основе углерода, вольфрама, лития, стали.

#### 2.6.1. Бериллий

Достоинства бериллия – высокая теплопроводность (в разы выше, чем у сталей, см. рис. 4), малый атомный номер (Z=4). Положительной чертой бериллия является его высокая активность по отношению к кислороду: тем самым он очищает остаточный газ от этой примеси. Захват водорода в бериллий в лабораторных условиях не велик и выходит на насыщение (рис. 5). Температура выхода водорода из Ве не слишком велика – до 850 К [21].

Благодаря этим качествам бериллий был выбран для облицовки стенки реактора ИТЭР. До середины 2023 г. предполагали, что 620 м<sup>2</sup> первой стенки будет облицовано бериллием толщиной 8-10 см. Суммарный вес бериллия в реакторе должен был составить 12 тонн [21].

Недостатками бериллия являются:

1. Токсичность: попадание бериллиевой пыли в лёгкие вызывает бериллиоз.

2. Низкая температура плавления.

3. Поскольку бериллий лёгкий, пороговая энергия распыления бериллия дейтерием и тритием составляет ~ 10 эВ, и бериллий распыляется пристеночной плазмой токамака.

4. Переосаждение бериллия на вольфрам может привести к существенному снижению температуры плавления вольфрама, так как при легировании тугоплавкого металла лёгкоплавким температура плавления всегда снижается. В частности, температура плавления WBe<sub>2</sub> − 2250 °C, WBe<sub>12</sub> − менее 1750 °C [<sup>59</sup>].

5. Бериллий охрупчивается под нейтронным облучением.

6. Осаждение в составе бериллий-водородных плёнок будет существенным каналом захвата трития в ТЯР в случае применения бериллия для облицовки.

7. Под облучением тепловыми нейтронами в реакции  $(n, \gamma)$  из <sup>9</sup>Ве нарабатывается долгоживущий радиоактивный изотоп <sup>10</sup>Ве ( $\tau_{1/2}$ =1.39·10<sup>6</sup> лет) [<sup>60</sup>].

8. Бериллий дорог - примерно в 20 раз дороже, чем вольфрам.

9. Поддержание бериллия при температуре, меньшей температуры плавления, требует системы водяного охлаждения, включающей десятки тысяч сварных соединений внутри камеры. В этих условиях очень сложно гарантировать, что ни одно из них не потечёт. Взаимодействие бериллия с водой будет приводить к выделению газообразного водорода (в ТЯР – трития в составе DT и T<sub>2</sub>):

$$Be+2H_2O \rightarrow Be (OH)_2+H_2 \tag{6}$$

Летом 2023 г. координационной группой ИТЭР было принято решение отказаться от использования бериллия в облицовке реактора, полностью заменив его на вольфрам. В качестве причин данного решения называют сложности организации водяного охлаждения, токсичность бериллия, а также существенное удорожание бериллия в последние годы. Ввиду высокой температуры плавления вольфрама не исключено, что удастся создать вольфрамовую облицовку стенки, не требующую активного водяного охлаждения.

#### 2.6.2. Материалы на основе углерода

Достоинства графита – выдающаяся термостойкость и относительно малый атомный номер (Z=12). Теплопроводность графита довольно высока – в несколько раз выше, чем у сталей, и тем выше, чем больше плотность материала. Основным минусом для термоядерных установок является химическое распыление углерода водородом. Поскольку и графит, и углеродные композитные материалы пористые [ $^{61}$ ], химическое распыление происходит не только с поверхности, но и из объёма – с поверхности пронизывающей графит системы открытых пор. Переосаждение распыляемого углерода совместно с атомами водорода приводит к росту углеводородных плёнок на поверхностях, не распыляемых плазмой. Если реактор работает на D-T смеси, захват трития в таких плёнках окажется неприемлемо высоким. Отшелушивание этих плёнок приводило бы к образованию содержащей тритий пыли, существенно большему, чем если углерод не использовать. Поэтому в реакторе ИТЭР от материалов на основе углерода отказались. Экспериментальные установки, работающие на водороде и дейтерии, не сталкиваются с этой проблемой, по-

этому материалы на основе углерода в прошлом весьма широко применялись в качестве защитной облицовки передовых экспериментальных токамаков, в том числе T-10 [62], ASDEX-U [63], Tora Supra [64], JT-60 [65], TFTR [66], JET [67], TEXTOR [68], DIII-D [69], HT-7 (будущий EAST) [70] и др., в настоящее время используется в токамаках T-15MД [71], Глобус-М2 [72], планируются к использованию в КТМ [73].

В отдалённой перспективе, если когда-нибудь будут созданы установки на других термоядерных реакциях (в первую очередь D-D), графит может вновь оказаться весьма перспективным материалом облицовки.

#### 2.6.3. Вольфрам

Достоинства вольфрама:

1) хорошая термостойкость: температура плавления вольфрама – самая высокая из металлов

2) высокая теплопроводность – раз в 7–8 выше, чем у сталей.

3) Вольфрам – малоактивируемый материал под нейтронным облучением.

4) Низкое распыление (пороговая энергия распыления выше энергии ионов пристеночной плазмы ТЯР)

5) Приемлемый, не слишком высокий захват водорода.

Основная проблема вольфрама как ОПМ – хрупкость. Температура перехода вольфрама из хрупкого в пластичное состояние (DBTT) изначально составляет 300–400 °C и выше. Под нейтронным облучением DBTT увеличивается до 700 °C и даже выше. Таким образом, в ТЯР вольфрамовая облицовка может стать хрупкой при рабочих температурах. Легирование и термомеханическая обработка могут снизить DBTT не облучённого нейтронами материала [74], однако добиться того, чтобы вольфрам оставался пластичным после нейтронного облучения, пока не удаётся. На атмосфере при T> 500 °C вольфрам весьма активно окисляется с образованием триоксида вольфрама  $W_2O_3$  – желтого порошка. Поэтому при аварии реактора с прорывом атмосферы (или воды) в камеру горячая вольфрамовая облицовка может быть частично разрушена и требовать замены.

Тем не менее, взвешивая все плюсы и минусы, на сегодняшний день вольфрам – абсолютный фаворит среди обращённых к плазме материалов проектируемых ТЯР.

#### 2.6.4. Литий

Литий плавится при ~180 °С, таким образом, при рабочих температурах ОПМ ТЯР он может быть только жидким. Для защиты стенки камеры ТЯР литий можно использовать в качестве пропитки металлической капиллярнопористой структуры (КПС) из тугоплавкого и совместимого с литием материала – применительно к ТЯР это в первую очередь вольфрам. Идея литиевых КПС (пропитанный литием вольфрамовый и молибденовой войлок) принадлежит отечественным учёным [75] и активно развивается последнюю четверть века. Альтернативное решение – жидкий литий может стекать по стенке камеры, охлаждая её. В токамаках инжекция лития в плазму может использоваться для подавления неустойчивостей и снижения нагрузки на стенку при угрозе
срыва, поскольку литий, обладая большим зарядовым числом, чем изотопы водорода, эффективнее тратит энергию на излучение в полный телесный угол.

Жидкий литий может испаряться с поверхности и распыляется пристеночной плазмой, однако, поскольку поверхность непрерывно подпитывается литием, её разрушения при распылении не происходит. С этой точки зрения Li-W системы обладают хорошей термостойкостью и устойчивостью к распылению. У лития низкое зарядовое число. Инжекция лития используется для улучшения характеристик плазмы (кондиционирование). Опыт российских учёных работы с литием в качестве ОПМ ТЯР – самый большой в мире: более 25 лет назад российскими учёными была предложена и с тех пор разрабатывается идея использования литиевых капиллярно-пористых систем (КПС) в качестве ОПМ ТЯР [<sup>76</sup>], на токамаке Т11-М в ТРИНИТИ работы с литием ведутся также более 25 лет (работы ведутся с 1998 г, первая журнальная статья вышла в 2003 г. [<sup>77</sup>]).

Недостатки лития – высокое распыление, высокая коррозия многих металлов в контакте с жидким литием. Последний недостаток можно нивелировать выбором материалов, мало подверженных коррозии в литии. Такими материалами являются в том числе сплавы V-Cr-Ti с суммарным содержанием Cr и Ti до 10 %. Кроме того, литий бурно реагирует с водой, литий токсичен и горюч. Основной же проблемой с точки зрения применения лития в ТЯР является захват трития в этом материале.

Согласно закону Сивертса, концентрация С атомов водорода под поверхностью металла зависит от давления Р молекулярного водорода над поверхностью металла как

$$\mathbf{C} = K_s \sqrt{P} \quad , \tag{7}$$

где К<sub>s</sub> – константа Сивертса, зависящая от температуры:

$$K_s = K_s^0 \exp(-\frac{Q_s}{kT}), \qquad (8)$$

*Q*<sub>*s*</sub> – теплота растворения водорода в металле.

Литий активно сорбирует и, как щелочной металл, растворяет водород с выделением тепла. Скорость поглощения водорода литием из газовой фазы зависит от чистоты поверхности. Поскольку литий в ТЯР будет жидким, перенос водорода в нём за счёт конвекции будет существенно быстрее, чем за счёт диффузии. Растворимость водорода в литии, как во всех геттерах, уменьшается с ростом температуры. При повышении температуры лития от 100 до 500 °С она снижается на два порядка [75, стр. 447]. Растворимость водорода в литии выше, чем в ниобии и ванадии – геттерах водорода, которые могут применяться в сорбционных насосах. Большее количество водорода, чем литий, могут растворить цирконий и иттрий, причём растворимость водорода в иттрии на 2 порядка выше, чем в литии. Расчёты показывают, что иттрий – единственный металл, который может работать геттером для поглощения трития из лития, а из любых материалов первой стенки – бериллия, вольфрама, ванадиевых сплавов литий будет поглощать тритий [75, стр. 446-447]. В литии будет содержаться более 95 % трития в бланкете и в диверторе [75, стр. 463]. Литий – гидридообразующий материал, и потенциально может содержать 1 атом водорода на атом лития.

Разложение гидрида лития (LiH) происходит при тем меньшей температуре, чем ниже давление над его поверхностью. В вакууме (9 Па) LiH разлагается при 500 °C [78]. Рабочую температуру лития в ТЯР легко можно поддерживать выше указанной.

Вспомним, что в ТЯР имеются жёсткие ограничения на количество трития и в материалах корпуса, и на самой площадке. Для возвращения трития в топливный цикл потребуется очистка жидкого металла. Согласно [75, стр. 463] концентрацию трития в литии желательно поддерживать на уровне не выше  $10^{-4}$  ат.%. Метод извлечения трития из лития должен быть как можно проще технологически, как можно дешевле и быстрее. Разработка таких методов продолжается.

Однако перечисленные недостатки и сложности меркнут перед тем, что использование лития позволит решить основную проблему материалов ТЯР: организовать самовосстанавливающееся покрытие стенки, устойчивое к тепловым нагрузкам и распылению, и при этом из материала с малым атомным номером. Кроме того, литий вероятнее всего будет использоваться в ТЯР в бланкете для наработки трития в реакции

$$^{\circ}\text{Li} + n \rightarrow ^{4}\text{He} + \text{T.}$$
 (9)

Поэтому при проектировании ТЯР на сегодняшний день литий занимает место второго (после вольфрама) фаворита среди ОПМ.

Для подробного рассмотрения различных аспектов применения лития в ТЯР рекомендуем обратиться к монографии [75].

#### 2.6.5. Сталь

Первые токамаки, ввиду относительно малой плотности потока энергии на стенку, работали без защитной облицовки: нержавеющая сталь вакуумной камеры и была обращённым к плазме материалом. По мере развития токамаков, пришли к тому, что стенку от воздействия плазмы необходимо защищать. В установках масштаба ИТЭР защитная облицовка, способная быстро отводить колоссальные потоки тепла – сложная инженерная конструкция. Если бы удалось создать материал камеры, который одновременно выполнял бы функции защитной облицовки, это позволило бы упростить конструкцию и тем самым удешевить её. В этой связи предлагают использовать в качества материала стенки низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали (НФМС), такие как отечественная Эк-181 [79] или европейская сталь Еврофер [80]. Стали этого класса содержат 8-12 вес. % Сг и ~1 вес. % W, а никеля практически не содержат. Как мы помним, вольфрам пристеночной плазмой практически не распыляется. Поэтому, если стальная стенка будет распыляться плазмой, будет происходить так называемое селективное распыление: с поверхности будут удаляться атомы более лёгких элементов, и поверхностный слой должен обогащаться вольфрамом, а коэффициент распыления падать. Это действительно наблюдают в экспериментах по плазменному облучению НФМС [81, 82]. В идеале при высоких дозах облучения на поверхности останется исключительно вольфрам. Если локально удалить обогащённый вольфрамом слой, со временем поверхность вновь будет распылена и окажется покрытой вольфрамом. Таким образом, низкоактивируемые ферритномартенситные стали обладают встроенным механизмом самозащиты от облучения пристеночной плазмой. Проблема в том, что теплопроводность сталей невысока и недостаточна для отвода потоков тепла, ожидаемых на стенке и тем более в диверторе. Однако в областях, несколько удалённых от плазмы (например, патрубки, смотрящие на плазму), но где облучение плазмой всё же возможно (вторичные разряды, срывы), стали этого класса могут работать без дополнительной защиты.

#### 2.7. Что лучше?

На рис. 6. отображены наиболее популярные ОПМ ТЯР в зависимости от времени. Изначально, поскольку нагрузки на стенку не были слишком велики, в исследовательских установках не использовали защитную облицовку камеры. Затем долгое время фаворитами были материалы на основе углерода, так как токамаки не работали с тритием. На сегодняшний день на различных установках используются – стенка без облицовки, графит, литий, вольфрам, бериллий (хотя эпоха бериллия, похоже, заканчивается).



Рис. 6. Обращённые к плазме материалы ТЯР во времени.

В табл. 5 суммировано, каким пожеланиям применительно к использованию в ТЯР обладают обращённые к плазме материалы. Из таблицы видно, что наибольшим числом достоинств обладает вольфрам. Именно этот материал облицовки в настоящий момент фигурирует во всех зарубежных проектах ДЕМО [14]. Можно предположить, что разработчики этих проектов надеются, что за 30–50 лет до постройки реактора ДЕМО проблему с охрупчиванием вольфрама как-то удастся решить. Кроме того, очевидно, что через 30 и более лет, выражаясь словами известной притчи, «или шах умрёт, или ишак умрёт», и вряд ли кто-либо из учёных, занимающихся сейчас разработкой проектов ДЕМО, понесет ответственность за конечный результат.

#### Таблица 5

Что нужно	Необходимые качества	Материалы, которые обладают этими качествами	
	Термостойкость	W, C	
Выдержать нагрузки	Высокая теплопроводность	W, Be	
	Устойчивость к плазменному об- лучению	W, C, Li	
Примесь не должна	Низкий атомный номер	Be, C, Li	
заметно охлаждать плазму	низкий коэффициент распыления	W	
Потери трития должны	Захват как можно меньше	W, SS	
быть приемлемыми	Проницаемость как можно ниже	Li, W	

# Соответствие возможных обращённых к плазме материалов требованиям к таким материалам

## 3. Конструкционные материалы

Термоядерные реакторы – установки масштабные. Например, объём вакуумной камеры реактора ИТЭР, выполненной из аустенитной стали SS316L-IG, 1400 м<sup>3</sup>, а её вес – 5200 тонн. Тысячи тонн стали будут облучаться нейтронами, в объём материала будет проникать и захватываться там радиоактивный тритий, при распаде которого будет нарабатываться гелий. Термоядерный реактор – установка с очень большим градиентом температуры: температура плазмы составляет десятки миллионов градусов, а снаружи установка находится при нормальных условиях.

Желаемые свойства конструкционных материалов следующие:

1) Теплопроводность: чем выше, тем лучше;

2) Стабильный под нейтронным облучением набор термомеханических свойств – теплопроводность, термостойкость, пластичность, прочность, обрабатываемость, свариваемость, и чтобы конструкция выдерживала условия эксплуатации;

 Быстрый спад наведённой активности (весьма существенно, учитывая колоссальные объёмы корпуса установки);

4) Потери трития как можно меньше (захват трития как можно меньше, потоки трития сквозь материал как можно меньше). Стальная стенка камеры не будет облучаться плазмой, но будет находиться в контакте с газообразным тритием, и хотя содержание водорода в стали само по себе не велико, но применительно к такому колоссальному объёму материала должно тщательно учитываться;

5) Диапазон рабочих температур как можно шире – в идеале и 1000° С не предел.

6) Совместимость с теплоносителем.

Остановимся чуть подробнее на требовании быстрого спада наведённой активности. В результате нейтронного облучения конструкция будет активи-

рована. Концепция использования малоактивируемых материалов заключается в том, что через 50-100 лет после вывода термоядерного реактора из эксплуатации наведённая активность должна снизиться настолько, чтобы реактор можно было демонтировать. В работе [<sup>83</sup>] приведены расчётные данные по мощности эквивалентной дозы ряда химических элементов после облучения нейтронами термоядерного спектра до дозы  $10^{27}$  n/m<sup>2</sup>, ожидаемой в реакторах ДЕМО. Через 80 лет после облучения уровень активности Fe, W, Mn, Ti, Cr, V, Ta (малоактивируемые элементы) снизится настолько, что с этими материалами сможет работать персонал. Активность высокоактивируемых элементов – Ni, Mb, Al – будет оставаться на 1,5 – 2,5 порядка выше, чем норма для персонала, даже через 1000 лет. Таким образом, в конструкции TЯР желательно использовать малоактивируемые элементы и отказаться от высокоактивируемых.

На сегодняшний день в качестве конструкционных материалов ТЯР рассматривают материалы трёх классов: стали, сплавы ванадия, композиты из карбида кремния. Рассмотрим, насколько эти материалы удовлетворяют перечисленному списку требований и пожеланий.

#### 3.1. Стали

#### 3.1.1. Аустенитные стали

Аустенитные жаропрочные стали давно промышленно освоены, хорошо изучены, устойчивы к коррозии. Большим достоинством с точки зрения применения в термоядерных установках с магнитными полями является то, что эти стали не магнитные: следовательно, изменения магнитного поля не будут создавать напряжений в стальном корпусе. В ядерных реакторах аустенитные стали работают до доз повреждения 100 с.н.а. Стали этого класса широко используются в действующих токамаках. Конструкционный материал реактора ИТЭР – аустенитная нержавеющая сталь SS316L-IG (ITER grade). Отечественные токамаки сооружают в основном из аустенитной стали 12X18H10T.

Недостатками аустенитных сталей являются высокое распухание и гелиевое охрупчивание при высокодозном повреждении нейтронами (выше 100 с.н.а.), а также чрезвычайно длительный спад наведённой активности, в связи с тем, что аустенитные стали содержат значительное количество высокоактивируемого никеля - от 10 до 20 %. В частности, сталь SS316L содержит 10-14 вес. % Ni, сталь 12X18H10T – 9 – 11 вес. % Ni. Использование такой стали допущено разово в реакторе ИТЭР, но вряд ли можно назвать приемлемым создание крупных промышленных установок с корпусами из высокоактивируемой стали, которые придётся консервировать на тысячелетия.

#### 3.1.2. Низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали

Низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали, как уже упоминалось выше, не содержат никеля. Достоинство этих материалов – быстрый (до 100 лет) спад наведённой активности. Ферритно-мартенситные стали распухают в несколько раз меньше, чем аустенитные стали, и выдерживают дозы повреждения нейтронами более 110 с.н.а. Эти материалы демонстрируют хорошие теплофизические свойства, радиацонно-стойки, обладают жаропрочностью, совместимы с жидким литием. Существенный недостаток сталей этого класса с точки зрения применения в ТЯР заключается в том, что это магнитные материалы. Тем не менее, на сегодняшний день все проекты реакторов ДЕМО предполагают использование НФМС в качестве конструкционного материала установки. В России разработана и может быть произведена промышленно НФМС Эк-181 (Русфер) [79], которая не уступает, а по ряду характеристик превосходит зарубежные аналоги (стали Еврофер, F82H, CLAM) [84]. Сталь ЭК-181 не распухает до 200 с.н.а. [84] и работает в температурном окне 350 – 670 °С (краткосрочно 700 °С).

#### 3.1.3. Малоактивируемые аустенитные стали

Главные аустенитообразующие элементы – никель и марганец. Никель – высокоактивируемый элемент, а марганец – низкоактивируемый. Что, если удастся разработать сталь с хорошими термомеханическими свойствами, в которой никель будет полностью заменён на марганец? Такая сталь, будучи и низкоактивируемой и немагнитной, может оказаться хорошей альтернативой аустенитным и низкоактивируемым ферритно-мартенситным сталям. Идея создания малоактивируемых аустенитных сталей была выдвинута ещё в конце прошлого века. Через некоторое время разработка таких сталей была прекращена из-за фазовой нестабильности, а также из-за того, что разрабатываемые одновременно низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали быстро развивались и достигли требуемых характеристик. После этого разработчики сталей сфокусировались на НФМС и более 20 лет такие работы не велись. В последние годы интерес к малоактивируемым аустенитным сталям вновь вернулся, так как расчёты показали, что наработка гелия в хромомарганцевом аустените может оказаться значительно меньше, чем для хромоникелевого аустенита [85], и был предложен состав, который может обеспечить повышенную фазовую стабильность стали. Совсем недавно были выполнены плавки новой отечественной малоактивируемой аустенитной хромомарганцевой стали Fe-27Mn-11Cr-W-Si-Ta-Ti-V-Zr (вес. %). В интервале температур 20-750 °С механические свойства новой стали лучше, чем у ранее выплавлявшихся сталей этого класса [86]. Разумеется, предстоит длительный путь по изучению свойств нового материала и, при необходимости, по оптимизации состава и микроструктуры для обеспечения свойств, необходимых конструкционному материалу ядерных и термоядерных реакторов.

#### 3.2. Сплавы ванадия

Сплавы ванадия с хромом и титаном, в первую очередь базовый V-4Cr-4Ti, привлекательны как конструкционные материалы термоядерных реакторов потому, что они:

1) обладают быстрым спадом наведённой активности: за 30 лет активность снижается на 7 порядков, что на порядок лучше, чем у низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей;

2)л егче стали: плотность  $\leq 6 \ \text{г/см}^3$ ;

3) хорошо обрабатываются;

4) радиационно-стойкие;

5) коррозионно-стойкие: совместимы с жидким литием – весьма вероятным материалом для защиты стенки ТЯР и для воспроизводства трития в бланкете ТЯР. Коррозионная стойкость может быть существенно повышена дополнительным легированием [84].

В России базовый сплав V-4Cr-4Ti разработан во ВНИИНМ в 80-х годах прошлого столетия [84], опытно производились плавки до 110 кг. В настоящий момент совершенствуются процедуры термомеханической и химикотермической обработки этого сплава.

С точки зрения применения в ТЯР, проблемой сплавов ванадия является радиационное охрупчивание, вследствие чего материал может стать хрупким при рабочих температурах  $< 400^{\circ}$ C.

Очень существенная проблема – колоссальный захват водорода. Титан и ванадий – геттеры водорода. Промышленно производят Ti-V геттеры, которые, будучи активированы путём прогрева до 300 – 400° C, начинают поглощать водород из газа, на чём основан принцип работы геттерных насосов. Титан и ванадий – гидридообразующие материалы. Гидрид титана способен содержать до 2 атомов водорода на атом решётки, гидрид ванадия – 1 атом водорода на атом решётки. В сравнении с низкоактивируемой ферритноймартенситной сталью, в объёме которой может быть растворено ~ 10-3 атомов водорода [87], захват в сплавах ванадия может достигать катастрофически высоких величин. Катастрофически, потому что с формированием гидридной фазы V-Cr-Ti сплавы охрупчиваются. Потоки водорода, проникающие сквозь мембрану из сплава ванадия, на порядки выше, чем через стали. При толщине 5 мм потоки через мембрану из V-4Cr-4Ti при температурах 300 °C будут на 2,5 порядка выше, чем через аустенитную сталь и на 4,5 порядка выше, чем через ферритно-мартенситную сталь Эк-181, покрытую естественным окислом [88]. Наконец, соединения ванадия токсичны, особенно оксид V2O5. Применение сплавов ванадия будет требовать разработки дополнительных мер для снижения захвата и проникающих потоков трития. Для уменьшения количества водорода, попадающего в объём материала, могут быть использованы оксидные покрытия, которые способны снизить проникающие потоки на 3 порядка.

#### 3.3. Карбид кремния и его композиты

Карбид кремния (SiC) обладает рядом достоинств с точки зрения применения в ТЯР: это малоактивируемый, радиационно-стойкий, термостойкий и тугоплавкий (температура плавления 2730 °C), химически инертный материал с невысокой плотностью. Теплопроводность монокристаллического карбида кремния при комнатной температуре очень высока, даже выше, чем у меди (рис. 3). Снижаясь с увеличением температуры, теплопроводность SiC остаётся выше, чем у вольфрама и бериллия вплоть до температуры 800 °C. Существенным недостатком этого материала является его хрупкость. Этот недостаток пытаются устранить, создавая композитные материалы из карбида кремния, в которых пустоты в системе волокон из карбида кремния заполнены этим же соединением (SiC<sub>f</sub>/SiC). Такие работы ведутся уже более 20 лет. За это время из SiCf/SiC научились изготавливать детали сложной формы [89, 90]. Достоинство SiCf/SiC в том, что они могут длительно работать при высоких температурах ~ 1000 °C, поскольку при такой температуре распухание под нейтронным облучением минимально и близко к нулю [91]. К сожалению, теплопроводность SiC<sub>f</sub>/SiC существенно – в 8 раз и более – ниже, чем у монокристаллического кремния [42, 92]. Работы по улучшению свойств SiCf/SiC продолжаются.

В последнее время композиты SiCf/SiC рассматривают не как конструкционный материал, а как материал электрической и тепловой изоляции между текущим жидким металлом и стальной стенкой [93] в бланкете ТЯР, где будет происходить наработка трития в жидком литии.

## 4. Заключение

Резюмируем вышеизложенное:

Все рассматриваемые материалы первой стенки ТЯР (Ве, С, W, Li, стали, сплавы ванадия, композиты из карбида кремния) имеют недостатки. Выбор материалов осуществляется исходя из того, что доступно на сегодняшний день, стараясь минимизировать негативные последствия этого выбора. При проектировании промышленных реакторов на D-T смеси на сегодняшний день основными кандидатами являются:

на роль обращённых плазме материалов (материалов защитной облицовки камеры) – вольфрам и жидкий литий;

 в качестве материалов вакуумной камеры – малоактивируемые ферритно-мартенситные стали.

Одновременно прикладываются усилия по улучшению свойств ОПМ и КМ и поиску технологических решений для компенсации проблем, связанных с использованием выбранных материалов.

В отдалённой перспективе создания реакторов на реакции D-D или D-<sup>3</sup>He, где проблема захоронения трития в углеводородных плёнках не будет ключевой, углеродные материалы могут оказаться весьма подходящими для защитной облицовки.

На сегодняшний день ни один из материалов ТЯР не исследован в условиях термоядерного реактора, где материалы одновременно будут облучаться потоками тепла, изотопов водорода, нейтронов термоядерных энергий (≤14,1 МэВ), а в объеме материалов в результате распада трития будет нарабатываться радиогенный гелий. Такие исследования будут начаты только после запуска реактора ИТЭР и будут очень длительными. При этом ИТЭР и близко не позволит достичь того уровня нейтронных повреждений, который ожидается в промышленных термоядерных и гибридных установках. Для тестирования материалов в условиях промышленных термоядерных установок необходимо создать хотя бы одну установку с такими условиями.

## 5. Послесловие: перспективы термоядерных реакторов в России

В 2023 году Курчатовскому институту, где был дан старт термоядерным исследованиям в нашей стране, исполнилось 80 лет. Термоядерная программа

чуть моложе. Идея управляемого термоядерного синтеза была высказана сержантом Олегом Александровичем Лаврентьевым в 1948 году – 75 лет назад, то есть у термоядерной программы в нашей стране в 2023 году тоже юбилей. Три четверти века - это очень много, это три поколения учёных. Часто возникает вопрос: почему же до сих пор термоядерный реактор не был создан? До недавнего времени, пока развитым странам в изобилии были доступны ископаемые источники энергии, дорогостоящая работа на отдалённую перспективу не была в приоритете, и особенно в нашей стране, поскольку мы полностью и с запасом обеспечены энергетическими ресурсами. Однако в последние годы, в связи с исчерпанием дешёвого ископаемого топлива мы наблюдаем цветные революции и войны, целью которых является передел ресурсов. Атомная энергетика, к сожалению, также имеет свои пределы мощности в силу ограниченности мировых запасов ядерного топлива, и не может бесконечно покрывать потребности человечества в энергии. Переработка и возвращение отработанного топлива в ядерный цикл могли бы существенно расширить топливную базу ядерной энергетики [4]. В этой связи создание термоядерных реакторов-источников нейтронов для нужд атомной энергетики представляется перспективным и вполне реализуемым при наличии решения на правительственном уровне создать такую опытную установку. Первый реактор ТИН послужит бесценной экспериментальной базой для тестирования материалов в спектре термоядерных нейтронов, а также промежуточным шагом к созданию промышленных гибридных установок И термоядерного реактораэлектростанции ДЕМО. Было бы замечательно достичь первенства в этой перспективной отрасли, подобно тому, как сейчас Россия является признанным мировым лидером в области строительства атомных реакторов. Наша страна обладает как ресурсами, так и компетенциями для достижения этой цели.

## 6. Благодарности

Работа выполнена в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление № 8 «Физика изотопов водорода».

## Список литературы

1. А.Н. Климов, Ядерная физика и ядерные реакторы, Москва, Энергоатомиздат, 1986, стр. 59

https://djvu.online/file/shZSUNZZpyyQz

2. С.Ю. Лукьянов, Горячая плазма и термоядерный синтез, Москва, 1975 г, стр. 16-17

https://ikfia.ysn.ru/wp-content/uploads/2018/01/Lukjanov1975ru.pdf

3. https://www.iter.org/

4. С.С. Ананьев, А.В. Голубева, Б.В. Кутеев, Перспективы использования термоядерных источников нейтронов в РФ, Сборник докладов Пятнадцатой Международной Школы молодых учёных и специалистов им А.А. Курдюмова. IHISM'22 Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами, стр. 194-208

5. Ю.С. Шпанский, Б.В. Кутеев, Разработка базовых технологий гибридной установки «синтез – деление» для испытаний материалов и компонентов, В сборнике: Проблемы термоядерной энергетики и плазменные технологии. Материалы III Международной конференции. 2023. С. 140-141

6. B.N. Kolbasov, V.A. Belyakov, E.N. Bondarchuk, A.A. Borisova et al., Russian concept for a DEMO-S demonstration fusion power reactor, Fusion Eng. Des., 2008, Vol. 83, pp. 870-876

7. G. Federici, C. Bachmann, L. Barucca, W. Biel et al., DEMO design activity in Europe: progress and updates, Fusion Eng. Des., 2018, Vol. 136, pp. 729– 741.

8. G. Zhuang, G.Q. Li, J. Li, Y.X. Wan et al., Progress of the CFETR design, Nucl. Fusion, 2019, Vol. 59 (11), 112010.

9. K. Kim, K. Im, H.C. Kim, S. Oh et al., Design of K-DEMO for near-term implementation, Nucl. Fusion, 2015, Vol. 55, 053027.

10. K. Tobita, et al., Design strategy and recent design activity on Japan's DEMO, Fusion Sci. Technol., 2017, Vol. 72, p. 537.

11. G. Vayakis, E. R. Hodgson, V. Voitsenya & C. I. Walker, Chapter 12: Generic Diagnostic Issues for a Burning Plasma Experiment, Fusion science and technology, 2008, Vol. 53(2), p. 699.

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

13. В.Г. Скоков, В.Ю. Сергеев, Е.А. Ануфриев, Б.В. Кутеев, Сравнение вариантов литиевого дивертора для токамака ДЕМО-ТИН, Журнал технической физики, 2021, т. 91, вып. 4, стр. 567-578

14. N. Asakura, K. Hoshino, S. Kakudate, F. Subba et al., Recent progress of plasma exhaust concepts and divertor designs for tokamak DEMO reactors, Nucl. Mater. & Energy, 2023, Vol. 35, 101446

15. B. V. Kuteev, P. R. Goncharov, V. Yu. Sergeev, and V. I. Khripunov, Intense Fusion Neutron Sources, Plasma Physics Reports, 2010, Vol. 36, No. 4, pp. 281–317

16. A.Y. Dnestrovskiy, A.S. Kukushkin, B.V. Kuteev and V.Y. Sergeev, Integrated modelling of core and divertor plasmas for the DEMO Fusion Neutron Source hybrid facility, Nuclear Fusion, 2019, V. 59, 096053

17. A. Valentine, N. Fonnesu, B. Bienkowska, E. Łaszynska et al., Neutronics assessment of EU DEMO alternative divertor configurations, Fusion engineering and design, 2021, V. 169, 112663

18. Project Integration Document PID, 2007, Iter organization, Editor J. How, p. 97

19. J.H. You, G. Mazzone, E. Visca, H. Greuner et al., Divertor of the European DEMO: Engineering and technologies for power exhaust, Fusion engineering and design, 2022, Vol. 175, 113010

20. R. Villari, V. Barabash, F. Escourbiac, L. Ferrand et al., Nuclear analysis of the ITER full-tungsten divertor, Fusion Eng. & Design, 2013, Vol. 88, I. 9–10, pp. 2006-2010

21. G. De Temmerman et al., Data on erosion and hydrogen fuel retention in Beryllium plasma-facing materials, Nucl. Mater. & Energy, 2021, Vol. 27, 100994

22. G. Federici, C.H. Skinner, J.N. Brooks, J.P. Coad et al., Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors, Nuclear Fusion, Vol. 41, No. 12R, pp. 1967 - 2137

23. T. Hirai, L. Bao, V. Barabash, Ph. Chappuis et al, High heat flux performance assessment of ITER enhanced heat flux first wall technology after neutron irradiation, Fusion Engineering and Design, 2023, Vol. 186, 113338

24. V.Yu. Sergeev, B.V. Kuteev, A.S. Bykov, A.A. Gervash et al., Conceptual design of divertor and first wall for DEMO-FNS, Nucl. Fusion, 2015, Vol. 55, 123013 (11pp)

25. F. Maviglia, Ch. Bachmann, G. Federici, Th. Franke, et al., Integrated design strategy for EU-DEMO first wall protection from plasma transients, Fusion Engineering & Design, 2022, Vol. 177, 11306

26. С.С. Ананьев, Д.Н. Демидов, А.П. Персианова, Подход к моделированию диффузии и удержания изотопов водорода в металлических мембранах с учетом нейтронного облучения с использованием кода ТМАР, готовится к публикации в настоящем сборнике трудов IHISM

27. E. Wakai, S. Jitsukawa, H. Tomita, K. Furuya et al., Radiation hardening and -embrittlement due to He production in F82H steel irradiated at 250 C in JMTR, J. Nucl. Mater, 2005, Vol. 343, pp. 285-296

28. Е.В. Дёмина Л. И. Иванов, Ю. М. Платов, М. Д. Прусакова и др., Радиационная ползучесть и фазовая нестабильность малоактивируемой аустенитной стали 12 Сг – 20 Мп – W при нейтронном облучении в быстром реакторе FFTF, Перспективные материалы, 2011, №1, стр. 29 – 33

29. S.J. Zinkle and L.L. Snead, Designing Radiation Resistance in Materials for Fusion Energy, Annual Review of Materials Research, 2014, Vol. 44, pp. 241-267

30. Bloom E.E., Conn R.W., Davis J.W., Gold R.E., Little R., Schultz K.R., Smith D.L., Wiffen F.W. Low activation materials for fusion applications // Journal of Nuclear Materials, 1984, Vol. 122 (1–3), pp. 17–26.

31. Арцимович Л.А., Избранные труды. Атомная физика и физика плазмы, 1978, стр. 193

32. Чиркин В.С., Теплофизические свойства материалов, 1959, Физматгиз, стр. 211, <u>https://djvu.online/file/8Mo2liKjOqHfG</u>

33. <u>Yucel Birol</u>, Thermal fatigue testing of CuCrZr alloy for high temperature tooling applications, J. <u>Materials Science</u> 2010, Vol. 45 (16), pp. 4501-4506

34. В.С. Чиркин, Температуропроводность и теплопроводность металлического бериллия, Атомная энергия, 1966, Т. 20, Вып. 1, Письма в редакцию, стр. 80-82

35. С. В. Станкус, И. В. Савченко, А. Ш. Агажанов, О. С. Яцук и др., Теплофизические свойства графита МПГ-6, Теплофизика высоких температур, 2013, том 51, № 2, с. 205–209

36. В.А. Зейгарник, В.Э. Пелецкиц, Г.Г. Гнесин, Теплопроводность самосвязанного крабида кремния, Порошковая металлургия, 1969, № 9 (81), стр. 40-45

37 Д.А. Чернодубов, А.В. Инюшкин, Теплопроводность SiC: расчет изотопического эффекта из первых принципов, Физика твёрдого тела, 2023, т. 65, вып. 6, стр. 1077-1081

38. Парфёнова И.И., Таиров Ю.М., Цветков В.Ф., Теплопроводность карбида кремния в области температур 300 – 3000 К, Физика и техника полупроводников, 1990, Т. 24, Вып. 2, стр. 258 - 263

39. Кхин Маунг Сое, Композиционная керамика на основе карбида кремния с эвтектическими добавками в системах Al2O3-TiO2-MnO, Al2O3-MnO-SiO2, MgO-SiO2, Al2O3(MgO)-MgO-SiO2, Диссертация к.т.н., Москва 2019

40. В.М. Чернов, М.В. Леонтьева-Смирнова, М.М. Потапенко, Н.А. Полехина и др., Структурно-фазовые превращения и физические свойства ферритно-мартенситных 12%-ных хромистых сталей ЭК-181 и ЧС-139, Журнал технической физики, 2016, том 86, вып. 1, стр. 99-104

41. Стали и сплавы, Марочник, под ред. В.Г. Сорокина, М.А. Гервасьева, Москва, Интермет инжиниринг, 2001, стр. 585

42. K. Yoshida, S.i Kajikawa, T.o Yano, Microstructure design and control for improvement of thermal conductivity of SiCf/SiC composites, J. Nucl. Mater., 2013, Vol. 440, I. 1-3, pp. 539-545

43. W. Ekstein, C. Garsia-Rosales, J. Roth, W. Ottenberger, Sputtering data, IPP report 9/82, 1993

44. M.I. Guseva, A.L Suvorov, S.N Korshunov, N.E Lazarev, Sputtering of beryllium, tungsten, tungsten oxide and mixed W–C layers by deuterium ions in the near-threshold energy range, Journal of Nuclear Materials, 1999, 266-269, pp. 222-227

45. J.P. Allain, M.D. Coventry, D.N. Ruzic, Collisional and thermal effects on liquid lithium sputtering, Physical review, 2007, Vol. 76, 205434

46. А.П. Персианова, А.В. Голубева, «Ловушки водорода в вольфраме (обзор)», Физика металлов и металловедение, 2024, Т. 125, № 3, *в печати* 

47. Т.А. Шишкова, А.В. Голубева, М. Б. Розенкевич, Изотопный эффект при взаимодействии водорода с материалами термоядерных реакторов, Журнал физической химии, 2023, Т. 97, № 10, стр. 1371-1392.

48. V. Kh. Alimov and J. Roth, Hydrogen isotope retention in plasma-facing materials: review of recent experimental results, Phys. Scr., 2007, T128, pp. 6–13.

49. R.A. Anderl, R.A. Causey, J.W. Davis, R.P. Doerner et al., Hydrogen isotope retention in beryllium for tokamak plasma-facing applications, J. Nucl. Mater., 1999, Vol. 273, I. 1, pp. 1-26.

50. W.M. Shu, K. Isobe, T. Yamanishi, Temperature dependence of blistering and deuterium retention in tungsten exposed to high-flux and low-energy deuterium plasma, Fusion Engineering and Design, 2008, Vol. 83, I. 7–9, pp. 1044-1048.

51. V. Kh. Alimov and J. Roth, Hydrogen isotope retention in plasma-facing materials: review of recent experimental results, Phys. Scr., 2007, T128, pp. 6–13.

52. A.V. Golubeva, A.V. Spitsyn, M. Mayer, A.A. Skovoroda "Gas-driven hydrogen isotopes permeation through different carbon materials" // J. Nucl. Mater., 2009, Vol. 390-391, pp. 701-704.

53. M. Mayer, V. Rohde, K. Sugiyama, J.L. Chen et al., Carbon balance and deuterium inventory from a carbon dominated to a full tungsten ASDEX Upgrade, J. Nucl. Mater., 2009, Vol. 390–391, pp. 538–543.

54. K. Heinola, A. Widdowson, J. Likonen, E. Alves et al., Fuel retention in JET ITER-Like Wall from post-mortem analysis, J. Nucl. Mater., 2015, Vol. 463, pp. 961-965.

55. T. Loarer, S. Brezinsek, V. Philipps, J. Bucalossi et al., Comparison of long term fuel retention in JET between carbon and the ITER-Like Wall, J. Nucl. Mater., 2013, Vol. 48, pp. S108-S113.

56. Шарапов В.М., Плазмохимическая обработка разрядных камер термоядерных установок с магнитным удержанием плазмы (обзор), ВАНТ, Серия Термоядерный синтез, 2020, Т. 43, № 2, стр. 5-12

57. M. Rubel, A. Widdowson, J. Grzonka, E. Fortuna-Zalesna et al., Dust generation in tokamaks: Overview of beryllium and tungsten dust characterisation in JET with the ITER-like wall, Fus. Eng. & Design, 2018, Vol, 136, P. A, pp. 579-586.

58. J. Roth, E. Tsitrone, A. Loarte, Th. Loarer et al., Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER, J. Nucl. Mater., 2009, Vol. 390–391, pp. 1–9.

59. Диаграммы состояния двойных металлических систем, под ред. Ак. Н.П. Лякишева, Москва, Машиностроение, 199с, стр. 619.

https://djvu.online/file/1ePlr54v6goxm?ysclid=lq3r0w41nd708357129

60. Чакин В.П., Эволюция микроструктуры и физико-механических свойств бериллия при высокодозном нейтронном облучении, диссертация д.ф.-м.н., Уфа, 2017.

61. A.V. Spitsyn, A.V. Golubeva, M. Mayer, A.A. Skovoroda, Gas-driven hydrogen isotopes permeation through different carbon materials, J. Nucl. Mater., 2009, Vol. 390–391, pp. 701-704.

62. V.A. Barsuk, O.I. Buzhinskiy, V.A. Vershkov, S.A. Grashih et al., Test of the boron containing coating of the graphite limiter in the T-10 tokamak, J. Nucl. Mater., 1992, Vol. 196-198, pp. 543-548.

63. G.Y. Sun, M. Friedrich, R. Grotzschel, W. Bürger et al., Quantitative AMS depth profiling of the hydrogen isotopes collected in graphite divertor and wall tiles of the tokamak ASDEX-Upgrade, J. Nucl. Mater., 1997, Vol. 246, I. 1, pp. 9-16.

64. J Schlosser, P Chappuis, M Chatelier, J.J. Cordier et al., In-service experience feedback of the Tore Supra actively cooled inner first wall, Fusion Engineering and Design, 1995, Vol. 27, 1, pp. 203-209.

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

66. C.H. Skinner, C.A. Gentile, G. Ascione, A. Carpe et al., Studies of tritiated co-deposited layers in TFTR, J. Nuclear Materials, 2001, Vol. 290–293, pp. 486-490.

67. J. Likonen, N. Bekris, J.P. Coad, C. Ayres et al., Reassessment of tritium content in CFC tiles exposed to the JET D-T campaign in 1997, Nuclear Materials and Energy, 2023, Vol. 33, 101312

68. O. Neubauer, G. Czymek, B. Giesen, P. W. Hüttemann et al., Design Features of the Tokamak TEXTOR, Fusion Science and Technology, 2004, Vol. 47, pp. 76-86.

69. G.L. Jackson, D.R. Baker, K.L. Holtrop, S. Konoshima et al., Effects of particle fueling and plasma wall interactions on DIII-D discharges, 1995, J. Nuclear Materials, Vol. 220–222, April 1995, pp. 173-177.

70. J. Liu, X. Gao, L.Q. Hu, M. Asif, Lower hybrid current drive experiments with graphite limiters in the HT-7 superconducting tokamak, Physics Letters A, 2006, Vol. 350, I.5-6, pp. 386-391.

71. П.П. Хвостенко, И.О. Анашкин, Э.Н. Бондарчук, Н.В. Инютин и др., Экспериментальная термоядерная установка токамак Т-15МД, ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2019, т. 42, вып. 1, стр. 15-38.

72. Yu. Gasparyan, D. Bulgadaryan, N. Efimov, V. Efimov et al., Laseraided diagnostic of hydrogen isotope retention on the walls of the Globus-M2 tokamak, FED, 2021, Vol. 172, 112882.

73. Тулубаев Е.Ю., Понкратов Ю.В., Гордиенко Ю.Н., Бочков В.С. и др., Эксперименты по десорбции атмосферных газов из графитовых элементов первой стенки токамака КТМ, Вестник НЯЦ РК, 2021, Вып. 1, стр. 40-47.

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

75. В. Н. Михайлов, В. А. Евтихин, И. Е. Люблинский и др., Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века, Москва, Энергоатомиздат, 1999, 526 стр.

76. V.A. Evtikhin, I.E. Lyublinski, A.V. Vertkov, S.V. Mirnov et al. Technological aspects of lithium capillary-pore systems application in tokamak device, Fusion Eng. Des, 2001. Vol. 56–57. pp. 363–367.

77. S.V. Mirnov, V.B. Lazarev, S.M. Sotnikov, T-11M Team et al., Li-CPS limiter in tokamak T-11M, Fusion Engineering and Design, 2003, Vol. 65, pp. 455-465.

78. В.Е. Плющев, Б.Д. Степин, Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия, Изд. Химия, Москва, 1970, 408 стр.

79. М.В. Леонтьева-Смирнова, А.Н. Агафонов, Г.Н. Ермолаев, А.Г. Иолтуховский и др., Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 (RUSFER-EK-181). Перспективные материалы, 2006, № 6, с. 40-52.

80. R. Lindau, A. Möslang, M. Schirra, Thermal and mechanical behavior of the reduced-activation-ferritic-martensitic steel EUROFER, <u>Fusion Engineering and Design</u>, 2002, <u>Vol. 61–62</u>, p. 659-664.

81. А.В. Голубева, Б.И. Хрипунов, В.Х. Алимов, Н.Н. Преснякова, Н.П. Бобырь, В.М. Чернов, Селективное распыление ферритно-мартенситной стали ЭК-181 (Русфер) дейтериевой плазмой, ВАНТ Серия термоядерный синтез, 2021, Т. 44, Вып. 3, стр. 63-74.

82. А.В. Голубева, Б.И. Хрипунов, В.Х. Алимов, Н.П. Бобырь, Д.А. Терентьев, Е.В. Кукуева, Селективное распыление стали Еврофер дейтериевой плазмой, ПОВЕРХНОСТЬ, Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования, 2022, № 7, стр. 34-45.

83. Колотов В. П. Теоретические и экспериментальные подходы к решению задач активационного анализа, гамма-спектрометрии и создания малоактивируемых материалов, Диссертация на соискание степени д.х.н., Москва, 2007 г.

84. Чернов В. М. Малоактивируемые конструкционные материалы для термоядерных реакторов – проблемы и путь вперёд, Научный семинар «УТС и плазменные технологии» ГК Росатом 24.11.2022.

85. Blokhin A. I., Chernov V. M. Nuclear Physical Properties of Austenitic Nickel and Manganese Steels under Neutron Irradiation in Nuclear Fission (Fast) and Fusion Reactors // Physics of Atomic Nuclei., 2021, Vol. 84, № 7, pp. 1272–1284.

86. Литовченко И.Ю., Аккузин С.А., Полехина Н.А., Спиридонова К.В. и др, Особенности микроструктуры и температурная зависимость механических свойств новой малоактивируемой хромомарганцевой аустенитной стали, Сборник тезисов конференции «Актуальные проблемы прочности» (АПП-2023), Санкт-Петербург, 2023, стр. 26.

87. Spitsyn, A.V. Golubeva, N.P. Bobyr, B.I. Khripunov et al., Retention of deuterium in damaged low-activation steel Rusfer (EK-181) after gas and plasma exposure A.V., J. Nucl. Mater., 2014, Vol. 455, pp. 561-567.

88. D.I. Cherkez, A.V. Golubeva, A.V. Spitsyn, V.M. Chernov, "Deuterium permeability of Russian fusion structural materials" // J . Nucl. Mater., 2022, Vol. 571, 154017.

89. Y. Katoh, L.L. Snead, C.H. Henager Jr., A. Hasegawa et al., Current status and critical issues for development of SiC composites for fusion applications, J. Nucl. Mater., 2007. Vol. 367–370, pp. 659–671.

90. P. Wang, F. Liu, H. Wang, H. Li et al., A review of third generation SiC fibers and SiCf/SiC composites, J. Materials Science & Technology, 2019, Vol. 35, I. 12, pp. 2743-2750.

91. G. Newsome, L. L. S, T. Hinoki, Yu. Katoh et al., Evaluation of neutron irradiated silicon carbide and silicon carbide composites, J. Nucl. Mater., 2007, Vol. 371, pp. 76–89.

92. A. Ivekovic, S. Novak, G. Drazi, D. Blagoeva et al., Current status and prospects of SiCf/SiC for fusion structural applications, J. the European Ceramic Society, 2013, Vol. 33, pp. 1577–1589.

93. T. Koyanagi, Y. Katoh, T. Nozawa, L.L. Snead et al., Recent progress in the development of SiC composites for nuclear fusion applications, J. Nucl. Mater., 2018, Vol. 511, I. 1, pp. 544-555.

УДК 669.14:621.039.6

## Конструкционные стали для ядерной энергетики: микроструктура, механические свойства, современное состояние и перспективы развития

## И. Ю. Литовченко<sup>1,2</sup>, Н. А. Полехина<sup>1</sup>, С. А. Аккузин<sup>1</sup>, К. В. Спиридонова<sup>1</sup>, В. В. Осипова<sup>2</sup>, А. В. Ким<sup>2</sup>, В. М. Чернов <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск <sup>2</sup>Томский государственный университет, г. Томск <sup>3</sup>АО «ВНИИНМ им. А. А Бочвара», Москва

litovchenko@ispms.ru

Представлено современное состояние научных исследований в области материаловедения конструкционных сталей аустенитного и ферритно-мартенситного классов (дореакторные исследования и механические испытания). Обсуждаются результаты исследований особенностей их микроструктуры, механических свойств, пластической деформации после различных термических и термомеханических обработок. Установлено влияние высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО) на измельчение структуры аустенитной стали ЭК-164. Представлены результаты структурных исследований и механических испытаний новой малоактивируемой хромомарганцевой аустенитной стали. Показано повышение дисперсности и объемной доли частиц карбидных (карбонитридных) фаз в условиях ВТМО ферритно-мартенситных сталей, что способствует повышению их высокотемпературной прочности. Исследована термическая стабильность микроструктуры и механических свойств ферритно-мартенситных сталей после длительных (до 13500 ч) высокотемпературных (до 620 °C) отжигов. Обсуждаются закономерности формирования плотных оксидных пленок на поверхности ферритно-мартенситных сталей, защищающих материал от коррозии при длительной выдержке в свинцовом теплоносителе при температурах до 600 °C.

## Введение

Во многих современных ядерных энергетических установках в качестве конструкционных материалов оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) и других деталей первой стенки реактора используются хромони-

4C-68 (Fe-16Cr-15Ni-2Mo-Mn-Ti-V-B) келевые аустенитные стали типа и ЭК-164 (Fe-16Cr-19Ni-2Mo-2Mn-Nb-Ti-B) с высоким содержанием хрома и никеля [1-3]. Эти стали имеют повышенную, по сравнению с другими конструкционными сталями, жаропрочность и сопротивление радиационному и гелиевому охрупчиванию вплоть до доз облучения около 100 с.н.а [3]. Однако при более высоких дозах облучения в таких материалах наблюдается склонность к радиационному распуханию (более 7 %). Для реакторов IV-го поколения необходимы конструкционные материалы, которые должны удовлетворять возрастающим требованиям ядерной энергетики – максимальная рабочая температура 650-700 °C, максимальные дозы облучения более 120 с.н.а., повышенное сопротивление радиационному и гелиевому охрупчиванию. Для выполнения этих требований в настоящее время разработаны и совершенствуются новые конструкционные хромоникелевые и хромомарганцевые аустенитные стали и ферритно-мартенситные стали (включая малоактивируемые композиции). Создание термоядерных реакторов и гибридных установок деления и синтеза также сталкивается с проблемой конструкционных материалов. Как и в случае реакторов деления, одними из возможных кандидатов для использования в качестве конструкционных материалов термоядерных установок являются стали аустенитного и ферритно-мартенситного классов.

В настоящей работе на основе оригинальных работ авторов представлено современное состояние исследований в области изучения микроструктуры и механических свойств перспективных конструкционных сталей аустенитного и ферритно-мартенситного классов – как возможных кандидатов для применения в ядерных реакторах нового поколения и термоядерных энергетических установках. Основное внимание уделено возможностям модификации микроструктуры с целью повышения прочностных свойств этих материалов, прежде всего при высоких температурах. Рассматриваются также вопросы термической стабильности микроструктуры, механических свойств и коррозионное поведение на примере ферритно-мартенситных сталей при длительном высокотемпературном контакте со свинцовым теплоносителем.

### 1. Аустенитные стали

## 1.1. Хромоникелевые стали типа 02Х17Н14М2 (AISI 316) и 08Х18Н10Т (AISI 321)

Развитие ядерной энергетики связано прежде всего с хромоникелевыми аустенитными нержавеющими сталями. В реакторах первых поколений в качестве материалов оболочек тепловыделяющих элементов и других элементов первой стенки ядерного реактора во всем мире применялись, и применяются до сих пор, хорошо известные стали типа AISI 321 (российский аналог – сталь 08X18H10T) и AISI 316 (российский аналог – сталь 02X17H14M2). Основа этих сталей – аустенит с содержанием хрома 17–18 масс. %, никеля 8–10 масс. % в стали AISI 321 и 10–14 масс. % в стали AISI 316. При этом в сталях содержание углерода невелико – до 0,07 масс. %. Следует отметить основное

отличие этих двух сталей. Поскольку в стали AISI 321 содержание никеля (основного стабилизатора аустенита) меньше, эта сталь является метастабильной. В условиях пластической деформации она может испытывать мартенситные γ→α превращения. В условиях облучения фазовая нестабильность может проявляться в выделении α-фазы (феррита). Межфазные границы аустенит-феррит в условиях облучения могут являться преимущественными местами образования пор [4]. При этом следует отметить, что именно проблема повышенного распухания аустенитных хромоникелевых сталей инициировала исследования для подавления распухания и разработку ферритномартенситных сталей, которые распухают гораздо меньше аустенитных сталей [5–7]. Повышение стабильности аустенита (за счет повышенного содержания никеля) было реализовано в стали AISI 316. Эта сталь в настоящее время получила распространение по всему миру, главным образом благодаря ее хорошим высокотемпературным механическим свойствам, высокой коррозионной стойкости и широкому промышленному освоению. Для изготовления оболочек ТВЭЛов стали аустенитного класса используют в холоднокатанном (деформация 20%) состоянии. В этом состоянии для стали AISI 316 характерна структура с пакетами деформационных микродвойников [8]. Такая структура остается стабильной при рабочих температурах ядерного реактора (до температуры 550 °C) и способна выдерживать определенные дозы облучения (до 70 с.н.а.). Однако повышение рабочих температур и дозы облучения способствует значительному радиационному распуханию, которое не удовлетворяет требованиям безопасности реакторов.

С целью повышения рабочих температур ядерного реактора и максимальных доз облучения были разработаны конструкционные стали следующего поколения, которые в настоящее время используются во многих ядерных реакторах "гражданского" назначения.

## 1.2. Современные хромоникелевые аустенитные стали типа ЭК-164. Влияние термомеханических обработок на микроструктуру и механические свойства

Основным отличием современных аустенитных сталей типа ЧС-68 и ЭК-164, применяемых в ядерной энергетике в настоящее время, от сталей типа AISI 316, является более высокое содержание никеля, и, соответственно, более высокая стабильность аустенита, а также более сложный состав твердого раствора (наличие Mo, Nb, Ti, B). Такие элементы как Mo и Nb добавлены в состав стали с целью повышения жаропрочности и, следовательно, для повышения рабочих температур. Модификация микроструктуры стали с целью уменьшения размеров зерен, формирования микродвойниковой структуры, выделения дисперсных частиц также является эффективным способом повышения прочностных свойств (в том числе жаропрочности и термической стабильности) конструкционных сталей для ядерной энергетики. Ниже представлены результаты структурных исследований методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии (ПЭМ и РЭМ) с применением дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ, или EBSD) современной конструкционной стали ЭК-164, а также результаты ее испытаний на растяжение, выполненных в нашей научной группе. Было изучено [9] влияние различных вариантов ВТМО, включающей пластическую деформацию прокаткой с понижением температуры, на микроструктуру и механические свойства аустенитной реакторной стали ЭК-164. ВТМО-1 состояла из пластической деформации с истиной деформацией e = 0,7 при температуре 1100 °C, ВТМО-2 – включала ВТМО-1 и пластическую деформацию со степенью e = 0,7 при температуре 900 °C. ВТМО-3 включала в себя ВТМО-2 и последующую пластическую деформацию со степенью e = 0,7 при температуре 600 °C.

Результаты исследования исходного (закаленного) состояния стали ЭК-164 методами РЭМ ДОРЭ представлены на рис. 1. Из фазовой карты (рис. 1, *a*) следует, что микроструктура представлена аустенитными зернами со средним размером  $\approx$  19,3 мкм. В образцах присутствует высокая доля двойниковых границ специального типа, что обусловлено формированием двойников отжига, при этом доля высокоугловых границ – 97 %, а малоугловых – 3 %. С учетом двойников отжига средний размер зерна составляет  $\approx$ 7,7 мкм.



Рис. 1. РЭМ ДОРЭ изображения микроструктуры аустенитной стали ЭК-164 в закаленном состоянии. Фазовая карта, где аустенит представлен синим цветом, высокоугловые и двойниковые границы представлены черными и красными линиями, соответственно (а); ориентационная карта (б)

Внутри зерен аустенита обнаружены крупные (до нескольких мкм) частицы типа МХ (где М – Nb, Ti или V; Х – C). Объемная доля частиц не превышает 1 %. Методом ПЭМ показано [10], что в микроструктуре стали встречаются и более мелкие (от 5 до 50 нм) частицы МХ на основе ванадия.

После ВТМО-3 в сечении, поперечном к плоскости прокатки, зеренная структура существенно измельчается (рис. 2 а). Средний размер зерна достигает  $\approx 1,8$  мкм. Аустенитные зерна имеют специфическую форму – длинные вытянутые пластины. Их длина может достигать  $\approx 100$  мкм. На фазовой карте среди фрагментированных пластин видны отдельные крупные частицы типа МХ (M – V, Nb, X – C, N), рис. 2 б. При этом доля границ специального типа  $\Sigma 3$  (двойники отжига) уменьшается до менее чем 1 %. Это связано с высокой (e = 2) степенью деформации при повышенных температурах. При этом ис-

ходные границы двойников отжига становятся границами общего типа. Доля высокоугловых границ составляет  $\approx 44,8$  %, а доля малоугловых -  $\approx 55,2$  %. Следует отметить, что мелкие зерна расположены вдоль вытянутых крупных зерен (рис. 2, а). На изображениях с большим увеличением (рис. 2 в, г) обнаружены частицы МХ размерами  $\leq 1$  мкм. Располагаются они преимущественно по границам зерен.





Рис. 2. РЭМ ДОРЭ изображения микроструктуры стали ЭК-164 после ВТМО-3 в сечении, поперечном плоскости прокатки. Ориентационная карта (а), фазовая карта, где аустенит указан синим цветом, карбиды – красным цветом, высокоугловые границы и малоугловые границы указаны черными и белыми линиями, соответственно (б), увеличенная ориентационная карта (в), фазовая карта с участка, обозначенного на (в), прямоугольником (г)

Методом ПЭМ были изучены тонкие фольги в сечении, поперечном плоскости прокатки. Показано, что ВТМО с пластической деформацией при температуре 1100 °С приводит к формированию вытянутых вдоль направле-

ния прокатки пластин с искривленными границами (рис. 3, а). Ширина пластин может достигать нескольких микрон. Пластины имеют малоугловые границы разориентации (рис. 3, б). Следует отметить, что в отдельных участках микроструктуры наблюдаются области с преимущественно равноосными субзернами размерами  $\approx 1$  мкм (рис. 3, в). Кроме того, в указанных областях обнаружены скопления частиц типа МХ.





Рис. 3. ПЭМ изображения микроструктуры стали ЭК-164 после ВТМО-1 с пластической деформацией при 1100 °С. Светлопольные изображения (СП) (а), микродифракционная (МД) картина с указанной осью зоны (ОЗ) [112]ү (б), СП изображение микроструктуры с частицами МХ, указанными стрелками (в), МД картина с указанной ОЗ [110]у (г)

г

Увеличение степени деформации и понижение температуры в условиях ВТМО способствует увеличению плотности дислокаций внутри фрагментированных пластин (рис. 4, а). Из анализа дифракционной картины видно, что между фрагментированными пластинами обнаружены малоугловые и высокоугловые границы разориентации (рис. 4, б). О наличии последних свидетельствует одновременное присутствие на дифракционной картине двух осей зон – [110] и [001], разориентировка между которыми не менее 45 °. Введение дополнительной ступени ВТМО с пластической деформацией при пониженных температурах способствует уменьшению ширины вытянутых фрагментированных пластин. Их ширина составляет менее 200 нм. Между пластинами (рис. 4, в) наблюдается как малоугловые, так и высокоугловые границы разориентации. Это следует из анализа МД картины, на которой отмечены две оси зоны  $<110>\gamma$  с разориентировкой в 60 ° (рис. 4, г).

Последующая холодная деформация (после BTMO-3) приводит к интенсивному механическому двойникованию. Показано [9], что в значительном объеме материала, в том числе внутри фрагментированных пластин, формируются микродвойники деформации. В условиях BTMO с понижением температуры пластической деформации выделения новых частиц не обнаружено.

Эволюция микроструктуры стали ЭК-164 в условиях ВТМО (общая степень деформации  $e \approx 2$ ) является характерной для ГЦК сталей с низкой и средней энергией дефектов упаковки. С увеличением степени деформации в структуре стали повышается плотность дислокаций, формируются новые мало- и высокоугловых границы разориентации. Горячая и теплая пластическая деформация прокаткой способствует фрагментации и изменению формы аустенитных зерен. С понижением температуры деформации фрагментация зерен происходит более интенсивно, как и в работах [11, 12]. В результате исходные равноосные зерна вытягиваются в направлении прокатки и сплющиваются в плоскости прокатки. Существенно уменьшается средний размер зерен и ширина вытянутых фрагментов.





Рис. 4. ПЭМ изображения микроструктуры стали ЭК-164 после ВТМО-2 (а, б) и ВТМО-3 (в, г). СП изображения (а, в), МД картины (б, г). Две ОЗ – [110]ү и [001]ү указаны на (б) и две ОЗ [110]ү указаны на (г)

Указанные изменения микроструктуры оказывают существенное влияние на механические свойства стали ЭК-164 (табл. 1). Из анализа таблицы 1 следует, что применение ВТМО с понижением температуры пластической деформации способствует кратному повышению предела текучести  $\sigma_{0,2}$  стали как при комнатной температуре, так и вблизи предполагаемой рабочей температуры (650 °C). При этом значительно уменьшается относительное удлинение до разрушения  $\delta$ . Такое изменение механических свойств связано с особенностями микроструктуры стали – значительным измельчением зерен, формированием специфической формы зерен – вытянутых в направлении и сплюснутых в плоскости прокатки.

Таблица 1

Обработка	Температура испытания, °С	σ <sub>0,2</sub> , МПа	σ <sub>в</sub> , МПа	δ, %
Закалка	20	201,4±2	539,2±9,6	47,4±0,1
	650	95±6,3	360,2±8,8	31±1,6
BTMO-1	20	425,8±16,8	598±0,4	23,4±0,7
	650	297,3±42,7	431,3±5,9	16,3±4,1
BTMO-2	20	642,9±21,1	731,5±16,8	11,4±1,1
	650	472,7±22,3	522,2±1,6	4,5±1
BTMO-3	20	764,8±1,6	859,9±12,2	7,8±0,4
	650	521±17,7	589,8±39,3	4,8±0,7
ВТМО-3 + ХД	20	911,9±25	1041,4±34,7	5,4±0,6
	650	580,2±5,2	706,5±39,9	6,1±2,1

Механические свойства стали ЭК-164

### 1.3. Малоактивируемые хромомарганцевые аустенитные стали. Микроструктура и механические свойства

В связи с проектированием ядерных реакторов IV-го поколения, в которых планируются более высокие рабочие температуры 650–700 °С (по сравнению с реакторами III-го поколения) и более высокие дозы облучения – более 110 с.н.а., разрабатываются новые конструкционные материалы, которые будут удовлетворять повышенным требованиям по жаропрочности, радиационной стойкости, а также радиационному распуханию. Следование концепции малоактивируемых конструкционных материалов [13–15], т. е. материалов, для которых наведенная радиоактивность спадает за 50–100 лет до уровня, позволяющего их безопасную переработку, значительно ограничивает возможности использования легирующих элементов в сталях. Согласно этой концепции, к малоактивируемым элементам относятся Fe, Mn, V, W, Ti, Ta, Zr и C. В то время как содержание Ni, Cu, Nb, Mo, Co, Al, N и O должно быть сведено к минимально возможным значениям.

Разработка малоактивируемых хромомарганцевых аустенитных сталей была начата в конце XX-го века и продолжена в начале 2000-х годов [4, 13–18]. Однако впоследствии это направление развивалось менее интенсивно, по сравнению с малоактивируемыми ферритно-мартенситными сталями. Между тем, в работах [4, 16–18] было показано преимущество хромомарганцевых аустенитных сталей в сравнении с хромоникелевыми по уровню их механиче-

ских свойств при кратковременных и длительных испытаниях. Также необходимо отметить, что для аустенитных сталей, как ГЦК материалов, характерно отсутствие склонности к низкотемпературному охрупчиванию, по сравнению с ОЦК материалами (ферритно-мартенситные стали).

Эксперименты по облучению малоактивируемой стали 12 Cr – 20 Mn – W со структурой хромомарганцевого аустенита [18] показали тенденцию к формированию пор, связанную с радиационно-стимулированным  $\gamma$ - $\alpha$  превращением, которое в значительной мере определяется стабильностью аустенита. В малоактивируемых хромомарганцевых сталях стабильность аустенита может быть повышена увеличением содержания Mn и C (как единственных из возможных малоактивируемых стабилизаторов аустенита), а также ограничением содержания Cr и других феррито-стабилизирующих элементов. При никелевом эквиваленте более 13 и хромовом эквиваленте 12–13, хромомарганцевые стали будут находится в однофазной (аустенитной) области по диаграмме Шеффлера. Также необходимо отметить, что при проектировании состава таких сталей необходимо избегать формирования  $\sigma$ -фазы (Fe–Cr), которая может выделяться в процессе термообработки и при длительных выдержках в определенных интервалах температур и способствовать потере пластичности сталей [4, 13, 16, 18].

Известно [19–21], что создание повышенной плотности мелкодисперсных частиц способно снижать тенденцию к радиационному распуханию. Это достигается за счет снижения коэффициента диффузии вакансий в матрице или создания для вакансий большого количества стоков (дислокации, субграницы, границы карбидных частиц) для захвата вакансий. При этом большое количество дисперсных частиц в сталях может быть получено только при повышенном содержании карбидообразующих элементов и использовании термомеханических обработок, позволяющих получить однородное распределение наноразмерных частиц.

Ниже представлены результаты авторов по разработке новой малоактивируемой аустенитной стали с повышенным содержанием марганца и карбидообразующих элементов, изучению особенностей дефектной микроструктуры, механических свойств в двух структурных состояниях – после закалки и после 20-ти % холодной пластической деформации [22].

В вакуумной индукционной печи была выплавлена сталь Fe–29Mn– 12Cr–W–Si–Ta–Ti–V–Zr–0,25C, масс. %. Содержание марганца в стали было увеличено, по сравнению с известными аналогами [4, 13–18], а содержание углерода находилось вблизи верхнего предела для известных композиций для повышения стабильности аустенита. Для получения повышенного количества дисперсных карбидных частиц, по сравнению с изученными ранее сталями [4, 17], было увеличено содержание сильных карбидообразующих элементов: Ta, Ti, V, Zr и W. Для обеспечения требования малоактивируемости при выплавке стали минимизировалось содержание таких сильноактивируемых элементов как Ni, Cu, Nb, Mo, Co, Al. При этом, в отличии от композиций со сниженной активацией, допускающих пониженное содержание Ni, а также наличие N [23–24], в настоящей стали состав шихты был очищен от этих элементов, а также O, S и P для получения минимально возможного содержания указанных элементов. Результаты исследований, полученные методом PCA (рис. 5, а), показали, что новая сталь как в закаленном, так и в холоднокатанном состоянии имеет однофазную аустенитную структуру.



Рис. 5. Результаты исследований новой малоактивируемой аустенитной хромомарганцевой стали методом РСА (а) и РЭМ ДОРЭ (б)

Это подтверждает стабильность аустенита по отношению к  $\gamma$ - $\alpha$  и  $\gamma$ - $\epsilon$  превращениям в изученных условиях деформации. Наличия карбидных и каких-либо других фаз этим методом не обнаружено, что вероятнее всего связано с их низкими объемными долями. Параметры решетки, ОКР и микроискажения ( $\Delta d/d$ ) для стали для закаленного состояния составляют 0,3623±0,00005 нм, 43±25 нм и 3,2·10<sup>-3</sup> соответственно. После ХД эти параметры изменяются незначительно 0,36221±0,00003 нм, 50±35 нм и 4,0·10<sup>-3</sup> соответственно. Повышенное значение параметра решетки новой стали по сравнению с известными аустенитными сталями, вероятно, связано с высоким содержанием легирующих элементов в твердом растворе аустенита и прежде всего Mn.

На рис. 5 б представлена ориентационная карта новой стали в закаленном состоянии. В этом состоянии в стали наблюдаются аустенитные зерна размерами от нескольких до 136 мкм при среднем значении размера зерна 25,6 мкм. Видны вытянутые зерна, соответствующие двойникам отжига. Это подтверждается наличием пика вблизи 60° на распределении границ по углам разориентации, соответствующего двойниковым границам (специальные границы  $\sum 3$ ). Следует отметить, что в этом состоянии повышенная плотность малоугловых границ (дислокационных субструктур) наблюдается только в отдельных зернах.

На полированной поверхности стали в состоянии после закалки методом РЭМ обнаруживается значительное количество дисперсных частиц (рис. 6), расположенных как по границам, так и в теле зерен. Размеры (диаметр) частиц варьируются от 0,05 до 16,6 мкм, при среднем значении 1,6 мкм. Доля частиц (оцененная как отношение площади, занимаемой частицами к площади всей исследуемой поверхности), рассчитанная по РЭМ изображениям, составляет 0,017. Исследования элементного состава некоторых частиц (точки 1 и 2 на рис. 6, б) показали, что они обогащены Та, Тi, W, Zr и V. Для сравнения в матрице (точка 3 на рис. 6, б) содержание этих элементов меньше.



Рис. 6. РЭМ изображения микроструктуры малоактивируемой аустенитной стали во вторичных электронах, обзорное изображение(а), увеличенное изображение с элементным составом дисперсных частиц и матрицы (б)

Исследования особенностей микроструктуры стали в ХД состоянии методом РЭМ ДОРЭ показало, что аустенитные зерна после такой обработки вытягиваются в направлении прокатки. Во многих зернах формируется значительное количество малоугловых границ разориентации (рис. 7, а). Повышенную плотность дислокационных субструктур можно также видеть на картах геометрически необходимых дислокаций (Geometrically Nesscessary Dislocations, GND, рис. 7, б). На увеличенных ориентационной и GND картах (рис. 7, в) видны деформационные двойники и дисперсные частицы карбидных фаз, вблизи которых плотность геометрически необходимых дислокаций возрастает, по сравнению с соседними участками материала.

В процессе ПЭМ исследований стали в закаленном состоянии обнаружены плоские дислокационные скопления, дисперсные частицы (рис. 8, а) и микродвойники (рис. 8, б). Оценки средней плотности дислокаций по ПЭМ изображениям дают значения 3,3·10<sup>14</sup> м<sup>-2</sup>, при этом в некоторых участках она может достигать 2·10<sup>15</sup> м<sup>-2</sup>. Наблюдаемые методом ПЭМ дисперсные частицы имеют размеры от десятков нанометров до нескольких микрон, при этом наноразмерные частицы закрепляют дислокационную субструктуру стали. Наличие повышенной плотности дислокаций и формирование микродвойников в структуре стали в исходном (недеформированном) состоянии может быть обусловлено закалочными напряжениями – локальными внутренними напряжениями, возникающими в процессе быстрого охлаждения от температуры обработки на твердый раствор вблизи дисперсных частиц. Согласно оценкам, проведенным в программе JMatPro, энергия дефекта упаковки (ЭДУ) новой стали 25 мДж/м<sup>2</sup>. Такие значения ЭДУ обеспечивают низкие напряжения двойникового сдвига, что способствует формированию двойников уже в закаленном состоянии.



Рис. 7. РЭМ ДОРЭ изображения микроструктуры малоактивируемой аустенитной стали. Ориентационная карта с малоугловыми и высокоугловыми границами, обозначенными белыми и черными линиями, соответственно (а), GND-карта (б), увеличенная ориентационная карта и GND-карта (в)



Рис. 8. ПЭМ СП изображения структуры малоактивируемой аустенитной стали после закалки. Дислокационные субструктуры и дисперсные частицы (а), микродвойники с соответствующей МД картиной, оси зон близки к [110] матрицы + [-1-10] двойника (б)

В структурном состоянии после ХД наличие высокой плотности микродвойников подтверждается ПЭМ исследованиями (рис. 9). На дифракционной картине (рис. 9, б) видно наличие двойниковых рефлексов и тяжей, характерных для тонких двойниковых пластин. Темнопольные изображения в двойниковом (рис. 9, в) и матричном рефлексах (рис. 9, г) подтверждают наличие двойников, при этом средняя ширина двойниковых пластин составляет около 50 нм. Помимо микродвойников на СП и ТП изображениях отчетливо видны дисперсные частицы и дислокационная субструктура. Плотность дислокаций в результате ХД повышается (относительно закаленного состояния) и в некоторых участках может достигать  $10^{16}$  м<sup>-2</sup>, при которой отдельные дислокации уже не разрешаются.



Рис. 9. ПЭМ изображения ХД структуры малоактивируемой аустенитной стали. СП изображение (а), МД картина, оси зон [110] матрицы + [-1-10] двойника (б), ТП изображение в рефлексе двойников (в), ТП изображение в матричном рефлексе (г)

Методом ПЭМ с использованием энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) были подробно исследованы дисперсные частицы после закалки и ХД. Показано, что частицы, залегающие по границам зерен, имеют преимущественно вытянутую форму (рис. 10, а), в то время как частицы в теле зерен – округлую форму (рис. 10, а и в). Последние обогащены Ті, Та, W и Si (рис. 10, в). Вытянутая частица (рис. 10, а) обогащена Сг. На дифракционной картине (рис. 10, б) наблюдаются ряды рефлексов, принадлежащие карбиду  $M_{23}C_6$ , (М – Fe, Cr). Подобные частицы, залегающие по границам зерен, ранее были показаны в [15, 25]. Округлые частицы (рис. 10 г), а также частицы на рис. 6, б являются сложнолегированными ГЦК карбидами типа МС (М – Та, Ті, W, V, Si и Zr). Это подтверждается МД картиной (рис. 10, д) и ЭДС картами (рис. 10, е).

Ta Cr 20 y-Fe 113 W Fe 11y-Fe 100 нм б а В Cr Га Fe Si VA  $200\gamma$ -Fe 100 нм e Г д

Рис. 10. ПЭМ изображения ХД структуры малоактивируемой аустенитной стали. СП изображение (а), МД картины (б, д), ЭДС карты с частиц (в, е), ТП изображение в рефлексе частицы типа МС (г)

Средние значения предела текучести  $\sigma_{0,2}$ , временного сопротивления  $\sigma_{\rm B}$  и относительного удлинения до разрушения  $\delta$  новой стали в сравнении с известными данными для реакторной хромоникелевой стали ЭК-164 и других малоактивируемых хромомарганцевых сталей представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сталь / обработка	Температура испытаний, °С	σ <sub>0,2</sub> , МПа	о <sub>в</sub> , МПа	δ, %
Fe-29Mn-12Cr-W-Si- Ta-Ti-V-Zr-0,25C, закалка	20 650	$\begin{array}{c} 331\pm52\\ 95\pm10 \end{array}$	$\begin{array}{c} 662 \pm 76 \\ 353 \pm 63 \end{array}$	$75,5 \pm 8,6 \\ 42,4 \pm 4,2$
Fe-29Mn-12Cr-W-Si-	20	$750 \pm 54$	$894 \pm 59$	$35,7 \pm 1,8$
Та-Ті-V-Zr-0,25С, ХД	650	$389\pm40$	$495 \pm 2$	$14,3 \pm 3,2$
ЭК-164, закалка [9]	20 650	$\begin{array}{c} 201\pm2\\ 95\pm6 \end{array}$	$539 \pm 10$ $360 \pm 9$	$47,4 \pm 0,1$ $31 \pm 1,6$
Fe-20Mn-12Cr-W-	20	249	687	50,2
0,25С закалка, [4]	600	115	318	38,9
Fe-20Mn-12Cr-Ti-W-	20	304	915	54,9
V–Р–В, закалка [15]	600	100	400	39
Fe-20Mn-12Cr-Ti-W-	20	915	1114	11,3
V-Р-В, ХД [15]	600	500	620	8

Механические свойства аустенитных сталей

Из анализа этих данных следует, что для новой стали в закаленном состоянии значения предела текучести составляют более 330 МПа и относительного удлинения до разрушения более 75 %, что превышает соответствующие значения для других сталей. Однако значения временного сопротивления стали Fe–29Mn–12Cr–W–Si–Ta–Ti–V–Zr–0,25C в закаленном состоянии близки к значениям  $\sigma_{\rm B}$  стали Fe–20Mn–12Cr–W–0,25C, полученным в [4], и несколько ниже, чем в [15] для стали Fe–20Mn–12Cr–Ti–W–V–P–B. Холодная прокатка приводит к повышению прочностных свойств при 20 и 650 °C (таблица 2), по сравнению с закаленным состоянием. При этом происходит снижение пластичности материала. Наиболее значительное снижение относительного удлинения наблюдается при 650 °C.

## 2. Ферритно-мартенситные стали

2.1. Влияние термомеханических обработок на микроструктуру и механические свойства

Типичными представителями класса 12 % Сг ферритно-мартенситных сталей являются российские стали ЭП-823 (Fe – 12Cr – 0,74Mo – 0,68W – 1,09Si – 0,34V – 0,40Nb) и ЭК-181 (Fe – 12Cr – 1,1W – 0,25V – 0,08Ta – 0,006B – 0,15C – 0,04N). При этом ЭК-181 – малоактивируемая сталь и в ее составе, в отличие от стали ЭП-823, содержится минимально возможное количество таких легирующих элементов как Ni, Mo, Nb, при этом повышено содержание малоактивируемых элементов W, Ti, Ta, Zr. Традиционная термическая обработка для таких сталей состоит в закалке от температуры 1100 °C с выдержкой 1 ч. и последующего высокотемпературного отпуска 720 °C, 3 ч. Для модификации микроструктуры сталей с целью повышения прочностных свойств реализованы ВТМО, состоящие из пластической деформации в аустенитной области [26–33]. После ВТМО для снижения локальных внутренних напряжений проводили высокотемпературный отпуск при 720 °C, 1 ч. Ниже кратко представлены результаты оригинальных исследований особенностей микроструктуры и механических свойств этих сталей, выполненные авторами.

Показано [26–34], что стали ЭК-181 и ЭП-823 после ТТО и ВТМО имеют качественно подобную микроструктуру, представленную ламелями отпущенного мартенсита и ферритными зернами. Отличия этих сталей заключаются главным образом в параметрах микроструктуры и карбидной подсистемы.

Методами РЭМ ДОРЭ показано, что средние размеры бывших аустенитных зерен после двух обработок в стали ЭК-181 примерно в 5–6 раз больше, чем в стали ЭП-823. Причем после ВТМО эти размеры в 1,2 – 1,3 раза меньше, чем после ТТО для обеих сталей. Предположительно, значительное различие в размерах бывших аустенитных зерен связано с системой легирования стали ЭП-823. Nb и Mo, входящие в состав частиц типа МХ, выделяющихся по границам зерен, могут препятствовать укрупнению зерна при высоких температурах.

В таблице 3 представлены параметры гетерофазной микроструктуры указанных сталей после ТТО и ВТМО, полученные методами РЭМ ДОРЭ и ПЭМ. Из табл. 3 видно, что наблюдаются количественные различия в размерах мартенситных блоков, размерах и объемных долях карбидов и карбонитридов как между двумя сталями (ЭК-181 и ЭП-823), так и между двумя обработками.

Характерные РЭМ ДОРЭ изображения микроструктуры стали ЭК-181 после ТТО и ВТМО представлены на рис. 11. На ПЭМ изображениях (рис. 12) стали ЭК-181 после ТТО и ВТМО наблюдаются мартенситные ламели и грубодисперсные частицы типа  $M_{23}C_6$  [27–30, 32]. Из таблицы 3 следует, что средняя ширина мартенситных блоков и ламелей для двух сталей близка и определяется режимом обработки, после ВТМО указанные параметры меньше в 1,5–2,8 раз. Средние размеры карбидов типа  $M_{23}C_6$  в стали ЭП-823 больше, чем в ЭК-181, при этом после ВТМО средние размеры этих частиц в стали ЭП-823 незначительно уменьшаются, а в стали ЭК-181 увеличиваются. Объемные доли этих частиц в двух сталях отличаются незначительно.

#### Таблица 3

	Марка стали			
	ЭП-823		ЭК-181	
параметры микроструктуры	Режим обработки			
	TTO	BTMO	TTO	BTMO
Средний размер мартенситных блоков и зерен феррита, мкм	3,1	2,1	3,3	2,5
Средняя ширина мартенситных ламе- лей, мкм	0,6	0,23	0,7	0,25
Средний размер частиц типа М23С6, нм	220	170	95	130
Среднее значение объемной доли частиц типа M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , %	5,5	4	5,4	6,2
Средний размер мелкодисперсных ча- стиц типа МХ, нм	4,7	3	5,9	3,5
Среднее значение объемной доли мел- кодисперсных частиц типа МХ, %	0,6	0,9	1,0	1,3

Параметры гетерофазной микроструктуры 12 % хромистых ферритномартенситных сталей ЭП-823 и ЭК-181 после ТТО и ВТМО

Следует отметить, что в стали ЭП-823 наблюдаются грубодисперсные (микронные и субмикронные) частицы типа МХ (с объемной долей 0,3%), в то время как в стали ЭК-181 такие частицы отсутствуют. Средние размеры мелкодисперсных частиц типа МХ в обоих сталях уменьшаются в случае ВТМО (относительно ТТО), в то время как их объемная доля возрастает. В стали ЭК-181 объемная доля мелкодисперсных частиц после ВТМО выше в 1,4 – 1,7 раз, чем в стали ЭП-823. В стали ЭК-181 мелкодисперсные частицы представлены преимущественно карбонитридами ванадия (V(C, N)) (рис. 12), в то время как в стали ЭП-823 это могут быть карбонитриды на основе ванадия, ниобия и молибдена.



Рис. 11. Ориентационные карты стали ЭК-181: (а) – ТТО; (б) – ВТМО



Рис. 12. Микроструктура стали ЭК-181: (а), (б) – после ТТО, СП и соответствующая МД картина; (в), (г) – после ВТМО, СП и соответствующая МД картина

Согласно данным РСА после ТТО и ВТМО в сталях ЭК-181 и ЭП-823 объемное содержание  $\alpha$ -фазы составляет 100 % после всех экспериментальных обработок. Следы карбидных фаз на рентгенограммах отсутствуют, это определяется их низкими объемными долями и малыми размерами. Из-за низкого (0,14 – 0,15 масс. %) содержания углерода на рентгеновских снимках не было обнаружено расщепления линий, связанных с тетрагональностью мар-

тенсита. Это означает, что матрица имеет ОЦК-решетку. Параметр решетки ферритно-мартенситных сталей ЭК-181 и ЭП-823 во всех изученных состояниях выше соответствующего значения для чистого железа (0,2866 нм). Это связано со значительным количеством легирующих элементов в твердом растворе, в первую очередь хрома. После закалки в твердом растворе находится значительное количество углерода и легирующих элементов. Это определяет максимальные значения параметра решетки стали в указанном состоянии (таблица 4). В результате отпуска после ТТО и ВТМО значения параметра решетки уменьшаются из-за обеднения твердого раствора легирующими элементами и углеродом и выделения дисперсных карбидных частиц.

Самые высокие значения ( $\rho \approx 3,4 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>, табл. 4) плотности дислокаций наблюдаются после закалки. Эти дислокации образовались в результате мартенситного превращения («дислокаций превращения»). Эволюция дефектной субструктуры в процессе отпуска сталей заключается в снижении плотности дислокаций, увеличении ширины мартенситных пластин и увеличении объемной доли ферритной составляющей [29]. При этом плотность дислокаций в сталях ЭК-181 и ЭП-823 после ТТО различается незначительно и достигает  $\approx (7,4-7,8) \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> (табл. 4).

Пластическая деформация в аустенитной области в результате BTMO обеспечивает дополнительный наклеп и формирование более дефектной мартенситной структуры, по сравнению с TTO. Как видно из табл. 4, это приводит к повышению величины микроискажений кристаллической решетки и плотности дислокаций (в 1,2 раза) для сталей ЭП-823 и ЭК-181 после BTMO.

Таблица 4

Сталь	ЭК-181			ЭП-823	
Обработка	Закалка	TTO	BTMO	TTO	BTMO
Параметры решетки, нм	$0,2883 \pm 0,0004$	$0,2878 \pm 0,0004$	$0,2880 \pm 0,0006$	0,2872 ± 0,0001	$0,2873 \pm 0,0001$
Микроискажения Δd/d	3,9·10 <sup>-3</sup>	2,0.10-3	2,2.10-3	2,0.10-3	2,2.10-3
Плотность дислока- ций, см <sup>-2</sup>	3,4·10 <sup>11</sup>	7,8·10 <sup>10</sup>	9,4·10 <sup>10</sup>	7,4·10 <sup>10</sup>	$8,4.10^{10}$

Параметры микроструктуры ферритно-мартенситных сталей по результатам рентгеноструктурного анализа

Параметры гетерофазной микроструктуры определяют механические свойства сталей. Ниже приведены сравнительные результаты исследований механических свойств сталей ЭК-181 и ЭП-823 в структурных состояниях после ТТО и ВТМО в широком (от минус 70 °С до плюс 720 °С) температурном интервале испытаний на растяжение.

На рис. 13 представлены кривые температурной зависимости пределов текучести, временного сопротивления и относительного удлинения до разрушения сталей ЭП-823 и ЭК-181 после ТТО и ВТМО. Из рис. 13 следует, что вид температурных зависимостей для двух сталей и двух обработок



Рис. 13. Механические свойства ферритно-мартенситных сталей ЭП-823 и ЭК-181 после ТТО и ВТМО: (а) – предел текучести; (б) –временное сопротивление;
(в) – относительное удлинение до разрушения; г – кривые напряжение-деформация для стали ЭК-181; д, е – кривые напряжение-деформация для стали ЭП-823

качественно аналогичен и на нем можно выделить характерные температурные интервалы изменения механических свойств [27–32]. ВТМО на стали ЭК-181 оказывает значительный эффект в повышении прочности относительно ТТО. Из рис. 13 видно, что значения предела текучести и временного сопротивления стали ЭК-181 после ВТМО выше (до 15%) соответствующих значений стали ЭП-823 практически во всем исследуемом интервале температур деформации за исключением низкотемпературной области. Также следует отметить более высокие значения относительного удлинения стали ЭК-181 по сравнению с соответствующими значениями  $\delta$  стали ЭП-823 практически во всем температурном интервале за исключением низкотемпературной области (от минус 70 °C до плюс 20 °C).

Несмотря на значительный разброс в значениях относительного удлинения до разрушения, средние значения характеристики пластичности стали ЭК-181 в интервале вязко-хрупкого перехода ниже, чем относительное удлинение стали ЭП-823. Повышенные значения относительного удлинения стали ЭП-823 при низких температурах связаны с увеличенным содержанием в ней таких легирующих элементов, как Ni, Si, Nb и Mo [31]. Так, в [35] показано, что Ni повышает ударную вязкость (снижает температуру вязко-хрупкого перехода) хромистых сталей. Наличие Si в составе стали увеличивает количество структурно-свободного феррита. Мо также может увеличивать количество феррита, поскольку является стабилизатором  $\alpha$ -фазы. Повышенное содержание феррита как «мягкой» фазы способствует повышению пластичности стали.

В температурном интервале 300 - 500 °С в стали ЭК-181 после ВТМО наблюдается плато для температурной зависимости предела текучести, в то время как в стали ЭП-823 после ВТМО в этом температурном интервале наблюдается максимум предела текучести. В стали ЭП-823 в указанном температурном интервале наблюдается эффект динамического деформационного старения с ярко выраженной зубчатостью на кривых течения при температурах 400 и 450 °C (рис. 13 е). Для стали ЭК-181 в температурном интервале 300-500 °С кривые течения не обнаруживают каких-либо особенностей типа прерывистого течения. Таким образом, после ВТМО в стали ЭК-181 динамическое деформационное старение менее ярко выражено, чем в стали ЭП-823 и проявляется в виде плато на температурной зависимости предела текучести и некотором снижении относительного удлинения. По нашему мнению, это связано с особенностями элементного состава сталей. Наличие в составе стали ЭП-823 сильных карбидообразующих элементов (Nb, Mo) способствует более эффективному закреплению дислокаций, снижению пластичности и более в раженным проявлениям эффекта динамического деформационного старения в условиях высокотемпературного растяжения образцов после ВТМО. Повышенная плотность дислокаций, а также наличие сильных карбидообразующих элементов в стали ЭП-823 активизируют процессы сегрегации этих элементов на дислокациях и образования атмосфер Коттрелла. Это приводит к максимуму на температурной зависимости предела текучести и к минимальным значениям относительного удлинения до разрушения в области динамического деформационного старения [34].

## 2.2. Стабильность микроструктуры и механических свойств в условиях длительного старения

Исследование микроструктуры методом ПЭМ [36] показало, что длительное старение (13500 ч) при T = 450 °C качественно не изменяет микроструктуру стали ЭК-181, сформированную при TTO:

 – сохраняется высокая объемная доля пакетного мартенсита с высокой плотностью дислокаций (рис. 14). Средняя ширина реек отпущенного мартенсита увеличивается примерно в полтора раза (от 500 до 700 нм);

– плотность и размеры частиц  $M_{23}C_6$  меняются незначительно (рис. 14). Как и в случае традиционной термической обработки, размеры карбидов  $M_{23}C_6$  в стали ЭК-181 составляют от 30 до 150 нм. Большинство частиц имеют неравноосную форму и располагаются преимущественно на границах мартенситных реек. Равноосные выделения фазы  $M_{23}C_6$ , как правило, обнаруживаются внутри кристаллов мартенсита и зерен феррита (рис. 14 в);

– сохраняется высокая объемная доля наноразмерных частиц карбонитрида ванадия V(C, N) (рис. 14 а). Процессы их коагуляции, несмотря на длительные времена старения, выражены достаточно слабо. При этом можно выделить два типа частиц: частицы, размеры которых сравнимы с таковыми в исходном (до отжига) состоянии (5–10 нм), и более крупные выделения фазы V(C, N), имеющие форму тонких пластинок длиной до 25 нм и шириной менее 15 нм. Частицы V(C, N) размерами 5–10 нм наблюдаются преимущественно на дислокациях (рис. 14 а).

Повышение температуры отжига от 450 до 620 °С после ТТО приводит к более интенсивным процессам отпуска мартенсита:

 увеличиваются объемная доля и размеры ферритных зерен с соответствующим уменьшением объемной доли отпущенного мартенсита. В зернах феррита в 2–3 раза снижается плотность дислокаций. При этом средняя ширина мартенситных реек практически не меняется;

– увеличиваются плотность (в 2–3 раза) и размеры карбидов  $M_{23}C_6$  (рисунок 14 е). Такие частицы обнаруживаются при этом как на границах, так и внутри кристаллов феррита и пакетного мартенсита в виде стержнеобразных (длиной до 1 мкм) или равноосных выделений размерами до  $\approx 0,7$  мкм;

– следствием процессов коагуляции является также уменьшение плотности и увеличение размеров наночастиц карбонитрида V(C, N). Тем не менее, и в зернах феррита, и в рейках отпущенного мартенсита (рис. 14 д, е) со-храняется достаточно высокая плотность дислокаций ( $\rho \approx (2-5) \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>), закрепленных такими частицами с размерами до ~25 нм.

Помимо количественных изменений старение при температуре 620 °C приводит к некоторым качественным изменениям микроструктуры сталей – появляются практически равноосные зерна феррита субмикрокристаллического (до ~ 300 нм) масштаба, свидетельствующие о частичном протекании рекристаллизационных процессов.

Механические испытания на растяжение показали, что характеристики кратковременной прочности и пластичности сталей после длительного старения при T = 450 и 620 °C сравнимы с исходными (до старения). Предел текучести сталей при T = 620 °C сохраняется после длительного старения на уровне не менее 300 МПа (после TTO), относительное удлинение в интервале температур T = 20 - 620 °C изменяется в пределах  $\delta \approx$  от 12 % до 27 %.


Рис. 14. Микроструктура стали ЭК-181 после ТТО и последующего старения (13500 ч) при T = 450 °С (а, в, д) и T = 620 °С (б, г, е)

Предполагается, что указанный выше достаточно высокий уровень высокотемпературной кратковременной прочности после TTO главным образом определяется высокой плотностью наноразмерных частиц карбонитрида V(CN). Обладая высокой термической стабильностью при T = 450 и 620 °C, эти частицы закрепляют элементы дефектной субструктуры (рис. 14 а, в) и обеспечивают сохранение после длительного старения ферритномартенситной структуры с высокой плотностью дислокаций и значимыми эффектами дисперсного и субструктурного упрочнения. В [37] показано, что карбиды  $M_{23}C_6$ , выделившиеся по границам реек отпущенного мартенсита, тормозят миграцию границ зерен в условиях ползучести. Предполагается, что эти частицы, сдерживая миграцию границ зерен и тормозя процессы рекристаллизации, вносят существенный вклад в обеспечение структурной стабильности и в случае длительного старения рассматриваемых сталей.

#### 2.3.Влияние свинцового теплоносителя на микроструктуру ферритно-мартенситных сталей

В настоящее время разрабатываются реакторы нового поколения с высоким уровнем безопасности, охлаждаемые теплоносителями на основе свинца. Перспективными конструкционными материалами для активных зон и внутрикорпусных устройств проектируемых реакторов являются 9–12 %-е хромистые ферритно-мартенситные стали. Одна из главных трудностей в технологии таких теплоносителей – жидкометаллическая коррозия. Причиной высокой агрессивности свинцовых расплавов по отношению к конструкционным материалам является растворение основных компонентов сталей (Cr, Fe, Ni) [38]. Характер взаимодействия теплоносителя и конструкционных материалов определяется несколькими основными параметрами: концентрацией кислорода в жидком Pb, температурой и скоростью теплоносителя.

Добавление кислорода в расплав свинца может изменить режим взаимодействия между конструкционным материалом и жидким теплоносителем от растворения в чистом расплаве до сильного окисления в расплаве, насыщенном кислородом [39, 40]. Скорость коррозии сталей минимальна в диапазоне концентраций растворенного кислорода  $10^{-7} \div 10^{-5}$  масс. % [40, 41].

Ниже представлены оригинальные результаты структурных исследований образцов ферритно-мартенситной стали ЭК-181 после длительной выдержки в статическом свинцовом теплоносителе с концентрацией растворенного кислорода (1÷4)·10<sup>-6</sup> масс. % в течение 3000 ч при 600 °C [42].

При исследовании поперечных шлифов цилиндрических образов стали после длительной выдержки в теплоносителе на их поверхности обнаружено наличие рыхлого неоднородного слоя толщиной от 5 до  $\approx$  45 мкм (рис. 15). Исследования элементного состава по точкам на поперечном шлифе (рис. 15, а) показали, что в точках (1) и (2), лежащих в видимом поверхностном слое, содержание Fe и Cr неодинаково и существенно отличается от их содержания в матрице. В этом слое обнаружен кислород, содержание которого достигает 11,3 масс. %. Точки (3), (4) и (5) относятся к подповерхностному слою, толщиной до 15 мкм, в котором содержание Fe и Cr также отличаются по точкам и от соответствующих значений в матрице. В этом слое содержание кислорода составляет  $\approx$  0,5 масс. %.

Исследования элементного состава в точках и по линии в углублении, вырезанном фокусированным ионным пучком с поверхности (рис. 15 б), показали, что в приповерхностном слое происходит немонотонное изменение содержания таких элементов как хром и железо, выявляется наличие кислорода. Количество Сг в этом слое может достигать 23 - 28 масс. % (что примерно в 2 раза превышает его содержание в матрице), а Fe – уменьшается по сравнению с матрицей до 60 – 63 масс. %. На глубине 5 – 10 мкм содержание Сг составляет 5 – 8 масс. %, то есть в этой области происходит обеднение твердого раствора по хрому. Толщина матричного слоя, истощенного хромом, не превышает нескольких микрометров.

Кроме того, можно заметить двухслойность сформированной на поверхности стали окалины (светло-серые и темно-серые участки на рис. 15, б, в).

В наружном слое, контактирующем с внешней средой, наблюдается небольшой пик содержания железа, а во внутреннем слое – пик содержания хрома (рис. 15 б). Отметим, что толщины этих слоев на разных участках поверхности образца неодинаковы и граница между ними нелинейная, местами трудно различимая. Из рис. 15 в также видно, что внешний светло-серый слой окалины имеет столбчатую структуру. Согласно [40], исходный интерфейс (граница раздела «твердый металл-жидкий свинец») находится между внешним и внутренним оксидными слоями. То есть внешний оксидный слой растет наружу, а внутренний – внутрь образца.



Рис. 15. РЭМ-изображения стали ЭК-181 после длительной выдержки в жидком свинце: (а) – поперечный шлиф вблизи поверхности (отмечены точки, в которых изучен элементный состав); (б) – изменение элементного состава приповерхностных слоев по линии на глубине ямки, вытравленной фокусированным ионным пучком; (в) – столбчатая структура внешнего оксидного слоя (изображение получено на стенке ямки, вытравленной фокусированным ионным пучком), scale – окалина, ероху – эпоксидная заливка образца, matrix – матрица, surface line – линия поверхности, analisis line – линия анализа, surface (pit top) line – линия поверхности (верх ямки), two-layer scale – двухслойная окалина, pit bottom line – нижняя линия ямки

Предполагается, что обеднение подповерхностного слоя образца хромом обусловлено его интенсивной диффузией по направлению к кислородосодержащему расплаву свинца с формированием внутреннего оксидного слоя на основе хрома. При этом, можно говорить о наличии двухслойности наблюдаемых пленок – внешний слой окалины, вероятно, представляет собой оксидную пленку, обогащенную преимущественно железом, внутренний – хромом. Полученные результаты находятся в соответствии с литературными данными [43], свидетельствующими о возможности формирования на поверхности сталей двухслойной пленки  $Fe_3O_4$  + хромистая шпинель. Рентгенофазовый анализ показал, что основной неметаллической фазой в сформированном покрытии является оксид железа  $Fe_3O_4$  – магнетит. Кроме того, обнаружены следы оксидов  $Fe_2O_3$  и железо-хромистой шпинели  $Fe(Cr_2O_4)$  с межплоскостными расстояниями, близкими к магнетиту.

Электронно-микроскопическое исследование тонких фольг, вырезанных фокусированным ионным пучком непосредственно из приповерхностной области материала, в том числе из обнаруженного методами растровой электронной микроскопии оксидного слоя, показало, что сформированная окалина на поверхности материала довольно рыхлая, неоднородная и состоит из дисперсных частиц размерами, в основном не превышающими ≈ 50 нм (рис. 16). Граница раздела между матрицей и оксидным слоем изогнутая.



Рис. 16. СП ПЭМ изображение микроструктуры стали ЭК-181 после выдержки в жидком Pb (тонкая фольга вырезана фокусированным ионным пучком из приповерхностной области материала вместе с сформированным оксидным слоем) (а), соответствующая МД картина (б), ТП изображение дисперсных частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (в)

На рис. 17 представлены карты распределения основных элементов стали и кислорода по области матричной фазы и сформированного коррозионного слоя. Из рис. 17 видно, что в поверхностном слое увеличивается содержание кислорода, что свидетельствует о формировании соединений на его основе – оксидов. Вблизи границы раздела матрица-покрытие заметен слой, обогащенный хромом и марганцем. В этой области происходит обеднение материала железом. Предположительно, это внутренний оксидный слой, состоящий преимущественно из окислов хрома.

Далее при движении к поверхности раздела окалина-внешняя среда наблюдается некоторое увеличение концентрации атомов железа. Повидимому, это свидетельствует о наличии второго оксидного слоя на основе окислов железа. При анализе электронограмм, снятых в области окалины (рис. 16 б) установлено, что основными фазами здесь являются оксиды железа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и оксиды хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таким образом, можно заключить, что длительная выдержка в течение 3000 ч. ферритно-мартенситной стали ЭК-181 при 600 °С в жидком свинце приводит к формированию на ее поверхности двухслойной окалины переменного состава. В основном она представлена частицами окислов железа  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2O_3$ , и, по-видимому, в меньшей степени оксидами хрома –  $Cr_2O_3$  и  $Fe(Cr_2O_4)$ . При этом соотношение толщины слоев существенно меняется вдоль поверхности образцов. Наблюдаемые оксидные пленки защищают материал от агрессивного воздействия жидкометаллического теплоносителя, поскольку они могут служить барьером для проникновения кислорода вглубь материала и снижают интенсивность процессов выноса элементов стали в жидкий Pb.



Рис. 17. ПЭМ изображение микроструктуры в отраженных электронах на просвет (режим STEM) стали ЭК-181 после выдержки в жидком Pb (тонкая фольга вырезана фокусированным ионным пучком из приповерхностной области материала вместе с сформированной окалиной) и элементный анализ по площади соответствующего изображения

#### Заключение

Представленные выше результаты структурных исследований и механических испытаний современных конструкционных сталей для ядерной и термоядерной энергетики можно резюмировать следующим:

1. В настоящее время наибольшее распространение в качестве материалов первой стенки ядерного реактора получили хромоникелевые аустенитные стали (с высоким содержанием Ni) типа ЭК-164. Они выдерживают достаточно высокие температуры и дозы облучения, однако не удовлетворяют возрастающим требованиям проектируемых ядерных реакторов. Показана принципиальная возможность повышения прочностных свойств (в том числе высокотемпературных) стали ЭК-164 за счет модификации ее микроструктуры (измельчения зеренной структуры и повышения плотности дислокаций) в условиях высокотемпературных термомеханических обработок. Хромоникелевые аустенитные стали не относятся к малоактивируемым материалам, что определяет необходимость продолжения работ по разработке и исследованию малоактивируемых конструкционных материалов для снижения экологической нагрузки, вызываемой конструкционными материалами ядерной энергетики.

2. Разработаны новые малоактивируемые хромомарганцевые аустенитные стали с повышенной стабильностью аустенита и дисперсными частицами сложнолегированных карбидов типа МС и М<sub>23</sub>С<sub>6</sub>. Благодаря низкой энергии дефекта упаковки, холодная деформация способствует интенсивному механическому двойникованию и формированию дислокационных субструктур в сталях такого класса. При повышенной температуре испытаний прочностные свойства новой стали Fe-29Mn-12Cr-W-Si-Ta-Ti-V-Zr-0.25C масс. %, как в закаленном, так и в холоднодеформированном состояниях сравнимы или превышают соответствующие значения для аналогичных сталей. Это обусловлено формированием микродвойников, повышенной плотностью дислокаций и дисперсных частиц. Для новой стали при всех температурах испытаний характерны более высокие (в 1,5–3 раза) значения относительного удлинения до разрушения. Малоактивируемые хромомарганцевые аустенитные стали с повышенной стабильностью аустенита и дисперсными карбидными частицами представляет интерес для ядерной и термоядерной энергетики, как материалы, которые могут иметь сниженную тенденцию к радиационному распуханию в условиях облучения. Необходимо продолжение работ по исследованию радиационного распухания таких сталей. Также необходимы работы по изучению коррозионного поведения малоактивируемых хромомарганцевых аустенитных сталей. В настоящее время такие работы отсутствуют.

3. Альтернативным решением для материалов первой стенки разрабатываемых ядерных реакторов (и термоядерных энергетических установок) являются 12% Сг ферритно-мартенситные стали. Одним из представителей сталей такого класса является малоактивируемая сталь ЭК-181. Показана возможность повышения прочностных свойств ферритно-мартенситных сталей в широком интервале температур, включая предполагаемые рабочие температуры (650–700 °C) за счет модификации их микроструктуры в условиях высокотемпературных термомеханических обработок. Изучена термическая стабильность микроструктуры и механических свойств ферритно-мартенситных сталей в условиях длительного старения (13500 ч) при температурах до 620 °C после традиционной термической обработки. Показано, что старение стали приводит, в основном, к количественным изменениям ее микроструктуры, при этом сохраняется высокая объемная доля отпущенного мартенсита с высокой плотностью дислокаций, закрепленных наноразмерными частицами карбонитридной фазы V(C, N). Высокая термическая стабильность микроструктуры стали при исследованных температурах (450 и 620 °C) обеспечивает сохранение исходных значений кратковременной прочности и пластичности сталей в исследованном интервале температур. Изучены особенности микроструктуры и изменения элементного состава сформированной на поверхности образцов окалины и приповерхностных слоев малоактивируемой стали ЭК-181 после выдержки в статическом кислородосодержащем свинцовом теплоносителе. На поверхности образов стали обнаружено наличие рыхлой неоднородной двухслойной окалины толщиной от 5 до 25 мкм. Внешний слой окалины, вероятно, представляет собой оксидную пленку, обогащенную преимущественно железом, внутренний – хромом. РСА и ПЭМ исследования показали наличие частиц окислов железа  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2O_3$ , и, по-видимому, в меньшей степени окислами хрома - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe(Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Наблюдаемые оксидные пленки защищают материал от агрессивного воздействия жидкометаллического теплоносителя, так как они могут служить барьером для проникновения кислорода вглубь материала и снижают интенсивность процессов выноса элементов стали в жидкий Pb.

#### Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0008 (исследования хромоникелевой аустенитной стали ЭК-164 и ферритно-мартенситных сталей ЭК-181 и ЭП-823). Исследование малоактивируемых аустенитных сталей выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00802, https://rscf.ru/project/22-19-00802/.

Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

## Список литературы

1. Kozlov A., Kozlov K., Portnykh I. The evolution of helium-vacancy bubbles in austenitic steels under neutron irradiation // J. Nucl. Mater. 2021. Vol. 549. P. 152915 [https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152915].

2. Portnykh I.A., Kozlov A.V., Panchenko V.L. Effect of dose and temperature parameters of neutron irradiation to maximum damaging dose of 77 dpa on characteristics of porosity formed in steel 0.07C–16Cr–19Ni–2Mo–2Mn–Ti–Si–V– P–B // Phys. Met. Metallogr. 2014. Vol. 115. P. 625–633 [https://doi.org/10.1134/ S0031918X14060118].

3. Portnykh I.A., Kozlov A.V., Panchenko V.L., Mitrofanova N.M. Characteristics of radiation porosity formed upon irradiation in a BN-600 reactor in the fuel-element cans of cold-deformed steel EK-164 (06Kh16N20M2G2BTFR)-ID c.d. // Phys. Met. Metallogr. 2012. Vol. 113. P. 520–531 [https://doi.org/10.1134/ S0031918X1202010X].

4. Демина Е.В., Прусакова М.Д., Рощин В.В., Виноградова Н.А., Орлова Г.Д. Малоактивируемые аустенитные Fe – Cr – Мп стали атомной энергетики // Перспективные материалы. 2009. № 4. С. 43–53.

5. Klueh R.L., Harries D.R. High-chromium ferritic and martensitic steels for nuclear applications. ASTM Stock Number: MONO3. 2001, 221 p.

6. Klueh R.L., Nelson A.T. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 371. P. 37–52 [https://doi.org/10.1016/j.jnucmat. 2007.05.005].

7. Cabet C., Dalle F., Gaganidze E., Henry J., Tanigawa H. Ferriticmartensitic steels for fission and fusion applications // J. Nucl. Mater. 2019. Vol. 523. P. 510–537 [https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.05.058 0022-3115].

8. Donadille, C.; Valle, R.; Dervin, P.; Penelle, R. Development of texture and microstructure during cold-rolling and annealing of f.c.c. alloys: Example of an austenitic stainless steel // Acta Metall. 1989. Vol. 37. P. 1547–1571 [https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90123-5].

9. Akkuzin S., Litovchenko I., Polekhina N., Almaeva K., Kim A., Moskvichev E., Chernov V. Effect of multistage high temperature thermomechanical treatment on the microstructure and mechanical properties of austenitic reactor steel // Metals. 2021. Vol. 12(1) P. 63 [https://doi.org/10.3390/met12010063].

10. Аккузин С.А., Литовченко И.Ю., Тюменцев А.Н., Чернов В.М. Микроструктура и механические свойства аустенитной стали ЭК-164 после термомеханических обработок // Известия ВУЗов. Физика. 2019. Т. 62(4). С. 125– 130 [https://doi.org/10.17223/00213411/62/4/125].

11. Yanushkevich Z., Lugovskaya A., Belyakov A., Kaibyshev R. Deformation microstructures and tensile properties of an austenitic stainless steel subjected to multiple warm rolling // Mater. Sci. Eng. A 2016. Vol. 667. P. 279–285 [https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.05.008].

12. Torganchuk V., Belyakov A., Kaibyshev R. Effect of rolling temperature on microstructure and mechanical properties of 18%Mn TWIP/TRIP steels // Mater. Sci. Eng. A 2017. Vol. 708. P. 110–117 [https://doi.org/10.1016/j.msea. 2017.09.122].

13. Иванов Л.И., Платов Ю.М. Радиационная физика металлов и ее приложения. Интерконтакт наука: Москва. 2002, 300 с.

14. Onozuka M., Saida T., Hirai S., Kusuhashi M., Sato I., Hatakeyama T. Low-activation Mn–Cr austenitic stainless steel with further reduced content of long-lived radioactive elements // J. Nucl. Mater. 1998. Vol. 255. P. 128–138 [https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00031-2].

15. Klueh, R.L.; Maziasz, P.J. Tensile and Microstructural Behavior of Solute-modified Manganese-stabilized Austenitic Steels // Mater. Sci. Eng. A. 1990. Vol. 127. P. 17–31 [https://doi.org/10.1016/0921-5093(90)90185-6].

16. Suzuki Y., Saida T., Kudough F. Low activation austenitic Mn-steel for in-vessel fusion materials // J. Nucl. Mater. 1998. Vols. 258–263(2). P. 1687–1693 [https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00283-9].

17. Klueh R.L., Maziasz P.J., Lee E.H. Manganese as an Austenite Stabilizer in Fe-Cr-Mn-C Steels // Mater. Sci. Eng. A. 1988. Vol. 102(1). P. 115–124 [https://doi.org/10.1016/0025-5416(88)90539-3].

18. Демина Е.В., Иванов Л.И., Платов Ю.М., Прусакова М.Д., Ейхолцер С.Р., Толочко М.Б., Гарнер Ф.А. Радиационная ползучесть и фазовая нестабильность малоактивируемой аустенитной стали 12 Cr – 20 Mn – W при нейтронном облучении в быстром реакторе FFTF // Перспективные материалы. 2011. №1. С. 29–33.

19. Сагарадзе В.В., Уваров А.И. Упрочнение и свойства аустенитных сталей. Екатеринбург: РИО УрО РАН. 2013, 720 с.

20. Shin J.H., Kong B.S., Jeong C., Eom H.J., Jang C., Shao L. Evaluation of radiation resistance of an austenitic stainless steel with nanosized carbide precipitates using heavy ion irradiation at 200 dpa // Nucl. Eng. Tech. 2023. Vol. 55(2). P. 555–565 [https://doi.org/10.1016/j.net.2022.09.033].

21. Velikodnyi A.N., Voyevodin V.N., Kalchenko A.S., Karpov S.A., Kolodiy I.V., Tikhonovsky M.A., Tolstolutskaya G.D., Garner F.A. Impact of nanooxides and injected gas on swelling and hardening of 18Cr10NiTi stainless steel during ion irradiation // J. Nucl. Mater. 2022. Vol. 565. P. 153666.

22. Litovchenko I., Akkuzin S., Polekhina N., Almaeva K., Linnik V., Kim A., Moskvichev E., Chernov V. The microstructure and tensile properties of new high-manganese low-activation austenitic steel // Metals. 2022. Vol. 12(12) P. 2106 [https://doi.org/10.3390/met12122106].

23. Saeed A., Mohamed R. H., Abu-Raia W. A. Nickel-free austenitic stainless steel alloys as a sodium-cooled fast reactor fuel cladding // Mater. High. Temp. 2022. Vol. 39. P. 380–386 [https://doi.org/10.1080/09603409.2022.2132041].

24. Şahin, S.; Übeyli, M. A Review on the potential use of austenitic stainless steels in nuclear fusion reactors // J. Fusion Energy. 2008. Vol. 27. P. 271–277 [https://doi.org/10.1007/s10894-008-9136-3].

25. Ghazani M. S., Eghbali B. Characterization of the hot deformation microstructure of AISI 321 austenitic stainless steel // Mater. Sci. Eng. A. 2018. Vol. 730. P. 380–390 [https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.025].

26. Litovchenko I., Almaeva K., Polekhina N. et al. The Microstructure and Mechanical Properties of Ferritic-Martensitic Steel EP-823 after High-Temperature Thermomechanical Treatment // Metals. 2022. Vol. 12. P. 79 [https://doi.org/10.3390/met12010079].

27. Полехина Н. А., Литовченко И. Ю., Тюменцев А. Н. и др. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки в аустенитной области на микроструктуру и механические свойства малоактивируемой 12 %-ной хромистой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 // Журнал технической физики. 2017. Т. 87(5). С. 716–721 [https://doi.org/10.21883/JTF.2017.05.44444. 1916].

28. Полехина Н.А., Линник В.В., Алмаева К.В., Литовченко И.Ю., Тюменцев А.Н., Москвичев Е.Н., Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Дегтярев Н.А., Мороз К.А. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на склонность к низкотемпературному охрупчиванию малоактивируемой 12%-й хромистой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 // Известия вузов. Физика. 2021. Т. 64(12). С. 49–55. [https://doi.org/10.17223/00213411/64/ 12/49].

29. Полехина Н.А., Алмаева К.В., Литовченко И.Ю., Тюменцев А.Н., Пинжин Ю.П., Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М. В. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на микроструктуру, механические свойства и разрушение малоактивируемой 12%-ной хромистой ферритномартенситной стали ЭК-181 в интервале температуры от –196 до 700 °С // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2019. Т. 42(4). С. 31–38 [https://doi.org/ 10.21517/0202-3822-2019-42-4-31-38].

30. Алмаева К.В., Литовченко И.Ю., Полехина Н.А. Влияние термомеханической обработки на особенности деформированной микроструктуры ферритно-мартенситной стали ЭК-181 // Вектор науки ТГУ. 2020. № 2. С. 15–22 [https://doi.org/10.18323/2073-5073-2020-2-15-22].

31. Almaeva K.V., Litovchenko I.Yu., Polekhina N.A. Microstructure, mechanical properties and fracture of EP-823 ferritic/martensitic steel after hightemperature thermomechanical treatment // Rus. Phys. J. 2020. Vol. 63(5). P. 803 – 808 [https://doi.org/10.1007/s11182-020-02101-8].

32. Polekhina N., Osipova V., Litovchenko I., Spiridonova K., Akkuzin S., Chernov V., Leontyeva-Smirnova M., Degtyarev N., Moroz K., Kardashev B. The Cold-Brittleness Regularities of Low-Activation Ferritic-Martensitic Steel EK-181 // Metals. 2023. Vol. 13(12). P. 2012 [https://doi.org/10.3390/met13122012].

33. Алмаева К.В., Литовченко И.Ю., Полехина Н.А., Линник В.В. Механизмы упрочнения 12 %-й хромистой ферритно-мартенситной стали ЭП-823 // Известия вузов. Черная Металлургия. 2022. Т. 65(12). С. 887–894 [https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-12-887-894].

34. Полехина Н. А., Литовченко И. Ю., Алмаева К. В., Тюменцев А. Н., Пинжин Ю.П., Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В. Сравнительное исследование микроструктуры, механических свойств и особенностей разрушения жаропрочных ферритно-мартенситных сталей ЭК-181, ЧС-139 и ЭП-823 в интервале температур от -196 °C до 720 °C // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2018. Т. 41(4). С. 38–47 [https://doi.org/10.21517/0202-3822-2018-41-4-38-47].

35. Ланская К. А. Высокохромистые жаропрочные стали. М.: Металлургия. 1967, 216 с.

36. Chernov V.M., Leont'eva-Smirnova M.V., Mozhanov E.M., Nikolaeva N.S., Tyumentsev A.N., Polekhina N.A., Litovchenko I.Y., Astafurova E.G. Thermal stability of the microstructure of 12% chromium ferritic–martensitic steels after long-term aging at high temperatures // Tech. Phys. 2016. Vol. 61(2). P. 209–214 [https://doi.org/10.1134/S1063784216020092].

37. Skorobogatykh V., Schenkova I., Dudko V., Belyakov A., Kaibyshev R. Microstructure Evolution in a 9%Cr Heat Resistant Steel during Creep Tests // Mater. Sci. Forum. 2010. Vols. 638–642. P. 2315–2320 [https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.638-642.2315].

38. Бутаков Д.С., Голосов О.А., Николкин В.Н., Барыбин А.В., Хвостов С.С. Методический подход при исследовании массопереноса продуктов коррозии сталей в расплавленном свинце // Вестник Димитровградского инженерно-технологического института. 2019. № 1(18). С. 22–28.

39. Zhang J. A review of steel corrosion by liquid lead and lead-bismuth // Corros. Sci. 2009. Vol. 51. P. 1207–1227 [https://doi.org/10.1016/j.corsci. 2009.03.013].

40. Yeliseyeva O.I., Tsisar V.P., Zhou Zh. Corrosion behavior of Fe–14Cr–2W and Fe–9Cr–2W ODS steels in stagnant liquid Pb with different oxygen concentration at 550 and 650°C // J. Nucl. Mater. 2013. Vol. 442. P. 434–443 [https://doi.org/10.1016/j.jnucmat. 2013.07.040].

41. Варсеев Е.В., Алексеев В.В., Орлова Е.А. Расчетное исследование процесса образования двухслойного оксидного покрытия на поверхности стали в свинцовом теплоносителе // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56(4). С. 79–86.

42. Polekhina N.A., Litovchenko I.Yu., Almaeva K.V., Pinzhin Yu. P., Akkuzin S.A., Tyumentsev A.N., Chernov V.M., Leontyeva-Smirnova M.V. Behavior of 12% Cr low-activation ferritic-martensitic steel EK-181 after holding in a static lead melt at 600 °C for 3000 hours // J. Nucl. Mater. 2021. Vol. 545. P. 152754 [https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152754].

43. Eliseeva O. I., Tsisar V. P. Effect of temperature on the interaction of EP-823 steel with lead melts saturated with oxygen // Mater. Sci. 2007. Vol. 43(2). P. 230–237 [https://doi.org/10.1007/s11003-007-0026-z].

# СЕКЦИЯ 3

# ГИДРИДЫ И ГИДРИДНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 669.017.165+669.778

# Влияние электростатического поля на взаимодействие интерметаллического соединения состава LaNi<sub>4.</sub>4Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.3</sub> с водородом

# И. А. Романов, А. А. Еронин, А. Н. Казаков

Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва

romanoff\_i\_a@mail.ru

Данная работа посвящена исследованию влияния электрического поля на абсорбцию водорода интерметаллидом AB<sub>5</sub>-типа состава LaNi<sub>4.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.3</sub> с низким равновесным давлением. Электростатическое поле создавалось между расположенными коаксиально цилиндрическими электродами, подключенными к источнику высокого напряжения. Максимальное напряжение на внутреннем электроде было 15 кВ. Обнаружено, что электростатическое поле не влияет на уже установившееся равновесие в системе сплав водород при напряжении на электроде до 15 кВ независимо от полярности. Процесс абсорбции водорода заметно замедляется при подаче на внутренний электрод напряжения до 15 кВ с отрицательной полярностью, причем эффект увеличивается с ростом напряжения. При напряжении 15 кВ и положительной полярности внутреннего электрода скорость абсорбции незначительно увеличивается.

#### Введение

Интерметаллические соединения активно используются для водородных энергетических систем в качестве материалов для твёрдофазного хранения, компримирования [1] и электрохимических применений [2]. Несмотря на невысокое массовое содержание водорода и сравнительно высокую стоимость, интерметаллиды AB<sub>5</sub>-типа обладают рядом существенных преимуществ, которые делают их использование актуальным. К этим преимуществам относятся: условия взаимодействия с водородом близкие к условиям окружающей среды, возможность варьировать свойства материала за счёт модификации состава в очень широкой области, высокая циклическая стабильность, толерантность к ряду примесей, которые могут содержаться в водороде, безопасность [3]. Влияние электростатического поля на взаимодействие с водородом ряда материалов на основе углерода и оксидов металлов было изучено в [4] и [5]. Однако для интерметаллисческих соединений (ИМС) подобных исследований ранее не проводилось. Таким образом, задача исследования воздействия электрического поля на реакцию ИМС с водородом представляет заметный интерес.

Интерметаллические соединения АВ<sub>5</sub>-типа, так же, как их гидриды, являются проводниками электрического тока. Природа связи водорода с интерметаллическими соединениями активно изучалась еще в 80-е годы [6]. В то же время начали появляться публикации о влиянии гидрирования в различных условиях на электрическое сопротивление пленок сплавов АВ5-типа различной толщины. Так Адачи с сотрудниками изучали сопротивление тонких пленок LaNi<sub>5</sub> [7] и MmNi<sub>4 5</sub>Mn<sub>0 5</sub> [8] в ходе гидрирования. Аналогичные исследования были проведены коллективом Синка с сотр. [9]. Все эти исследования показывают, что электрическое сопротивление в ходе гидрирования снижается. С другой стороны, в электрохимических применениях часто отмечается, что сопротивление металлогидридных электродов при гидрировании растет. Однако это может быть связано с тем, что при гидрировании происходит диспергирование частиц, а также значительное увеличение их объёма из-за чего может вырасти сопротивление образца в целом. То есть падение проводимости вызвано особенностями техники эксперимента, а не непосредственно изменением физических свойств металлогидрида.

Исследование влияния электрического и магнитного поля на взаимодействие ИМС с водородом представляют фундаментальный интерес. Так в недавно опубликованной работе [10] показано, что магнитное поле оказывает влияние на абсорбцию и десорбцию водорода LaNi<sub>5</sub>. Данная работа посвящена изучению реакции абсорбции водорода ИМС состава LaNi<sub>4.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.3</sub> в условиях наличия внешнего электростатического поля в области плато обсорбции. Основной задачей было установить: влияет ли электростатическое поле на процесс абсорбции или уже установившееся в системе интерметаллид-водород равновесие, характер влияния и зависимость от полярности электродов.

Предварительные результаты исследований, описанных в данной статье, были ранее опубликованы в работе [11]. В ней оценивалось только общее время процесса абсорбции и полное изменение концентрации водорода в металлогидриде под воздействием электростатического поля, но не было уделено достаточно внимания ходу протекания реакции интерметаллида с водородом. Однако более тщательный анализ экспериментальных данных позволил уточнить полученные ранее результаты и скорректировать выводы.

#### Методика эксперимента

Создание экспериментальной установки для работы с электростатическим полем высокой напряженности стало одним из главных вызовов в данной работе. В конструкции практически любой современной установки основным материалом для рабочих сосудов и соединительных трубопроводов является металл, что делает интеграцию с источником высокого напряжения крайне затруднительной. Необходимо надежно изолировать электроды, на которые подается высокое напряжение, от корпуса установки, металлических трубопроводов и датчиков. Любой пробой изоляции может не только испортить контрольно-измерительную систему, но и быть опасным для исследователя. Исходя из вышеперечисленного, рабочий сосуд был сделан из полипропилена и соединен с контрольно-измерительной системой пластиковым шлангом, а в качестве теплоносителя в термостате использовалось трансформаторное масло. Необходимость обеспечить надежную герметичность установки не позволила подавать в рабочую область водород под высоким давлением.



Рис. 1. Установка для измерения изотерм абсорбции и десорбции водорода УС-150: BL1 – баллон с водородом; V1–V9 – вентили; BS1 – аккумулятор водорода, заполненный LaNi<sub>5</sub>; BS2 – рабочий сосуд; CV1 – буферный сосуд; CV2 – сосуд низкого давления; G1–G5 –датчики давления, HV – источник высокого напряжения

Основой экспериментального стенда является установка для измерения РСТ- изотерм по методу Сивертса, схема и общий вид которой приведены на Рис. 1. Данная установка позволяет с высокой точностью измерять изотермы абсорбции и десорбции водорода при температурах от 243 до 673 К и давлении водорода до 15 МПа.

Для проведения экспериментов был сконструирован не проводящий электричество полипропиленовый рабочий сосуд цилиндрической формы. Внутренний диаметр рабочего сосуда составлял 26,6 мм, внешний – 40 мм (рис. 2). Объём рабочей зоны составил 58,5 см<sup>3</sup>. Реактор был протестирован на герметичность давлением водорода до 0,5 МПа.

Водород в реактор подавался через медную трубку диаметром 6 мм, которая одновременно служила одним из электродов для создания электрического поля. В качестве второго электрода использовалась никелевая пластина толщиной 0.2 мм обёрнутая вокруг рабочей зоны, которую отделяла от образца стенка рабочего сосуда толщиной 6.7 мм. Таким образом, электростатическое поле создавалось между двумя цилиндрическим электродами с общей осью диаметром 6 и 40 мм соответственно, между которыми располагался образец ИМС.

По соображениям безопасности эксперимент проводился при давлении водорода менее 0.1 МПа, кроме того в этой области точность измерения давления в системе максимальна. В качестве объекта исследований было выбрано ИМС состава LaNi<sub>44</sub>Al<sub>03</sub>Fe<sub>03</sub> с низким равновесным давлением абсорбции и десорбции водорода при комнатной температуре. На предварительном этапе образец сплава массой 200 г активировался циклированием при давлении водорода до 3.5 МПа и температуре до 473К в стальном рабочем сосуде. Далее сосуд с образцом помещался в сухой бокс с инертной атмосферой, где порошок извлекался из сосуда. В боксе образец был разделён на два: первый, массой 100 г использовался в качестве образца сравнения. Для него были измерены изотермы абсорбции и десорбции водорода при температурах 313, 333 и 353К. Второй образец также массой около 100 г помещался в полипропиленовый рабочий сосуд для проведения экспериментов с электростатическим полем. Точные массы образцов



Рис. 2. Рабочий сосуд: 1 – медная трубка для ввода водорода и создания электростатического поля, 2 – образец активированного порошка ИМС LaNi<sub>4.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.3</sub> массой 100 г, 3 – никелевый цилиндрический противоэлектрод

составили: образца сравнения M = 99.712 г, образца для исследования в электростатическом поле M = 101.039 г.

Образец представлял собой кольцевую засыпку мелкодисперсного порошка с внутренним диаметром 6 мм, внешним диаметром 26,6 мм и высотой около 40 мм, и располагался между двумя цилиндрическими электродами. Закрытый рабочий сосуд с образцом подсоединялся к контрольноизмерительной системе установки с помощью полимерного шланга. Затем внутренний электрод подключался к источнику высокого напряжения, а внешний электрод – к заземлению с помощью высоковольтного кабеля. Далее рабочий сосуд устанавливался в вертикальном положении в термостат, заполненный непроводящим электричество трансформаторным маслом, и накрывался крышкой из оргстекла с прорезями для газовых и электрических коммуникаций. Наиболее серьёзный недостаток экспериментальной установки – невозможность измерения температуры образца. Ввести термопару внутрь рабочего сосуда не представляется возможным из-за большой напряжённости электрического поля. Измерение температуры стенки или дна рабочего сосуда не могут даже косвенно проиллюстрировать эволюции температуры внутри реактора из-за большой толщины стенки и низкой теплопроводности полимерного материала.

Влияние электрического поля изучалось в два этапа: на первом этапе изучалось влияние электростатического поля на уже установившееся равновесие в системе ИМС -H<sub>2</sub>. Для этого в рабочий автоклав с образцом, нагретый до температуры 313К, подавался водород в количестве, достаточном для его гидрирования на 50 % от максимальной ёмкости. То есть условия в системе соответствовали середине плато абсорбции на РСТ-изотерме. После установления равновесия на внутренний электрод подавалось напряжение величиной до 15 кВ, после чего фиксировалось изменение давления в системе с различной полярностью центрального электрода.

На втором этапе исследований изучалось влияние поля на процесс абсорбции водорода. Для этого в тщательно вакуумированный в течении не менее 2-х часов рабочий сосуд, термостатированный при 313К из буферного подавались калиброванные порции водорода в условиях подачи напряжения на внутренний электрод величиной 10 и 15 кВ при различной полярности источника высокого напряжения. После чего фиксировалась зависимость давления в системе от времени. В качестве контрольных экспериментов такая же порция водорода подавалась в рабочий сосуд с образцом в условиях отсутствия электрического поля. Контрольные эксперименты проводились несколько раз: перед началом экспериментов с электрическим полем, в промежутке между ними и после окончания.

## Результаты и обсуждение

На рис. 3 приведены РСТ изотермы абсорбции и десорбции водорода, измеренные для контрольного образца после активации. Стоит отметить интересную особенность взаимодействия это ИМС с водородом: наклон плато изотерм абсорбции и десорбции заметно отличается (у изотерм абсорбции он больше). Из экспериментальных данных были рассчитаны водородсорбционные характеристики интерметаллида. Они представлены в табл. 1. Массовое содержание водорода в гидриде составило порядка 1,2 масс. %, что соответствует 5 атомам водорода на элементарную ячейку.

Эксперименты по воздействию электрического поля на уже установившееся равновесие показали, что равновесное давление водорода никак не реагирует на включение поля при значении напряжения до 15 кВ независимо от полярности и остается неизменным в течении длительной (до 2-х часов) работы источника высокого напряжения. С другой стороны, отсутствие аномалий давления свидетельствуют о том, что в системе не происходит пробой, а так же нет какого- либо выделения тепла на рабочем электроде, которое могло бы сказаться на показаниях датчиков давления.



Рис. 3. РСТ-Изотермы абсорбции и десорбции водорода ИМС состава LaNi<sub>4.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.3</sub>

В следующей серии экспериментов напряжение подавалось на рабочий электрод перед началом процесса абсорбции водорода. Зависимость давления в системе от времени при различном значении напряжения и полярности показана на рис. 4. Все 4 представленных кривых имеют схожий характер и могут быть условно разделены на три участка: на первом происходит резкое падение давления, второй – область перегиба кривой и третий, на котором давление слабо зависит от времени, асимптотически снижаясь до равновесного значения. Из рисунка ясно видны отличия в поведении образца в зависимости от условий эксперимента.



Рис. 4. Изменение давления водорода над образцом в ходе реакции абсорбции при температуре 313 К при различных значениях потенциала между электродами

Кривая 1 представляет собой результат одного из контрольных экспериментов в отсутствии напряжения на электродах. Кривые для всех контрольных экспериментов оказались идентичными, поэтому для удобства восприятия на рисунке продемонстрирована только одна. В данном случае время установления равновесия в системе составило около 125 минут, при этом равновесное давление водорода над образцом составило 25,3 кПа. Учитывая, что температура образца составляла 313 К, это давление соответствует содержанию водорода в 0,13 масс. %. Таким образом, мы находимся в области перегиба РСТ изотермы, который соответствует переходу от твёрдого раствора к гидриду.

Кривая 2 представляет собой результат эксперимента при подаче напряжения на внутренний электрод величиной 15 кВ с положительной полярностью. Как видно из рис. кривые 1 и 2 отличаются незначительно. Время установления равновесия в системе, как и в случае кривой 1, составило 125 минут, а равновесное давление установилось на отметке 25.3 кПа.

Кривая 3 была получена в условиях подачи на внутренний электрод напряжения в 10 кВ при отрицательной полярности. В данном случае поведение образца заметно отличается от результата контрольного эксперимента: начальный участок кривой, на котором давление резко падает, заметно короче и заканчивается при значительно более высоком давлении, перегиб кривой происходит более плавно и занимает больше времени, последний же участок кривой менее пологий и располагается выше, чем для контрольного образца. В ходе этого эксперимента равновесное давление так и не было достигнуто за 170 минут. Измерения были закончены при значении давления в 26,6 кПа и продолжающемся медленном падении давления.

Кривая 4 соответствует абсорбции при 313 К такой же порции водорода, как и в трёх предыдущих экспериментах, но при напряжении 15 кВ на внутреннем электроде при отрицательной полярности. Начальный участок этой кривой ещё короче, чем в предыдущем эксперименте. Перегиб на кривой ещё более плавный и происходит при более высоком давлении. Релаксация давления до равновесного значения не происходит даже в течение 225 минут. При времени выжидания практически в два раза большем по сравнению с контрольным экспериментом давление в системе упало до значения 29,4 кПа, что на 4,1 кПа (15 %) выше, чем в контрольных экспериментах.

Дополнительно были проанализированы начальные участки кривых зависимости давления от времени абсорбции водорода, представленные на рис. 5. В данном случае показаны две совпадающие кривые для контрольных экспериментов, проведенных до и после экспериментов с электростатическим полем. На рисунке можно наблюдать заметные отличия в протекании реакции в зависимости от величины и полярности электростатического поля. При отрицательной полярности внутреннего электрода кривые представляют собой ломаную линию с ярко выраженным перегибом на первых секундах процесса, в отличие от кривых абсорбции при положительной полярности и в контрольных экспериментах, на которых перегибы не отмечены. Участки до и после перегиба близки по характеру к линейной зависимости давления от времени с различными углами наклона. Изменение характера кривой может свидетельствовать об изменении механизма реакции или, что более вероятно, лимитирующей стадии процесса.



Рис. 5. Начальные участки кривых зависимости давления от времени абсорбции водорода при различных значениях потенциала между электродами

Кривая зависимости давления от времени при положительной полярности схожа по характеру, но расположена ниже, чем кривые, полученные в ходе контрольных экспериментов. То есть электростатическое поле способно по крайней мере на начальном участке ускорять процесс абсорбции водорода, в то время как при отрицательной полярности абсорбция замедляется, причем тем сильнее, чем выше разница потенциалов между электродами.

Приведённые экспериментальные данные убедительно доказывают влияние электрического поля на процесс абсорбции водорода. Кроме того, обнаружено, что электростатическое поле может, как ускорять, так и замедлять процесс абсорбции в различной степени, в зависимости от направления и напряженности электрического поля. Это косвенно свидетельствует об участии заряженных частиц в механизме абсорбции водорода интерметаллидами AB<sub>5</sub>-типа.

#### Выводы

В ходе данной работы были исследованы водородорбционные свойства интерметаллического соединения состава LaNi<sub>4.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.3</sub> в интервале температур от 313 до 353 К. Определено содержание водорода в гидриде, значения равновесного давления и величины энтальпии и энтропии процессов абсорб-

ции и десорбции водорода. Обнаружено, что угол наклона в области плато РСТ-изотерм абсорбции больше, чем при десорбции. Смонтирован экспериментальный стенд для изучения влияния электрического поля на взаимодействие ИМС с водородом.

Исследовано влияние электрического поля с различной полярностью электродов и напряжением на них на уже установившееся равновесие в системе интерметаллид-водород и на процесс абсорбции водорода при температуре 313 К. В ходе экспериментов обнаружено, что электрическое поле при напряжении до 15 кВ и различной полярности на центральном электроде не влияет на равновесное давление водорода после достижения равновесия.

Подача отрицательного потенциала на центральный электрод в 10 и 15 кВ до начала процесса абсорбции водорода оказала заметное влияние на его ход. Сравнение с результатами контрольных экспериментов, в которых равновесное давление 25.3 кПа достигалось за 125 минут, показало замедление процесса абсорбции. При напряжении 10 к В и отрицательной полярности давление не достигло равновесного значения за 170 минут, и эксперимент был остановлен при давлении 26.6 кПа. А при напряжении 15 кВ и отрицательной полярности через 225 минут давление упало только до отметки 29.4 кПа. Таким образом, увеличение напряжения замедляет процесс поглощения водорода. Кроме того, меняется характер кривых зависимости давления от температуры в первые секунды реакции: кривая представляет собой два участка с зависимостью, близкой по характеру к линейной, между которыми есть ярко выраженный излом, в то время как, для контрольных экспериментов зависимость давления от температуры напоминает обратную.

Эксперименты с положительной полярностью на центральном электроде при напряжении 15 кВ показали незначительные отличия по сравнению с результатами контрольных экспериментов в плане общего времени установления равновесия и конечного равновесного давления в системе. Однако более детальное изучение начальных участков кривых изменения давления от времени показало, что электростатическое поле данной направленности ускоряет процесс абсорбции, не изменяя общий характер зависимости.

Обнаруженное в ходе экспериментов влияние электростатического поля на скорость и равновесное давление абсорбции водорода позволяет сделать предположение об участии ионов водорода в механизме абсорбции. Тот факт, что отрицательная полярность замедляет процесс абсорбции, причем степень замедления увеличивается с ростом разности потенциалов, а положительная – ускоряет, говорит о том, что водород на одной из стадий существует в форме гидрид-аниона. Однако для более точной интерпретации экспериментальных данных необходимо проведение дальнейших исследований.

Исследования выполнены при поддержке РНФ: Грант № 22-19-00516.

#### Список литературы

1. Tarasov B. P., Lototskii M. V., & Yartys' V. A. (2007). Problem of hydrogen storage and prospective uses of hydrides for hydrogen accumulation. Russian Journal of General Chemistry, 77(4), 694–711. doi:10.1134/s1070363207040329.

2. Tarasov, B. P. (2011). Metal-hydride accumulators and generators of hydrogen for feeding fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, 36(1), 1196–1199. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.07.002

3. Sandrock, G. (1999). A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. Journal of Alloys and Compounds, 293-295, 877–888. doi:10.1016/s0925-8388(99)00384-9.

4. Z.M. Ao, A.D. Hernandez-Nieves, F.M. Peeters, S. Li. The electric field as a novel switch for uptake/release of hydrogen for storage in nitrogen doped graphene. Physical Chemistry Chemical Physics, 14, 1463-1467 (2012) doi: 10.1039/C1CP23153G.

5. Yue-Hong Yin, Hong-Shan Chen. The electric field effect on the hydrogen storage properties of (MgO)9. Computational and Theoretical Chemistry, 2016. 1081, 1-8.

6. Wallace, W. E. (1982). Bonding of metal hydrides in relation to the characteristics of hydrogen storage materials. Journal of the Less-Common Metals, 88(1), 141–157. doi:10.1016/0022-5088(82)90024-8.

7. Adachi, G.-Y., Niki, K.-I., Shiokawa, J. (1981). The effect of hydrogen absorption on the electrical resistivity of LaNi5 film. Journal of the Less-Common Metals, 81(2) 345 – 348 doi:10.1016/0022-5088(81)90040-0.

8. Adachi G., Niki K., Nagai H., Shiokawa J. The effect of hydrogen absorption on the electrical resistivities of LaNi5 and MmNi4.5Mn0.5 films (Mm misch metal). Journal of the Less-Common Metals, 1982. 88(1) 213-216. doi:10.1016/0022-5088(82)90033-9.

9. Singh S. K., Ramakrishna K., Singh A. K., Srivastava O. N. The hydrogenation behaviour of RNi5 type materials in thin film and bulk form. International Journal of Hydrogen Energy, 1989. 14(8), 573–577. doi:10.1016/0360-3199(89)90116-X.

10. S. Belkhiria, C. Briki, M. H. Dhaou, A. Jemni. Experimental study of a metal ehydrogen reactor's behavior under the action of an external magnetostatic field during absorption and desorption. International Journal of Hydrogen Energy, 45(7), 4673-4684. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.11.075.

11. I. Romanov, V. Borzenko, A. Eronin, A. Kazakov. Influence of electrostatic field on the interaction of AB5-type alloy LaNi4.4Al0.3Fe0.3 with hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. 46(25), 13632-13637. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.207.

#### УДК 669.017.165:537.638.5+546.112

# Влияние атомов замещения и внедрения на магнитокалорический эффект и род магнитного фазового перехода в соединениях редкоземельных металлов с никелем

# А. А. Курганская<sup>\*</sup>, И. С. Терёшина, В. Н. Вербецкий, С. А. Лушников

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова», Москва, Россия

\*kurganskaia.aa17@physics.msu.ru

## Введение

Интерметаллические соединения RNi (R-редкоземельный металл) вызывают большой интерес благодаря тому, что могут демонстрировать значительный по величине магнитокалорический эффект (МКЭ) при магнитном фазовом переходе типа «порядок-беспорядок» (который наблюдается в области температур, близких к температуре кипения жидкого азота), а также благодаря способности поглощать достаточно большое количество атомов водорода (до 4 ат.Н/форм.ед.), образуя стабильные гидриды [1-4]. При гидрировании происходит увеличение объёма элементарной ячейки и расстояний между магнитоактивными ионами. Это приводит к ослаблению обменных взаимодействий и как результат, к существенному снижению температуры магнитного фазового перехода. При высоких концентрациях водорода в образцах (3-4 ат.Н/форм.ед.), температура перехода колеблется в интервале от 2 до 20 К, что делает соединения RNi и их гидриды перспективными магнитокалорическими материалами для решения задач, связанных с получением сжиженных газов (азота, водорода, гелия, природного газа), а также их транспортировкой и хранением. Для практического использования данных материалов в качестве рабочих тел магнитных рефрижераторов вопрос о роде магнитного фазового перехода (первый или второй) и о влиянии гидрирования на род перехода является важным [5], поскольку при переходах первого рода может наблюдаться значительный магнитный гистерезис свойств.

Настоящая работа направлена на изучение комплексного влияния атомов замещения как в редкоземельной подрешётке, так и в подрешётке никеля, а также атомов внедрения (водорода) на магнитокалорические характеристики (величину МКЭ, температуру и род магнитного фазового перехода) соединений типа RNi.

# 1. Эксперимент и методика обработки экспериментальных данных

#### 1.1. Синтез образцов

Образцы с замещениями как в подрешетке P3M  $Gd_x Dy_{1-x}Ni$  (x = 0.1, 0.9), так и в подрешетке Ni –  $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$  и  $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$  были синтезированы из стехиометрической смеси исходных элементов (с чистотой 99,9 % для редкоземельных металлов и 99.99 % для Ni) в дуговой электропечи фирмы Leybold Heraeus в защитной атмосфере Ar на медном водоохлаждаемом поду и были переплавлены 4 раза для достижения однородности полученных слитков.

#### 1.2. Синтез гидридов

Гидриды с высоким содержанием водорода  $Gd_xDy_{1-x}NiH_3$ ,  $GdNi_{0.98}Si_{0.02}H_3$  и  $DyNi_{0.95}Si_{0.05}H_4$  были получены на установке типа Сивертса (рабочий диапазон давления до 10 МПа). Состав гидридов определялся волюметрическим методом с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса.

#### 1.3. Методы исследования структурных свойств

Кристаллическая структура всех полученных соединений и их гидридов определялась с помощью рентгеноструктурного анализа. Рентгеновские спектры были получены при комнатной температуре на дифрактометре Empyrean Malvern PANalytical в геометрии Брэгга-Брентано с использованием Си-Ка излучения в области углов  $2\theta = 10-115$  с шагом 0,0072°. Обработка спектров проводилась в программе FullProf. Результаты исследования структуры данных соединений подробно представлены в работах [6–8].

#### Таблица 1

Соединение	Тип структуры	<i>a</i> , nm	<i>b</i> , nm	c, nm	⊿V/V%
Gd <sub>0.9</sub> Dy <sub>0.1</sub> Ni [6]	CrB	0.3766	1.0322	0.4241	-
Gd <sub>0.9</sub> Dy <sub>0.1</sub> NiH <sub>3.0</sub> [6]	CrB	0.3769	1.1454	0.4765	24.8
Gd <sub>0.1</sub> Dy <sub>0.9</sub> Ni [6]	FeB	0.7034	0.4177	0.5447	-
Gd <sub>0.1</sub> Dy <sub>0.9</sub> NiH <sub>3.0</sub> [6]	CrB	0.3723	1.1348	0.4672	23.3
GdNi <sub>0.98</sub> Si <sub>0.02</sub> [8]	CrB	0.3784	0.1033	0.4284	-
GdNi <sub>0.98</sub> Si <sub>0.02</sub> H <sub>3.0</sub> [8]	CrB	0.3793	0.1087	0.498	22,6
DyNi <sub>0.95</sub> Si <sub>0.05</sub> [8]	FeB	0.7065	0.4187	0.5454	-
DyNi <sub>0.95</sub> Si <sub>0.05</sub> H <sub>4.0</sub> [8]	FeB	0.767	0.436	0.599	24,2

#### Рентгенографические данные исследованных соединений

#### 1.4. Методы исследования магнитных свойств

Измерения полевых и температурных зависимостей намагниченности образцов проводились в области температур от 1,5 до 100 К в квазистатических магнитных полях до 7 Тл с помощью SQUID-магнитометра (Quantum Design, США). Температура Кюри ( $T_c$ ) определялась двумя методами. Вопервых, с помощью термомагнитного анализа (TMA): как температура наиболее резкого падения намагниченности при переходе из ферримагнитного со-

стояния в парамагнитное (т. е. как температура, где производная dM/dT максимальна). Во-вторых, с помощью анализа графиков Белова-Аррота, включающего в себя построение зависимостей  $M(^{2}\mu_{0}H/M)$  из измеренных изотерм намагниченности M(T). В данном случае температура Кюри – это температура, при которой график экстраполированной зависимости  $M^{2}(\mu_{0}H/M)$  проходит через начало координат.

Величина магнитокалорического эффекта определялась косвенным методом, а именно вычислялось изменение магнитной части энтропии  $\Delta S_M$  путём интегрирования полевых зависимостей намагниченности в соответствии с соотношением Максвелла:

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \tag{1}$$

Для определения рода магнитного фазового перехода использовалось два метода: анализ формы кривых Белова-Аррота и анализ количественного параметра n, предложенного в работе [9], который вычисляется по формуле:

$$n(T,H) = \frac{d\ln|\Delta S_M|}{d\ln H}$$
(2)

Более подробное описание полученных результатов дано в следующем разделе.

## 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 для соединений GdNi<sub>0.98</sub>Si<sub>0.02</sub> и DyNi<sub>0.95</sub>Si<sub>0.05</sub> приведены полевые зависимости намагниченности, измеренные в полях до 5 Тл при разных температурных, а также даны температурные зависимости намагниченности, измеренные во внешнем магнитном поле 1 Тл и температурные зависимости производной dM/dT. С помощью последней были определены значения температур Кюри, которые приведены в табл. 1.

На рис. 2 и 3 представлены графики Белова-Аррота для соединений  $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$  и DyNi<sub>0.95</sub>Si<sub>0.05</sub> и их гидридов (рис. 2), а также для соединений  $Gd_{0.9}Dy_{0.1}Ni$  и  $Gd_{0.1}Dy_{0.9}Ni$  и их гидридов (рис. 3). Анализируя графики Белова-Аррота можно получить информацию как о температуре Кюри (с помощью процедуры, изложенной выше), так и о роде магнитного фазового перехода. Последний определяется из формы зависимостей  $M^2(\mu_0H/M)$ : если они имеют ярковыраженную S-образную форму, то в этом случае можно говорить о том, что в образце имеет место фазовый переход первого рода. Данный метод, однако, является качественным и не всегда можно получить однозначный результат. Именно поэтому для точного определения рода магнитного фазового перехода важны и другие методы.



Рис. 1. Полевые и температурные зависимости намагниченности  $GdNi_{0.98}Si_{0.02}$  и  $DyNi_{0.95}Si_{0.05}$ . На вставках: температурные зависимости dM/dT



Рис. 2. Кривые Белова-Аррота для  $Gd(Ni_{0.98}Si_{0.02})$  и  $Dy(Ni_{0.95}Si_{0.05})$  и их гидридов



Рис. 3. Кривые Белова-Аррота для Gd<sub>0.9</sub>Dy<sub>0.1</sub>Ni, Gd<sub>0.1</sub>Dy<sub>0.9</sub>Ni и их гидридов

Определённые по методу Белова-Аррота, значения температур Кюри, также помещены в табл. 1, из которой видно, что они хорошо совпадают с результатами термомагнитного анализа. Максимальная разница температур, определённых этими двумя методами, наблюдается для соединения DyNi<sub>0.95</sub>Si<sub>0.05</sub> и составляет 5 К. Из Табл. 1 видно, что гидрирование значительно снижает температуры Кюри при замещениях как в редкоземельной, так и в никелевой подрешётках со значений 55–70 К (в зависимости от состава исходного соединения) до значений 6–10 К для гидридов.

В Табл. 1 также приведены значения парамагнитных температур Кюри, которые были определены с помощью изотерм намагниченности в предположении о применимости закона Кюри – Вейсса:

$$n(T,H) = \frac{d\ln|\Delta S_M|}{d\ln H}$$
(3)

Видно, что значения парамагнитных температур Кюри, также как и значения температур Кюри, значительно снижаются при гидрировании. По знаку парамагнитной температуры Кюри можно судить о типе обменных взаимодействий, которые преобладают в данном соединении (положительные или отрицательные). Из табл. 2 видно, что во всех исследованных исходных соединениях, а также в некоторых гидридах преобладают положительные обменные взаимодействия. В гидридах, в отличие от исходных составов, значеn

ния парамагнитных температур Кюри невысокие и близки к 0. Как результат один из гидридов, а именно  $Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$  демонстрирует отрицательное значение  $\Theta_p = -0.4$  K, что указывает на преобладание в нем отрицательных обменных взаимодействий. Сопоставление структурных данных исследованных соединений (табл. 1) с данными, полученными для основных магнитных характеристик (табл. 2) позволяет сделать вывод, что именно изменение объёма кристаллической ячейки в результате гидрирования (изменение параметров кристаллической решетки, и, как следствие, межатомными расстояниями между магнитоактивными ионами РЗМ и никеля) является главной причиной изменения магнитных свойств. В частности, именно введение атомов легких элементов внедрения (водорода) в кристаллическую решетку исходных соединений оказывает огромное влияние на температуру магнитного упорядочения ( $T_C$ ) и парамагнитную температуру Кюри ( $\Theta p$ ), в отличие от атомов замещения как в редкоземельной подрешетке, так и в подрешетки никеля.

#### Таблица 2

 $(\mathbf{O})$ 

значения температур Кюри ( $I_{\rm C}$ ) и парамагнитной температуры Кюри ( $\Theta_p$ )	,
а также основные параметры магнитокалорического эффекта (максимальна	Я
величина (- $\Delta S_M$ ) <sub>тах</sub> и температура ( $T_{max}$ ), при которой она наблюдается)	

 $(\mathbf{T})$ 

Соединения	<i>T</i> <sub>C</sub> , К (ТМА)	<i>T</i> <sub>C</sub> , К (Белов- Аррот)	Ө <sub>р</sub> , К	T <sub>max</sub> , K	(- Δ <i>S<sub>M</sub></i> ) <sub>max</sub> , Дж/кг·К (μ <sub>0</sub> ΔH = 5 Тл)
Gd <sub>0.9</sub> Dy <sub>0.1</sub> Ni	66[10]	68	60	65.5	17
$Gd_{0.9}Dy_{0.1}NiH_3$	8[10]	10	-0.4	5	17.5
Gd <sub>0.1</sub> Dy <sub>0.9</sub> Ni	64[10]	62	52.9	64.5	15.5
$Gd_{0.1}Dy_{0.9}NiH_3$	7[10]	10	8.5	7	12.5
$GdNi_{0.98}Si_{0.02}$	68	69	72	67	14.7
$GdNi_{0.98}Si_{0.02}H_3$	6	6	15	5	18
DyNi <sub>0.95</sub> Si <sub>0.05</sub>	56	61	60	55	15.2
$DyNi_{0.95}Si_{0.05}H_4$	6	10	13	9	14.2

На рис. 4 приведены температурные зависимости изменения магнитной части энтропии  $-\Delta S_M$  при  $\mu_0 \Delta H = 5$  Гл для всех исследованных соединений и их гидридов. Видно, что в соединениях с высоким содержанием диспрозия наблюдается небольшое снижение величины МКЭ при гидрировании, тогда как в соединениях с высоким содержанием гадолиния, наоборот, МКЭ возрастает. Такой эффект связан с индивидуальными особенностями ионов диспрозия и гадолиния. Известно, что трехвалентные ионы Dy<sup>3+</sup> являются высоко-анизотропными, в то время как ионы Gd<sup>3+</sup>, наоборот, изотропные.



Рис. 4 Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии  $-\Delta S_M$  при  $\mu_0 \Delta H = 5$  Тл в соединениях: a – GdNi<sub>0.98</sub>Si<sub>0.02</sub> (кривая 1) и GdNi<sub>0.98</sub>Si<sub>0.02</sub>H<sub>3</sub> (кривая 2), б – DyNi<sub>0.95</sub>Si<sub>0.05</sub> (кривая 3) и DyNi<sub>0.95</sub>Si<sub>0.05</sub>H<sub>4</sub> (кривая 4);в – Gd<sub>0.9</sub>Dy<sub>0.1</sub>Ni (кривая 5) и Gd<sub>0.9</sub>Dy<sub>0.1</sub>NiH<sub>3</sub> (кривая 6), г – Gd<sub>0.1</sub>Dy<sub>0.9</sub>Ni (кривая 7) и Gd<sub>0.1</sub>Dy<sub>0.9</sub>NiH<sub>3</sub> (кривая 8)

Тип магнитного фазового перехода определялся нами как из анализа формы (наличия точек перегиба, наклона отдельных участков) кривых Белова-Аррота (рис. 2 и 3), так и с помощью количественного параметра n. Поскольку величина магнитной части энтропии пропорциональна квадрату приложенного внешнего магнитного поля  $(\Delta S_M \sim H^2)$ , то при величине параметра n, превышающей значение 2  $(n \ge 2)$  можно быть зафиксирован фазовый переход первого рода. Как видно из рис. 5, на котором представлены температурные зависимости параметра n для всех исследованных соединений вблизи их температур Кюри, значение данного параметра не достигает указанного выше значения (n = 2), что свидетельствует о наличии во всех исследованных соединениях фазового перехода второго рода. Анализ кривых Белова-Аррота подтверждает данные выводы. А следовательно, данные материалы могут быть использованы на практике.



Рис. 5. Температурные зависимости количественного параметра  $n = d \ln |\Delta s_T|/d \ln H$ для систем (Gd,Dy)Ni<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (x = 0.02 и 0.05; y = 0, 3 и 4) и Gd<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>NiH<sub>y</sub> (x = 0.1и 0.9; y = 0 и 4) около их температур Кюри

#### Заключение

В данной работе были получены следующие основные результаты.

 Исследовано комбинированное влияние атомов замещения (как в никелевой подрешётке, так и в подрешётке редкоземельного иона) и легирования водородом на магнитные и магнитокалорические свойства соединений RNi, где в качестве редкоземельных металлов были использованы гадолиний и диспрозий.

2) Установлено, что внедрение достаточно большого количества атомов водорода (3 и 4 ат.Н/форм.ед) в кристаллическую решётку исходных замещенных составов оказывает сильное влияние на температуру магнитного упорядочения, смещая её из области температур 55–75 в область температур 6–10 К.

 Температуры Кюри, определённые двумя различными методами, практически совпадают между собой. Вычисленные парамагнитные температуры Кюри для исходных соединений и их гидридов соотносятся с температурами Кюри и демонстрируют одинаковое поведение при гидрировании.

 Обнаружено, что высокие значения магнитокалорического эффекта в области температуры Кюри сохраняются при модификации исходных соединений RNi как с помощью атомов замещения, так и с помощью атомов внедрения, несмотря на то, что последний случай сопровождается значительным увеличением объема элементарной ячейки и межатомных расстояний при введении атомов водорода в их кристаллическую решётку.

5) С помощью качественного и количественного методов установлено, что все исследованные соединения демонстрируют магнитные фазовые переходы второго рода, что наряду с большим МКЭ делает их перспективными для практического применения в качестве рабочих тел магнитных твердотельных рефрижераторов.

#### Список литературы

1. Gschneidner K. A. Jr, Pecharsky V. K., Tsokol A. O. Recent developments in magnetocaloric materials. // Rep. Prog. 2005. Vol. 68. N 6. P. 1479. doi:10.1088/0034-4885/68/6/R04.

2. Tanaeva I. A., Ikeda H., Van Bokhoven L.J.A. et al. Heat capacities and magnetic moments of potential regenerator materials at low temperatures.// Cryogenics. 2003. Vol. 43. N 8. P. 441–448. https://doi.org/10.1016/S0011-2275(03)00099-7.

3. Kumar P., Suresh K. G., Nigam A. K., Gutfleisch O. Large reversible magnetocaloric effect in RNi compounds // J. Journal of Physics D. 2008. Vol. 41. N 24.P. 245006.

4. Tripathy S. K., Suresh K. G., Nirmala R. et al. Magnetocaloric effect in the intermetallic compound DyNi. //Solid State Commun.2005. Vol. 134. N 5. P. 323-327. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.01.047.

5. Tereshina I. S., Karpenkov A. Yu, Kurganskaya A. A. et al. Effects of composition variation and hydrogenation on magnetocaloric properties of the  $(Gd_{1. x}Tb_{x})Ni$  (x = 0.1, 0.9) compounds// Journal of Magnetism and Magnetic Materials,574 (2023), https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.170693.

6. Chzhan, V. B., Kurganskaya, A. A., Tereshina, I. S. et al. Influence of interstitial and substitutional atoms on magnetocaloric effects in RNi compounds //. Materials Chemistry and Physics 2021. V. 264, P. 124455. DOI:10.1016/j.matchemphys.2021.

7. Chzhan, V. B., Tereshina, I. S., Kurganskaya et al. New Magnetic Materials Based on RNi Compounds for Cryogenic Technology.// Technical Physics Letters. 2020. 46 303-306. DOI: 10.1134/S1063785020030189.

8. Лушников С. А., Терёшина И. С., Вербецкий В. Н. Магнитные свойства гидридов соединений RNi<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (R–Dy, Gd, *x* = 0.05, 0.02) //Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 1. С. 81–86.

9. Law, J.Y., Franco, V., Moreno-Ramírez, L.M. et al. A quantitative criterion for determining the order of magnetic phase transitions using the magnetocaloric effect//Nat Commun 9, 2680 (2018). https://doi.org/10.1038/ s41467-018-05111-w.

10. Курганская А. А., Терёшина И. С. Магнитокалорические материалы на основе соединений R Ni (R = Gd и Dy) // Радиотехника и электроника. 2023. Т. 68. №. 4. С. 366–371.

УДК 539.216.2

# Анализ влияния концентрации радиогенного гелия на структуру тонких плёнок титанового гидрида

## А. С. Хапов, С. В. Чеканов, А. В. Военнов

Федеральное государственное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова» (ФГУП «ВНИИА»), Москва

#### vniia4@vniia.ru

Проведена оценка изменения структуры и напряженного состояния в зависимости от концентрации радиогенного гелия для гидрида Ті в виде тонких плёнок на подложках из Мо с помощью рентгеноструктурного анализа. Экспериментально подтверждено, что радиогенный гелий имеет тенденцию к неоднородному распределению по объему гидрида, а также показаны места его предпочтительной сегрегации – плоскости типа {111}. Проведен анализ напряженного состояния гидрида в зависимости от концентрации <sup>3</sup>Не.

#### Введение

Принцип работы нейтронного генератора (НГ) заключается в следующем: под действием напряжения из ионного источника извлекаются заряженные частицы и ускоряются в электрическом поле в направлении мишени. Заряженные частицы представляют собой водород (его изотопы). Мишень нейтронного генератора насыщена аналогичными изотопами водорода. При столкновении ускоренных ионов с изотопами в мишени получается ядерная реакция. Наиболее распространенный вариант исполнения мишени нейтронного генератора представляет собой тонкую насыщенную водородом титановую плёнку, на молибденовой подложке [1].

Обеспечение заданного структурно-напряженного состояния материалов нейтронообразующей мишени позволит повысить однородность распределения изотопов водорода в активном слое сорбента мишени. Повышение и стабилизация рабочих характеристик нейтронного генератора возможны за счёт анализа и контроля структуры нейтронообразующих мишеней. Таким образом, требуется рассмотреть изменение структуры и напряженного состояния материалов мишеней в зависимости от возрастающей с течением времени концентрации радиогенного гелия. Авторы [2] исследовали влияние содержания трития на параметр решетки, удержание <sup>3</sup>Не и структурную эволюцию при старении тритида титана. Атомы <sup>3</sup>Не и пузырьки <sup>3</sup>Не в решетке могут вызывать большие деформации в металле, что приводит к изменению механических и термодинамических свойств тритидов, вызывая разбухание пустот, низкотемпературное межкристаллитное охрупчивание, шероховатость поверхности и образование блистеров [3]. Модули упругости, т. е. модуль Юнга и модуль сдвига, и микротвердость твердого раствора титан-водород [4] и δ-фазы TiH<sub>2-x</sub> [5] уменьшаются с увеличением содержания водорода

Тритиды Ті быстро расширяют свои решетки на ранних стадиях образования гелия. В ГЦТ-є тритидов Ті эволюция решетки сильно анизотропна и показывает значительное увеличение параметра решетки *а*. Поворотные точки расширения решетки для  $\delta$  тритидов Ті в системах  $\alpha+\delta$  и одной  $\delta$  происходят в одинаковом диапазоне содержания <sup>3</sup>Не, но для є тритидов Ті это происходит в меньшем диапазоне содержания <sup>3</sup>Не. Уширение дифракционного пика наблюдается для всех тритидов, за исключением  $\alpha$  фазы тритида Ті в образце  $\alpha+\delta$ . Для  $\delta$ фазы тритида Ті в системе  $\alpha+\delta$  уширение дифракционного пика показывает сильную {hkl}-зависимость и быстрое увеличение полуширины для {111} пика [2].

Начальная стехиометрия трития в тритидах титана влияет на удержание <sup>3</sup>Не. В двухфазной области  $\alpha$ + $\delta$  фаза  $\delta$  может содержать больше дефектов конечного размера, а границы фазы  $\alpha$ + $\delta$  играют важную роль в распределении пузырьков <sup>3</sup>Не. Больше межузельных атомов и петель переходят в дислокации для однофазного тритида Ti, и критическая концентрация гелия увеличивается с увеличением стехиометрии. Симметрия тритида Ti влияет на удержание <sup>3</sup>Не, эволюция решетки сильно анизотропна в ГЦТ- $\varepsilon$  тритидах Ti, а конечные дефекты в базальной плоскости  $\varepsilon$  фазы предпочтительно включаются в дислокации. Критическая концентрация гелия для  $\varepsilon$ -фазы меньше, чем для одиночной  $\delta$ -фазы [4].

Авторы [6] и [7] исследовали неоднородность распределения гелия в тритидах титана. <sup>3</sup>Не имеет сильную тенденцию к осаждению в кластеры. В ГЦК-структурах плоскости {111} обеспечивают наибольшее «пространство» для интерстициальных преципитатов. Таким образом, стабильный параметр решетки {111} и незначительное сужение {311} решетки в период 0.003<<sup>3</sup>He/Ti<0.006 могут быть связаны с предпочтением межузельных атомов <sup>3</sup>He накапливаться в плоскостях {111} и формировать кластеры <sup>3</sup>He, затем спонтанно формировать пары Френкеля по механизму «самозахвата» и накапливаться, образуя пузырьки.

Авторы объясняют неоднородность распределения гелия по {hkl} плоскостям следующим образом: когда число междоузельных атомов <sup>3</sup>Не в кластере превышает критическое значение, образуются околофренкелевские пары и дислокационные петли, которые формируют сеть дислокаций. Это может привести к образованию субзеренных границ путем перестройки дислокаций. Элементарные ячейки в пленке TiH<sub>x</sub> могут расширяться в зависимости от ориентации зерен, что может быть ограничено геометрией пленки. При образовании и росте пузырьков <sup>3</sup>Не в пленке возникают макродеформации, что приводит к сжимающей силе в плоскости [8]. Это объясняет, почему элементарная ячейка может расширяться вдоль {111} плоскостей. При этом {311} внеплоскостные зерна расширяются больше, чем {111} внеплоскостные зерна, и {311} пики расширяются меньше, чем {111} пики.

#### Экспериментальная часть

Титановую плёнку наносили, используя электронно-лучевое напыление с нагревом подложки до примерно 500 °C во время проведении процесса осаждения. Номинальная толщина осажденных плёнок составила около 1 мкм. Согласно рентгеновскому фазовому анализу, во всех случаях плёнка представляла собой α-Ті (гексагональная плотноупакованная решетка).

После чего полученные мишени насыщали изотопами водорода до атомного отношения Ti:H ~1:2-х. Образцы нагревались в присутствии газовой смеси изотопов водорода для обеспечения поглощения титановой пленкой водорода. Фаза α-Ti полностью трансформировалась в гидрид. Полученный гидрид титана обладал гранецентрированной кубической решеткой (δ фаза). Для оценки структурно-фазового состояния мишеней было отобрано по несколько образцов на разных временных точках через одинаковые промежутки по накопившейся концентрации радиогенного гелия.

Фазовый состав и структурное состояние образцов исследовали на рентгеновском дифрактометре с медным характеристическим излучением Си<sub>Ка.</sub> Фокусировка осуществлялась по схеме Брэгга–Брентано. Обработка полученных рентгеновских дифракционных спектров проводилась методом Ритвельда. По дифракционным спектрам определяли фазовый состав, используя базу данных, , периоды кристаллической решетки, размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния (ОКР) и напряжения II рода (микронапряжения,  $\varepsilon_0$ ). Текстурный анализ проводили путем съемки прямых полюсных фигур (ППФ) методом наклона. Шаг съемки по  $\chi$  составил 5° в интервале от 0° до 65°, шаг съемки по  $\phi$  составил 5° в интервале от 0° до 360°. Остаточные макронапряжения измеряли по методу sin<sup>2</sup> $\psi$ .

По прошествии соответствующего времени хранения (подобранного так, что атомное отношение η He/Ti изменяется с шагом 0,05), экспериментальные образцы нейтронных генераторов проходили разгерметизацию и измерение накопившегося в мишенях количества радигенного гелия на масс-спектрометрическом анализаторе. Метод основан на сравнении сигналов от порции гелия выделившейся из образца при его разгерметизации и известной порции гелия от калиброванной течи.

Согласно имеющимся на данный момент рентгеноструктурным данным, процесс текстурообразования при создании мишени НГ представляет собой следующее: на плоскости молибдена {100} (преимущественная ориентация получаемого листового проката МЧ) напыляется Ті сорбент и располагается на Мо подложке плоскостями {10–12}. Затем при гидрировании гексагональная решетка  $\alpha$ -Ті меняется на кубическую гранецентрированную TiH<sub>2-x</sub> и выстраивается базисными плоскостями {100} параллельно плоскости мишени. Получены ориентационные соотношения кристаллических фаз подложка-гидрид мишеней НГ: Мо||TiH<sub>2-x</sub> {100}||{100}. Итоговое их взаимное расположение представлено на рис. 1. Стоит отметить, что в прокатанном материале



МЧ также присутствует дополнительная компонента {111}, но основной является {100}.

Рис. 1. Схема текстурообразования фаз мишеней НГ и их взаимное расположение

На рис. 2 представлено изменение разориентации текстурных максимумов плоскостей  $\{111\}$  гидрида исследуемых мишеней в зависимости от изменения концентрации радиогенного гелия, которое было получено путем съемки ППФ. Можно видеть, что гидрид сохраняет свою текстуру и новых текстурных компонент не появляется. Происходит лишь изменение остроты уже существующих текстурных компонент и увеличение угла разориентации по сравнению со свежеизготовленной мишенью, что свидетельствует о некоторой деградации структуры.



Рис. 2. Разориентация текстурных максимумов  $TiH_{2-x}$  с изменением  $\eta_{He}$ 

Далее было проведено измерение параметра полной ширины на полувысоте (полуширина,-ПШПВ) рентгеновских отражений гидридной фазы. По данному параметру можно оценить дефектность микроструктуры (в частности, дислокационной составляющей) – при образовании дефектов происходит уширение рентгеновской линии. Был произведен расчет и экспериментальное измерение FWHM для некоторых плоскостей гидрида в зависимости от изменения концентрации гелия – на рис. 3 представлены, в частности, плоскости

340
{111} и {311}. Обнаружено, что полуширина для {111} изменяется почти в 2 раза интенсивнее, чем для {311}. Это говорит о том, что при выделении гелия, его атомы имеют тенденцию сегрегироваться больше именно на плоскостях {111}, тем самым повышая неоднородность своего распределения. Это также подтверждается тем, что для {111} межплоскостное расстояние составляет 2.5 Å, а для {311} – 1,3 Å. При этом размер атома гелия примерно равен 1.4 Å. То есть, для него энергетически более выгодно занимать пространство между плоскостями {111} чем, например, {311}. Таким образом, с течением времени радиогенный гелий будет предпочтительнее накапливаться именно на плоскостях, изображенных на рис. 4.



Рис. 3. Изменение FWHM дифракционных линий плоскостей {111} и {311} TiH<sub>2-х</sub> от концентрации Не по сравнению со значением для свежеизготовленной мишени



Рис. 4. Схема распределения Не в TiH<sub>2</sub>

Был измерен параметр решетки гидрида титана и его изменение с увеличением концентрации гелия методом Ритвельда (Rwp = 14.7). На графике (рис. 5) представлено общее изменение параметра решетки гидрида. На первом этапе происходит интенсивное образование дефектов конечных размеров, таких как межузельные атомы и другие точечные дефекты за счет выделения и диффузии гелия. При достижении некоторого насыщения структуры этими дефектами механизм влияния гелия на решетку несколько меняется (возможно с соответствующим изменением механизма диффузии) – с этого момента все новые дефекты уже включены в дислокации и сетки дислокаций, поэтому параметр решетки значительно замедляет свой рост. Некоторое уменьшение параметра решетки на графике обусловлено явлением распада трития (что подтверждается авторами работы [7].



Рис. 5. Зависимость параметра решетки TiH<sub>2-x</sub> от концентрации Не

На рис. 6 представлено изменение параметра решетки для зерен гидрида различных текстурных составляющих. Как видно данное изменение имеет ориентационную зависимость – то есть зерна с компонентой {311} расширяются больше чем зерна с компонентой {111}. Объясняется это следующим образом: на рис. 7 приведены стереографические проекции зерен с текстурными компонентами {111} и {311}. Каждая точка соответствует проекции нормали к своей плоскости (большими красными кругами обозначены {111}, а маленькими голубыми – {311}). Как было показано выше, расширение происходит в основном за счет скопления гелия в плоскостях {111}. В случае зерен с ориентацией {111} (верхняя стереографическая проекция) три из четырех нормалей плоскостей лежат всего лишь с отклонением в 20° от плоскости мишени и поэтому их расширение заблокировано геометрией пленки. В то время как для зерен {311} (нижняя проекция) только одна из четырех нормалей лежит близко к плоскости мишени, а все остальные уже ближе к нормали к поверхности мишени, тем самым обладая большей способностью к расширению, так как увеличение объема перпендикулярно плоскости мишени ничем не заблокировано. Также описанный ориентационный эффект дополнительно объясняет почему линии плоскостей {111} уширяются интенсивнее линий плоскостей {311}.



Рис. 6. Относительное изменение решетки зерен ТіН<sub>2-х</sub> различных текстурных компонент от концентрации Не



Рис. 7. Стереографические проекции зерен  $\mathrm{TiH}_{2\text{-x}}$ с текстурными компонентами {111} и {311}

Были измерены и другие параметры микроструктуры гидрида, такие как размеры кристаллитов (ОКР) и микронапряжения. График зависимости изменения размеров кристаллитов от концентрации гелия представлен на рис. 8. Как видно, размеры кристаллитов стабильно уменьшаются. То есть, происходит измельчение зерен с образованием субзеренных границ.



Рис. 8. Зависимость размеров ОКР ТіН<sub>2-х</sub> от концентрации Не

По графику изменения микронапряжений решетки (рис. 9) видно, что в среднем они возрастают, при этом есть область с концентрацией гелия 0,15, при которой наблюдается заметный скачок. Такое явление можно объяснить измельчением кристаллитов, как видно из графика на рис. 8, что приводит к образованию некоторой пластической деформации, которая в свою очередь отражается на графике микронапряжений. Кроме того, этот скачок можно объяснить поведением макронапряжений (так как напряжения II рода являются колебаниями вблизи некоторого уровня напряжений I рода), как это будет показано далее.



Рис. 9. Зависимость микронапряжений ТіН2-х от концентрации Не

Рассмотрим распределение и изменение остаточных макронапряжений в гидриде мишеней. Для начала стоит отметить, что они имеют отрицательный знак, то есть напряжения сжимающие. Объясняется знак напряжений несоответствием параметров решетки плёнки сорбента и подложки – у гидрида титана параметр больше, чем у молибденовой подложки, а также разностью значений коэффициентов теплового линейного расширения (у Мо – 5,8·10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>, у TiH<sub>1.6</sub> – 18,3·10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> [9, 10]). Таким образом, после операций

насыщения, при снижении температуры образуются сжимающие напряжения в плёнке.

Изменение величины макронапряжений в зависимости от концентрации <sup>3</sup>Не представлено на рис. 10. С самого начала происходит увеличение сжимающих напряжений по модулю. Затем наблюдается резкий сброс около концентрации <sup>3</sup>Не 0,12. Для этого же значения концентрации на рис. 9 присутствует скачок у микронапряжений. Далее происходит некоторое уменьшение значений напряжений, скорее всего связанное с тем, что у <sup>3</sup>Не после упомянутого сброса напряжений (при котором могла образоваться сетка из трещин) появляются более эффективные пути диффузии, вследствие чего он уже не так сильно искажает решетку гидрида.



Рис. 10. Зависимость макронапряжений TiH<sub>2-х</sub> от концентрации Не

Кроме того, как видно из рис. 11, модуль Юнга, характеризующий упругую деформацию материалов, для гидрида имеет выраженную пространственную зависимость. Это в свою очередь выражается в неоднородности распределения остаточных макронапряжений по плоскости гидрида. На диаграмме на рисунке 11 представлено расположение собственных значений тензора напряженного состояния сорбента мишени. Таким образом получается, что поперек направления прокатки подложки в сорбенте действуют более интенсивные сжимающие силы чем вдоль направления прокатки.



Рис. 11. Распределение остаточных макронапряжений в TiH<sub>2-х</sub>

Далее был измерен градиент остаточных напряжений в сорбенте по его толщине. На рис. 12 представлены профили градиентов для мишеней с разными концентрациями гелия в них. На рис. 13 приведена поясняющая схема. В среднем, характер зависимости для всех концентраций гелия одинаков, а именно: на поверхности напряжения по модулю больше, затем, при движении по направлению к подложке идет их некоторая релаксация. Подобный эффект может быть связан с неоднородным распределением изотопов (рис. 13 – экспериментальные мишени со смесью протия и дейтерия, имитирующие насыщение дейтерием и тритием), а также влиянием переходного слоя в непосредственной близости от подложки. Для больших концентраций гелия было замечено образование растягивающих напряжений около подложки.



Рис. 12. Градиент остаточных напряжений в TiH<sub>2-х</sub>



Поясняющая схема рисунка 12



Рис. 13. Неоднородность распределения изотопов Н в гидриде мишеней НГ

Дополнительно сделана оценка изменения разности максимальной и минимальной по модулю величин напряжений для всех профилей градиентов в зависимости от концентрации гелия (рис. 14). Видно, что максимум разности достигается до момента упомянутого сброса напряжений (при  $\eta_{He} = 0,15$ ), после чего в момент максимальных макронапряжений для разности наблюдается минимум значений, скорее всего потому что в этот момент поля упругой деформации распределены максимально равномерно. Затем разность опять возрастает и выходит на почти постоянный уровень. Предполагается, что дальнейших резких изменений в ходе кривой не наблюдается, так как при скачке образовалась сетка эффективных путей диффузии гелия и он уже не так сильно искажает решетку гидрида.



Рис. 14. Изменение разности максимальной и минимальной по модулю величин остаточных напряжений в градиенте от концентрации Не

#### Выводы

Проведена оценка изменения структуры и напряженного состояния мишеней НГ в зависимости от концентрации радиогенного гелия. Описаны ориентационные соотношения взаимного расположения фаз подложка-гидрид мишеней НГ:

Mo $\|TiH_{2-x} \{100\}\|\{100\}$ 

Показано изменение текстурной составляющей гидрида с изменением концентрации <sup>3</sup>He. С ростом концентрации <sup>3</sup>He сохраняются исходные текстурные компоненты с увеличением разориентации на ~40 %. Сделана расчетная оценка изменения микроструктуры мишеней НГ. Экспериментально подтверждено, что радиогенный гелий имеет тенденцию к неоднородному распределению по объему гидрида, а также показаны места его предпочтительной сегрегации – плоскости типа {111}. Также показано, что с увеличением концентрации гелия происходит измельчение кристаллитов гидрида в ~6 раз.

Показано влияние текстурной составляющей гидрида на его микроструктуру. Установлено, что зёрна с текстурной компонентой {311} имеют бо́льшую способность к расширению, чем {111}, что в совокупности влияет на изменение объема слоя гидрида в зависимости от концентрации гелия. Проведен анализ напряженного состояния гидрида мишеней НГ в зависимости от концентрации <sup>3</sup>Не. Установлено, что остаточные напряжения увеличиваются по модулю в ~4 раза с нелинейной зависимостью и для значений концентрации  $\eta_{He}$ ~0,12 наблюдается сброс макронапряжений, сопряженный со скачком микронапряжений и возможным образованием сетки путей диффузии <sup>3</sup>He.

Выявлена неоднородность распределения макронапряжений по плоскости сорбента: поперёк направления прокатки подложки силы сжатия на ~25 % больше, чем вдоль.

Показано изменение величины остаточных напряжений по толщине сорбента мишеней НГ и в зависимости от концентрации <sup>3</sup>Не. Установлено, что для поверхности плёнки гидрида характерны максимальные величины напряжений, с последующей их релаксацией по направлению к подложке.

#### Список литературы

1. Кирьянов Г. И. Генераторы быстрых нейтронов. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 224 с.

2. Zhou X. S., Liu Q., Zhang L., Peng S. M., Long X. G., Ding W., Cheng G. J., Wang W. D. Liang J. H., Fu Y. Q. Effects of tritium content on lattice parameter, 3He retention, and structural evolution during aging of titanium tritide // International Journal of Hydrogen Energy Volume 39, Issue 35, 2014, P. 20062-20071.

3. Lasser R. Tritium and helium-3 in metals. In: Springer series in materials science, vol. 9. Springer-Verlag; 1989.

4. Setoyama D, Matsunaga J, Muta H, Uno M, Yamanaka S. Characteristics of titanium-hydrogen solid solution // J Alloys Compd 2004; 385: 156-9.

5. Setoyama D, Matsunaga J, Muta H, Uno M, Yamanaka S. Mechanical properties of titanium hydride // J Alloys Compd 2004; 381: 215-20.

6. Zhou X., Peng S., Long X., Luo S. Progress of helium evolution in aging titanium tritide film // Fusion Science and Technology, 60:3, 905-909.

7. Zhou X., Long X., Zhang L., Peng S., Luo S. X-ray diffraction analysis of titanium tritide film during 1600 days // Journal of Nuclear Materials Volume 396, Issues 2–3, 2010. P 223–227.

8. Farnum E. H. Calculation of Helium Induced Strain in ErT2 and ScT2, Report SCRR-70-753, Sandia National Laboratory, Albuquerque, New Mexico, United States of America, 1970.

9. Arblaster J. Selected Values of the Crystallographic Properties of Elements. ASM International, 2018. –684 p.

10. Liang C. P., Gong H. R. Atomic structure, mechanical quality, and thermodynamic property of TiHx phases // Journal of Applied Physics, 2013. 114.

## СЕКЦИЯ 4

# АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 536.2.08

## Установка для определения коэффициента теплопроводности порошковых материалов при высоких температурах и давлениях

#### А. В. Жмуровский, Р. К. Мусяев, Е. В. Буряк, А. В. Рыжухина

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров arkad@triton.vniief.ru

Представлены конструкция разработанной установки и описание ее работы. Приведены результаты опытов по определению коэффициента теплопроводности некоторых материалов.

#### Введение

Одной из основных характеристик пористых газопроницаемых материалов является их теплопроводность. Область применения таких материалов, как по давлению газовой среды, так и по температуре может быть достаточно широкой. Серийно производимое оборудование не рассчитано для определения коэффициентов теплопроводности при высоких температурах и давлениях. На предыдущих школах-конференциях IHISM-07 и IHISM-08 в работах [1, 2] была представлена установка для измерения коэффициента теплопроводности порошковых материалов методом плоских тепловых волн с симметричной схемой нагрева и максимальным давлением 150 атмосфер.

Данная работа является логическим продолжение работ [1, 2] и направлена на расширение диапазона рабочих давлений и температур. Изготовленная установка позволяет определять коэффициенты теплопроводности прессованных порошковых материалов и полновесных цилиндрических образцов диаметром 40 мм при температурах до 600 °C. Установка имеет два исполнения – с корпусом из нержавеющей стали (уже проверена давлением водорода при 150 атмосферах) и из сплава ЭИ787 (расчетное рабочее давление вплоть до 1500 атмосфер).

#### Теоретические основы

Разработанная установка может реализовывать метод стационарного теплового потока, предполагающий простую математическую обработку [3], а также нестационарного теплового потока, для реализации метода плоских тепловых волн, описанного в [1, 2].

В предложенной измерительной схеме тепловой поток от резистивного нагревателя проходит последовательно через датчик теплового потока, исследуемый образец и второй датчик теплового потока. По измеренным величинам теплового потока и перепада температуры на исследуемом образце из уравнения теплопроводности рассчитывается коэффициент теплопроводности исследуемого образца. В методе плоских тепловых волн стационарный тепловой поток заменяется периодическим, а полученные температурные зависимости раскладываются в ряды Фурье для дальнейшего анализа.

Непосредственно измеряемыми величинами являются температура, геометрические размеры образца, давление газовой смеси.

Тепловой поток рассчитывается из известных коэффициентов теплопроводности всех слоев датчиков теплового потока с учетом их геометрии, а также перепада температур между этими слоями. Температура определяется по измеренному сопротивлению платиновых термопреобразователей сопротивления (ТПС), интегрированных в датчики теплового потока. Коэффициент теплопроводности  $\lambda$  рассчитывается как отношение произведения теплового потока Р и толщины образца  $\Delta x$  к произведению площади образца *S*, нормальной к направлению теплового потока, и перепада температуры на образце  $\Delta T$ :

$$\lambda = \frac{P \cdot \Delta x}{\Delta T \cdot S} \left[ \frac{BT}{M \cdot K} \right]$$

Данная формула не учитывает контактное тепловое сопротивление, вносящее существенный вклад в параметр  $\Delta T$ . Для нахождения контактного теплового сопротивления следует провести измерения коэффициента теплопроводности для двух образцов из одного и того же материала, но с разной толщиной (либо из другого материала, но с известным коэффициентом теплопроводности). Решение системы уравнений полных тепловых сопротивлений исключит контактное тепловое сопротивление. Например, для двух образцов, толщина которых отличается вдвое, при условии идентичного теплового контакта:

$$\begin{cases} R_1 = \frac{\Delta x}{\lambda_1 \cdot S} = R_{\text{обр}} + R_{\text{конт}} \\ R_2 = \frac{2 \cdot \Delta x}{\lambda_2 \cdot S} = 2 \cdot R_{\text{обр}} + R_{\text{конт}} \end{cases}$$

где  $R_{\rm ofp} = \frac{\Delta x}{\lambda_{\rm ofpa3ua} \cdot s}$  – тепловое сопротивление образца,  $R_{\rm конт}$  – контактное

тепловое сопротивление,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – измеренные на установке коэффициенты теплопроводности для двух образцов из одинаковых материалов разной тол-

щины,  $R_1$  и  $R_2$  – полные тепловые сопротивления между датчиками тепловых потоков в двух опытах по определению коэффициентов теплопроводности.

#### Конструкция установки

Измерительная ячейка представляет собой сосуд высокого давления, позволяющий проводить эксперименты при давлениях различных газов и их смесей (в том числе и водорода) до 1500 атмосфер и температурах до 600 °C (рис. 1). Исследуемый образец (поз. 17 на рис. 1), помещается между двумя датчиками теплового потока (поз. 13), установленными на стойку (поз. 7) и поджатыми гайкой (поз. 11) через пружины (поз. 12). Вставка (поз. 8) служит для уменьшения внутреннего объема. Силовой корпус (поз. 1) герметизируется с дном силового корпуса (поз. 5) уплотнительными элементами (поз. 6), которые раздавливаются затягиванием гайки (поз. 2). Теплоизоляция измерительной ячейки обеспечивается кожухом (поз. 16) с размещенной внутри теплоизоляцией (поз. 15). Электрическая коммутация осуществляется через гермовводы (поз. 9). Рабочий газ подается через штуцер (поз. 14). Контур водяного охлаждения реализован внутри дна (поз. 4). Нагрев силового корпуса и датчиков теплового потока осуществляется резистивными нагревателями (поз. 10).

Центральная часть измерительной ячейки, показанная на рис. 2, состоит из двух датчиков теплового потока и исследуемого образца, помещенного между ними. Датчик теплового потока состоит из медного основания, на которое намотан нагреватель из нихромовой проволоки в керамическом изоляторе, диска из нержавеющей стали 12Х18Н10Т (ГОСТ 5632-72) и медного теплораспределительного диска. Диск из нержавеющей стали с никелевым покрытием припаян к медным частям датчика теплового потока припоем ПСР-72. Для измерения перепада температуры на диске из нержавеющей стали, внутрь медного основания и медного теплораспределителя установлены платиновые термисторы Pt1000. Термисторы перед установкой в датчики теплового потока помещались в термостат, в котором поддерживалась температура 0 °С. Данная процедура необходима для калибровки нуля термисторов, из-за наличия отклонения от номинального сопротивления. После установки термисторов в датчики теплового потока проводилась калибровка самих датчиков теплового потока. Для этого датчики теплового потока поочередно помещались внутрь теплового экрана, на нагреватель подавалось питание. Мощность нагрева определялась по измеренным величинам напряжения и тока. Измерение вольт-амперных характеристик проводилось четырехпроводным методом для исключения влияния сопротивления подводящих проводов. В результате калибровки было установлено, что измеренный коэффициент теплопроводности диска из нержавеющей стали (исходя из его геометрических размеров и проходящего через него теплового потока) повторяет график зависимости коэффициента теплопроводности нержавеющей стали 12X18H10T представленного в справочной литературе [4] с точностью не хуже 5 %.



Рис. 1. Измерительная ячейка в разрезе: 1 – силовой корпус; 2 – гайка; 3 – основание корпуса; 4 – дно; 5 – дно силового корпуса; 6 – уплотнительные элементы; 7 – стойка; 8 – вставка; 9 – гермовводы; 10 – нагреватели; 11 – гайка; 12 – пружины; 13 – датчики теплового потока; 14 – штуцер; 15 – теплоизоляция; 16 – кожух; 17 – исследуемый образец



Рис. 2. Центральная часть измерительной ячейки в разрезе

#### Испытания установки

Испытания проводились на образцах ИЗ нержавеющей стали 12Х18Н10Т (сталь по ГОСТ 5632-72 рекомендована для образцовых мер теплопроводности, ГОСТ 8.140-82) толщиной 5 мм, диаметром 40 мм в вакууме с использованием прокладок из вспененного графита толщиной 0,28 мм (в свободном состоянии) для обеспечения лучшего теплового контакта. Измерение коэффициента теплопроводности проводилось в диапазоне температур от 50 °C до 480 °C в стационарном тепловом режиме. После этого измерялось контактное тепловое сопротивление прокладок из вспененного графита, между которыми ставился медный образец толщиной 1 мм для имитации теплового контакта между сталью 12Х18Н10Т и прокладками из вспененного графита. Полученные данные подставлялись в уравнение полного теплового сопротивления для нахождения коэффициента теплопроводности образца из стали 12X18H10T. Результаты измерений сравнивались с эталонными данными из ГСССД 165-94. На рис. 3 представлены зависимости коэффициента теплопроводности стали 12Х18Н10Т: без учета контактного теплового сопротивления (зависимость «а»); эталонные со средней квадратической погрешностью (зависимость «б»); с учетом контактного теплового сопротивления (зависимость «в»).



Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности нержавеющей стали 12X18H10T от температуры: а – без учета контактного теплового сопротивления; б – эталонные данные из ГСССД (Государственная служба стандартных справочных данных) 165-94; в – с учетом контактного теплового сопротивления

Для первых экспериментов с порошковыми материалами использовался порошок титана с размером частиц менее 60 мкм (медианный диаметр 10–12 мкм), который специально запрессовывался в форму в виде плоского цилиндрического диска с заданными размерами. На рис. 4 представлена полученная зависимость коэффициента теплопроводности прессованного порошка титана плотностью 2,8 г/см<sup>3</sup> от температуры в вакууме (толщина образцов 5 мм, диаметр 40 мм).



Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности прессованного порошка титана плотностью 2,8 г/см<sup>3</sup> от температуры в вакууме

Кроме порошков также проводились измерения зависимости коэффициента теплопроводности образов из вспененного графита от температуры при атмосферном давлении в среде воздуха, результаты которых представлены на рис. 5. Определенный в опыте коэффициент теплопроводности единичного поджатого образца вспененного графита с использованием термопасты на границах раздела образец – датчики теплового потока (зависимость «б») оказался существенно ниже коэффициента теплопроводности стопки из 5 образцов с поджатием, без использования термопасты (зависимость «а»). Возможно, данная особенность связана с тем, что толщина слоя термопасты не измерялась, но в силу низкого коэффициента теплопроводности оказывала существенное влияние на результаты измерений.



Рис. 5. Зависимость коэффициента теплопроводности образцов вспененного графита от температуры при атмосферном давлении в среде воздуха: а – стопка из 5 образцов с поджатием, без термопасты; б – единичный образец с поджатием и термопастой; в – стопка из 5 образцов без поджатия, без термопасты

#### Обсуждение результатов

По результатам опытов видно, что на определение коэффициентов теплопроводности сплошных материалов, в рассмотренной постановке эксперимента, в значительной мере оказывает влияние контактное сопротивление. Стоит отметить, что на порошковые и пористые материалы данный фактор должен оказывать существенно меньшее влияние вследствие податливости самих образцов, которые поджимаются при монтаже с большим усилием (до 2 тонн). Однако, задача определения контактного сопротивления вполне решаема, что и было продемонстрировано в данной работе.

После набора необходимого объема статистических данных по различным материалам планируется выпуск методики измерения для данной установки, в которой будут определены реальные погрешности, возникающие в ходе измерений в зависимости от различных факторов (с учетом давления газа над образцом и в его порах).

В ходе разработки установки был получен патент на «Устройство для измерения теплопроводности» [5].

#### Выводы

Была разработана и изготовлена установка для определения коэффициентов теплопроводности прессованных порошковых и пористых материалов при высоких температурах и давлениях. На установке проведены калибровочные испытания с использованием образцов из нержавеющей стали 12X18H10T, результаты которых хорошо согласуются с литературными данными.

Кроме того, проведены опыты по определению зависимости коэффициента теплопроводности от температуры прессованного порошка титана в вакууме, а также образцов вспененного графита при атмосферном давлении в среде воздуха. В дальнейшем, используя описанную методику измерений, планируется на данной установке провести измерения температурной зависимости коэффициента теплопроводности пористых материалов, включая гидриды, при высоких давлениях водорода.

#### Список литературы

1. Чепель В. Е., Курдюмов А. А., Юхимчук А. А. и др. Установка для измерения теплопроводности порошковых материалов // Сборник докладов IHISM-07. 2007. С. 322–327.

2. Чепель В. Е., Курдюмов А. А., Юхимчук А. А. и др. Установка для измерения теплопроводности порошковых материалов методом плоских тепловых волн// Сборник докладов IHISM-08. JUNIOR. 2009. С. 333–338.

3. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964.

4. ГСССД 165-94.

5. Патент РФ «Устройство для измерения теплопроводности материала» №197981 от 10 июня 2020 г.

УДК 621.039.342

## Применение газовых центрифуг для разделения изотопов водорода (многокомпонентное разделение)

#### С. С. Киселев, О. Е. Александров

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург.

avtofan96rus@gmail.com

В работе проведен расчет оптимального местоположения дополнительного отбора в газовой прямоточной центрифуге промежуточного компонента двухатомного водорода с массой 3 при условии максимизации коэффициента разделения. Показано, что в ограниченном диапазоне соотношений начальных концентраций легкого и тяжелого компонентов в точке питания целесообразна организация дополнительного отбора промежуточного компонента.

#### Введение

Центрифуга – устройство, использующее центробежную силу для разделения изотопов. Она, первоначально, была разработана для разделения бинарной смеси и зарекомендовала себя как надежное и эффективное разделительное устройство. Современные потребности разделения требуют приспособления центрифуги для разделения многокомпонентных смесей. Это требует доработки конструкции самой центрифуги и теоретического исследования разделения многокомпонентных смесей в этом устройстве.

Одной из проблем, которую необходимо решить для повышения эффективности разделения многокомпонентных смесей, является организация дополнительного отбора [1–3]. Традиционная центрифуга для разделения бинарной смеси с двумя отборами не способна обеспечить эффективное выделение из многокомпонентной смеси молекул с промежуточными массами – она лишь позволяет получать на выходе две смеси: обогащенную по самому легкому компоненту и обогащенную по самому тяжелому компоненту. Даже когда целью разделения является получение компонента смеси с минимальной или максимальной массой, наличие в смеси компонентов с промежуточными массами препятствует эффективному обогащению смеси. Как было показано в работах [4, 5], одним из перспективных способов повышения эффективности разделения является организация в каскаде, разделяющем бинарную смесь, дополнительного отбора для выведения компонента с промежуточной массой. Исходя из этого, представляется интересным исследование возможностей дополнительного отбора непосредственно в центрифуге. Внедрение такой конструкции может повысить эффективность устройства при разделении многокомпонентных смесей. Главной характеристикой любого разделительного устройства является коэффициент разделения. В настоящее время в работах в области многокомпонентного разделения изотопов основное внимание уделено расчетам коэффициента разделения для каскадов центрифуг, имеющих два отбора [1–5], в то время как организация дополнительного отбора внутри отдельных разделительных элементов недостаточно изучена.

В данной работе предложен способ определения коэффициента разделения обогащенной фракции для промежуточного компонента многокомпонентной газовой смеси в центрифуге, предложен способ вычисления коэффициента разделения, проведен расчет оптимального местоположения (радиус) дополнительного отбора промежуточного компонента с условием максимизации коэффициента разделения. Проанализирована зависимость коэффициента разделения от концентрации компонентов смеси. Получено выражение для коэффициента разделения обогащенной фракции для промежуточного компонента. Показано, что оптимальная точка отбора промежуточного компонента зависит от отношения начальных концентраций легкого и тяжелого компонентов. Полученные выражения могут применяться к любым смесям газообразных веществ, а впоследствии использоваться для расчета многокомпонентного разделительного каскада. Примеры расчетов велись для трехкомпонентной смеси газообразного водорода.

#### Теоретическая часть

Рассмотрим простую «прямоточную» центрифугу: смесь поступает в \ротор через одну из крышек (питание) и движется в сторону другой крышки, где осуществляется отбор (рис. 1). Считаем, что в роторе центрифуги установилось равновесие: при неизменном изотопном составе смесь газов вращается в цилиндре вместе с ним как единое целое, а потоки питания и отборов на торцах малы и смесь внутри ротора движется от питания к отбору достаточно медленно.

Задача состоит в следующем: нужно получить выражение для коэффициента разделения по обогащенной фракции, применимое для каждого компонента смеси и получить его максимальное значение для промежуточного компонента и соответствующую точку на радиусе ротора. Для этого рассмотрим трехкомпонентную смесь. Для удобства пронумеруем компоненты смеси по возрастанию массы:  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ . В газовом центробежном процессе используется различие в поведении изотопов под действием поля массовых сил внутри цилиндра радиусом R, быстро вращающегося вокруг своей оси в установившемся режиме с угловой скоростью  $\omega$ .



Рис. 1. Демонстрация движения трехкомпонентной смеси газов в прямоточной центрифуге: а) положение отбора легкого компонента; б) примерное положение отбора промежуточного компонента; в) положение отбора тяжелого компонента Выражение для распределения давления газа вдоль радиуса ротора центрифуги известно [6]:

$$p(r) = p(0) \cdot \exp\left(\frac{M\omega^2 r^2}{2R_{\rm T}T}\right), \qquad (1)$$

где p(0) – давление газа в точке r = 0;  $R_{\Gamma}$  – универсальная газовая постоянная; M – молярная масса газа; T – температура.

Формула справедлива для всех компонентов смеси, независимо от их количества:

$$p_t(r) = p_t(0) \cdot exp\left(\frac{M_t \omega^2 r^2}{2R_t T}\right), \quad (2)$$

где *i* – номер компонента газовой смеси.

Из сказанного во введении следует, что максимальное значение коэффициента разделения для наименьшей и наибольшей из масс будет достигаться в центре ротора r = 0 и на стенке ротора r = R, соответственно. Интерес представляет

вычисление радиуса для максимального коэффициента промежуточного компонента.

Пусть в ротор поступает трехкомпонентная смесь с концентрациями  $N_1, N_2, N_3$  соответственно.

После перераспределения компонентов в смеси среднее парциальное давление должно быть равно исходному. Поэтому проинтегрируем выражение (2) по координатам  $r, \varphi$  в полярной системе координат для *i*-го компонента:

$$p_{t \text{ среднее}} = \int_{0}^{2\pi} \frac{1}{\pi R^2} \int_{0}^{R} p_t(0) \cdot \exp\left(\frac{M_t \omega^2 r^2}{2R_t T}\right) \cdot r dr d\varphi =$$
$$= \frac{1}{\pi R^2} \cdot \int_{0}^{R} p_t(0) \cdot \exp\left(\frac{M_t \omega^2 r^2}{2R_t T}\right) \cdot 2\pi \cdot r dr \tag{3}$$

В показателе экспоненты постоянные величины заменим на А:

$$A = \frac{\omega^2}{2R_{\rm F}T} \tag{4}$$

Тогда после замены и интегрирования:

$$p_{t \text{ среднее}} = p_t(0) \frac{\exp(M_t A R^2) - 1}{M_t A R^2} = N_t k T$$
(5)

Выразим из (5)  $p_i(0)$  и подставим в (2)

$$p_t(r) = \frac{N_t k T M_t A R^2}{\exp(M_t A R^2) - 1} \exp(M_t A r^2)$$
(6)

Переходя к долям каждого компонента в общей смеси:

$$C_{t}(r) = \frac{p_{t}(r)}{\sum_{j=1}^{8} p_{j}(r)} = \frac{\frac{N_{t}kTM_{t}AR^{2}}{\exp(M_{t}AR^{2}) - 1} \exp(M_{t}Ar^{2})}{\sum_{j=1}^{8} \frac{N_{f}kTM_{f}AR^{2}}{\exp(M_{f}AR^{2}) - 1} \exp(M_{f}Ar^{2})}$$
(7)

где  $C_i(r)$  – доля *i*-го компонента в общем составе смеси в данной точке.

Делим числитель и знаменатель в правой части на  $kTAR^2$  и сумму концентраций  $N_i$  трех компонентов:  $\sum_{i=1}^3 N_i$ :

$$C_{t}(r) = \frac{\frac{C_{t}M_{t}}{\exp(M_{t}AR^{2}) - 1}\exp(M_{t}Ar^{2})}{\sum_{j=1}^{2} \frac{C_{j}M_{j}}{\exp(M_{j}AR^{2}) - 1}\exp(M_{j}Ar^{2})}$$
(8)

где *C<sub>i</sub>* — доля *i*-го компонента в потоке питания (безразмерная величина).

Это выражение подставляем в известную формулу для коэффициента разделения по обогащенной фракции, которой выступает промежуточный компонент [6–8]:

$$\alpha_t(r) = \frac{c_t(r)}{1 - c_t(r)} \frac{1 - c_t}{c_t}$$
(9)

где  $C_i$  – доля *i*-го компонента на входе,  $C_i(r)$  – доля *i*-го компонента в отборе в точке r.

Подставляем, сокращаем множители в числителе и знаменателе:

$$\alpha_t(r) = \frac{\frac{(1-C_t)M_tAR^2}{exp(M_tAR^2)-1}\exp(M_tAr^2)}{(\sum_{j=1}^{2} \frac{C_fM_fAR^2}{exp(M_tAR^2)-1}\exp(M_fAr^2)) - \frac{C_tM_tAR^2}{\exp(M_tAR^2)-1}\exp(M_tAr^2)}$$
(10)

Таким образом, формула (10) определяет коэффициент разделения *i*-го компонента газовой смеси в точке *r*. Для промежуточного компонента (который нас интересует в первую очередь) формула (10) будет выглядеть следующим образом:

$$\alpha_{2}(r) = \frac{\frac{(1-C_{2})M_{2}AR^{2}}{exp(M_{2}AR^{2})-1}exp(M_{2}Ar^{2})}{\frac{C_{1}M_{1}AR^{2}}{exp(M_{1}AR^{2})-1}exp(M_{1}Ar^{2}) + \frac{C_{3}M_{3}AR^{2}}{exp(M_{3}AR^{2})-1}exp(M_{3}Ar^{2})}$$
(11)

Для того, чтобы найти точку, в которой коэффициент разделения  $\alpha_2(r)$  будет максимальным, возьмем производную от правой части уравнения (11) и приравняем ее к 0. После математических преобразований получаем выражение для радиуса точки максимума коэффициента разделения:

$$r_{\rm mex} = \sqrt{\frac{\ln\left(\frac{C_1M_1(M_2 - M_1)(exp(M_2AR^2) - 1)}{C_3M_3(M_3 - M_2)(exp(M_1AR^2) - 1)}\right)}{A(M_3 - M_1)}}$$
(12)

Соответственно, выражение для коэффициента разделения в этой точке:

$$\alpha_{2\max} = \frac{\frac{(1-C_2)M_2}{exp(M_2AR^2)-1}f_{\max}(M_2)}{\frac{C_1M_1}{exp(M_1AR^2)-1}f_{\max}(M_1) + \frac{C_2M_2}{exp(M_2AR^2)-1}f_{\max}(M_2)'}$$
(13)

где

$$f_{\max}(m) = \frac{M_1 \overline{M_2 - M_1}}{M_2} \cdot \frac{C_1 \overline{M_2 - M_1}}{C_2} \cdot \frac{M_2 - M_1 \overline{M_2 - M_1}}{M_2 - M_2} \cdot \frac{m}{m} \cdot \frac{exp(M_2 A R^2) - 1}{exp(M_1 A R^2) - 1}, \quad (14)$$

где m – параметр, принимающий значения  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_3$  в уравнении (13).

Стоит обратить внимание на то, что формула (12) имеет границы применимости. Так как отбор газовой смеси происходит внутри ротора центрифуги, то с точки зрения практического смысла максимум для коэффициента разделения промежуточного компонента необходимо искать внутри ротора центрифуги.

Для того, чтобы точка максимума коэффициента разделения была внутри ротора центрифуги, необходимо выполнение двойного неравенства:

$$0 < r_{\max} < R \tag{15}$$

$$0 < \sqrt{\frac{\ln(\frac{C_1M_1(M_2 - M_1)(exp(M_2AR^2) - 1)}{C_2M_2(M_2 - M_2)(exp(M_1AR^2) - 1)})}{A(M_2 - M_1)}} < R$$
(16)

Выполнив математические преобразования и произведя замену  $\theta = \frac{c_1}{c_3}$ , получим следующие условия:

$$\theta > \frac{M_3(M_3 - M_2)(\exp(M_1 A R^2) - 1)}{M_1(M_2 - M_1)(\exp(M_3 A R^2) - 1)}$$
(17)

$$\theta < \exp(A(M_3 - M_1)R^2) \frac{M_8(M_8 - M_2)(\exp(M_1AR^2) - 1)}{M_1(M_2 - M_1)(\exp(M_8AR^2) - 1)}$$
(18)

Из выражений (17) и (18) можно сделать следующий вывод: точка максимума для коэффициента разделения промежуточного компонента будет находиться внутри ротора центрифуги при определенных соотношениях начальных концентраций тяжелого и легкого компонентов.

#### Расчетная часть

Для того, чтобы получить точку максимума коэффициента разделения и его значение, присвоим значения параметрам, используемым в выражениях, представленных в теоретической части.

Таблица 1

Параметр	Значение
<b>М</b> 1, г/моль	2
<b>M</b> 2, г/моль	3
<b>M<sub>3</sub></b> , г/моль	4
<b>R</b> , м	0,0585
<i>ω</i> , рад/с	$2\pi \cdot 1550$
$R_{\rm r}$ , $\frac{A_{\rm bc}}{{}_{\rm MORE-K}}$	8,314
<b>Т</b> , К	298
$A = \frac{\omega^2}{2R_{\rm r}T}, \qquad \frac{{\rm MOAB}}{{\rm c}^2{\rm Дm}}$	19141,1

Параметры, используемые при расчетах точки максимума и соответствующего ей коэффициента разделения

Выполнив подстановку параметров из табл. 1 в (17) и (18), найдем диапазон для соотношений начальных концентраций крайних компонентов, в котором точка максимума коэффициента разделения находится внутри ротора:

$$0,935 < \theta < 1,065$$
 (19)

Выберем различные варианты  $C_1, C_2, C_3$  так, чтобы выполнялось двойное неравенство (19) и условие равенства сумме трех концентраций единице.

## Обсуждение результатов

На рис. 2 построен график зависимости  $\alpha_2(r)$  на интервале [0; *R*], где *R* – радиус ротора центрифуги, при начальных долях каждого изотополога (*H*<sub>2</sub>, *HD*, *D*<sub>2</sub>)  $C_1 = C_2 = C_3 = 0,333$ . Пунктирной линией отмечено местоположение точки максимума  $r_{\text{max}} = 0,042$  м, причем она находится ближе к r - R (к стенке ротора).



Рис. 2. Зависимость коэффициента разделения по обогащенной фракции промежуточного компонента *HD* от расположения точки отбора вдоль радиуса ротора при равенстве начальных долей 0,333

Подставляя известные величины в уравнение (13), находим максимальный коэффициент разделения по обогащенной фракции промежуточного компонента:

$$\alpha_2(r_{\rm max}) = 1,0002 \tag{20}$$

Другие варианты комбинаций  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  при фиксированном  $\theta = 1$  и результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчетов положения точки максимума для  $\alpha_2(r)$  и максимального коэффициента  $\alpha_2(r_{\max})$  при фиксированном  $\theta = 1$ .

<i>C</i> <sub>1</sub>	<i>C</i> <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	<i>т<sub>тах</sub>,</i> м	$\alpha_2(r_{max})$
10-10	1	10-10	0.042	1.0002
0.01	0.98	0.01	0.042	1.0002
0.333	0.333	0.333	0.042	1.0002
0.499	0.002	0.499	0.042	1.0002
0.5	10-10	0.5	0.042	1.0002

Из результатов в табл. 2 и из формул (12) и (13) можно сделать вывод о том, что при фиксированном  $\theta$  в диапазоне из (19) точка максимума и ко-

эффициент разделения промежуточного компонента остаются постоянными. Рассмотрим варианты с различными значениями  $\theta$  (табл. 3).

#### Таблица 3

Результаты расчетов точки максимума и максимума для  $\alpha_2(r)$  и максимального коэффициента  $\alpha_2(r_{max})$  для различных  $\theta$ 

θ	<i>т<sub>тах</sub>,</i> м	$\alpha_2(r_{max})$	$\alpha_2(0)$	$\alpha_2(R)$
0.935	0.003	1.0007	1.0007	0.9986
0.96	0.026	1.0005	1.0003	0.999
0.985	0.037	1.0002	0.9998	0.9994
1.01	0.045	1.0002	0.9994	0.9998
1.025	0.049	1.0003	0.9992	1.0001
1.04	0.053	1.0004	0.9989	1.0003
1.065	0.058	1.0007	0.9985	1.0007

В табл. 3 можно наблюдать увеличение  $\alpha_2(r_{max})$  при приближении к границам диапазона для  $\theta$ . При этом  $r_{max}$  стремится к центру и периферии ротора соответственно. Однако во внутренних точках диапазона  $\theta$  из (19) точка максимума для  $\alpha_2(r)$  находится внутри ротора центрифуги и коэффициент разделения  $\alpha_2(r_{max})$  для промежуточного компонента *HD* выше, чем в центре ( $\alpha_2(0)$ ) и у стенки ротора ( $\alpha_2(R)$ ). Это означает, что при определенных начальных концентрациях трехкомпонентной смеси внутри вращающегося ротора центрифуги можно организовать дополнительный отбор, который на выходе будет выдавать смесь, обогащенную по промежуточному компоненту – в случае данной работы это изотополог *HD*. Наибольший прирост коэффициента разделения в точке  $r_{max}$  по отношению к максимальному значению из  $\alpha_2(0)$  и  $\alpha_2(R)$  наблюдается при  $\theta = 0.985$  и  $\theta = 1.01$  (значения для сравнения выделены жирным шрифтом) и равен 0,0004.

#### Заключение

В работе проведен расчет оптимального местоположения дополнительного отбора промежуточного компонента с условием максимизации коэффициента разделения. Получено выражение для коэффициента разделения промежуточного компонента. Проанализирована зависимость коэффициента разделения от концентраций компонентов  $H_2$  и  $D_2$ . Показано, что в ограниченном диапазоне соотношений начальных концентраций легкого и тяжелого компонентов целесообразна организация дополнительного отбора изотополога *HD*.

#### Список литературы

1. Александров О. Е. Идеальный многокомпонентный разделительный каскад. Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56, № 4. С. 496–502.

2. Сулаберидзе Г. А., Борисевич В. Д., Цюаньсинь Се. Квазиидеальные каскады с дополнительным потоком для разделения многокомпонентных изотопных смесей. Теоретические основы хим. технологии. Т. 40. № 1. 2006. С. 7–16.

3. Смирнов А. Ю., Чистов А. В., Сулаберидзе Г. А. Сравнение оптимальных каскадов с дополнительным отбором для разделения многокомпонентных смесей стабильных изотопов // Атомная энергия. 2022. Т. 132, № 3. С. 166–170.

4. Палкин В. А. Многопоточные каскады для разделения многокомпонентных изотопных смесей // Атомная энергия. 2015. Т. 119, № 2. С. 101–105.

5. Палкин В. А., Сбитнев Н. А., Фролов Е. С. Расчёт оптимальных параметров каскада для разделения многокомпонентной смеси изотопов // Атомная энергия. 2002. № 92(2). С. 130-133.

6. Борисевич В. Д., Борман В. Д., Сулаберидзе Г. А., Тихомиров А. В., Токманцев В. И. Физические основы разделения изотопов в газовой центрифуге. М.: МИФИ. 2005. С. 275.

7. Виллани С. Обогащение урана. М.: Энергоатомиздат. 1983. С. 320.

8. Сулаберидзе Г. А., Палкин В. А., Борисевич В. Д., Борман В. Д., Тихомиров А. В. Теория разделения изотопов в каскадах: Учебное пособие. М.: МИФИ, 2007. С. 396.

## Формирование монокристаллического слоя дейтерия в сферической оболочке

#### М. А. Рогожина<sup>1</sup>, Е. Ю. Зарубина<sup>1,2</sup>, И. А. Чугров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> РФЯЦ – Всероссийский НИИ экспериментальной физики, г. Саров, <sup>2</sup>МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, физический факультет, филиал МГУ в г. Сарове

#### oefimova@otd13.vniief.ru

Криогенная мишень непрямого облучения необходима для проведения исследований в области лазерного термоядерного синтеза. К твердому слою топлива в мишени предъявляются высокие требования: шероховатость внутренней поверхности криослоя должна быть в пределах 1 мкм, отклонения от сферичности и концентричности менее 1 %. Для формирования однородного твердого слоя изотопов водорода в сферической оболочке необходимо обеспечить однородное тепловое окружение оболочки, источник тепловыделения в слое льда и монокристаллическую структуру вещества. В настоящей работе описаны результаты исследований, направленных на выполнение данных требований с акцентом на получение монокристаллической структуры топлива. Приведены результаты экспериментов в одной и той же сферической оболочке с формированием слоя дейтерия методом быстрого замораживания (поликристаллическая структура) и методом выращивания монокристалла. Показано влияние динамики кристаллизации дейтерия на качество получаемого слоя.

#### Введение

Для проведения исследований в области лазерного термоядерного синтеза необходимо создать криогенную мишень в виде сферической оболочки с намороженным на ее внутренней поверхности гладким и однородным по толщине слоем твердого водородного топлива. Оболочка в свою очередь помещена в центр бокса, который обеспечивает равномерное тепловое окружение оболочки на этапе формирования криослоя и конвертацию лазерного излучения в рентгеновское излучение на этапе проведения экспериментов по зажиганию. Аттестация криослоя и заведение лазерного излучения выполняется через отверстия в боксе-конверторе, которые герметично закрыты пленками. Изображение криогенной мишени непрямого облучения приведено на рис.1 [1, 2]. К конструкции этих мишеней предъявляются высокие требования к геометрии и размеру элементов, точности их изготовления и сборки, герметичности, качеству криогенного слоя и др. Эти требования направлены на снижение энергетических потерь для достижения максимальной температуры и плотности топлива в точке зажигания при вложенной лазерной энергии.



Рис. 1. Схематичное изображение криогенной мишени непрямого облучения (слева); макет криогенной мишени (справа)

К криогенному слою предъявляются высокие требования: отклонения от сферичности, концентричности не должна превышать 1 % [3], шероховатость внутренней поверхности криослоя должна быть в пределах 1 мкм для всех мод [4]. Для симметризации слоя используется метод радиальных температурных градиентов [5]. В упрощенном случае одномерной передачи тепла в радиальном направлении можно взять сконденсированный водородный слой с объемным источником тепла и теплоотводом на стенке сферической оболочки. Объемное тепло производится при бета-распаде ядер трития в случае слоев, содержащих тритий, и при сферически равномерной ИК-подсветке оболочки с топливным слоем. Поскольку только одна сторона слоя имеет теплоотвод, в установившемся состоянии в слое будет развиваться радиальный температурный градиент с максимальной температурой на поверхности «лед/пар» и уменьшающейся температурой по направлению к теплоотводу (например, стенка оболочки).

В исследованиях по формированию монокристаллического слоя дейтерия использовался метод ИК-выравнивания, энергия для объемного прогрева вещества осуществлялась за счет внешнего ИК-облу-чения криогенного слоя [4, 6]. Применение метода ИК-выравнивания выглядит следующим образом. Оболочка с криогенным слоем помещается в изотермическую камеру (в центр внутренней сферической полости бокса), ИК-излучение заводится в эту внутреннюю сферическую полость. При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Чтобы выравнивать слои инфракрасным излучением, длина волны должна быть выбрана для конкретного изотопа или смеси, для  $D_2$  пик поглощения соответствует 3,16 мкм. В результате толстая область слоя становится более нагретой, а тонкая – менее нагре-

той, в результате чего происходят перераспределение вещества и выравнивание слоя по толщине. Процесс выравнивания толщины имеет экспоненциальный характер, поскольку по мере выравнивания слоя градиент температуры на его поверхности снижается.

Если бы объёмный нагрев был единственным фактором, определяющим профиль слоя, вещество сформировалось бы в однородный сферический слой внутри изотермической сферической капсулы. Однако качество кристалла также влияет на окончательную форму слоя. Слои, выращенные методом быстрого охлаждения, обычно приводят к образованию шероховатого поликристаллического слоя льда [7]. Для снижения шероховатости льда необходимо исключить или хотя бы снизить количество кристаллографических дислокаций (внешние грани, границы зерен) внутри льда и трещин на внутренней поверхности льда, которые могут развиваться во время фазы роста кристалла [8].

В данной работе представлены результаты экспериментов по формированию как поликристаллического, так и монокристаллического слоя дейтерия в сферической оболочке при ИК-нагреве. Показано влияние динамики кристаллизации дейтерия и других факторов на качество получаемого слоя.

#### Методика проведения эксперимента

Эксперименты по формированию монокристаллического слоя дейтерия в сферической полистирольной оболочке проводились на стенде для исследования мишеней при низких температурах [9]. Стенд состоит из исследовательского криостата со сменяемым мишенным узлом, системы одновременной откачки газовых магистралей, систем напуска гелия и изотопов водорода, оптической системы визуального контроля, системы контроля температуры, ИК-лазера. Фото стенда представлено на рис. 2.



Рис. 2. Стенд для исследования мишеней при низких температурах (слева), мишенный узел (в центре) и схема заведения ИК-излучения в сферическую полость бокса (справа) [10]

На этапе отработки технологии формирования криогенного слоя изотопов водорода используется мишенная сборка, отличающаяся от криогенной мишени непрямого облучения, показанной на рис. 1. Бокс для проведения экспериментов по инфракрасному нагреву криогенного слоя изотопов водорода в сферической оболочке [10] представляет собой металлическую конструкцию со сферической, покрытой слоем золота, полостью внутри, в центре которой расположена сферическая оптически прозрачная оболочка диаметром ≈2мм, наполняемая D<sub>2</sub> через капилляр. В бокс заводится капилляр для напуска теплообменного газа гелия в сферическую полость. В корпусе бокса выполнены четыре окна для наблюдения за процессом образования слоя в оболочке, и дополнительные отверстия для заведения ИК-излучения в полость бокса. Для наблюдения за процессом эволюции слоя используется оптический теневой метод диагностики, который позволяет наблюдать образование зародыша кристалла, его рост, перенос жидкого водорода за счет образования новых границ раздела твердое тело-жидкость во время кристаллизации, а также образования и рост границ зерен.

Эксперименты по получению криогенного слоя изотопов водорода производятся в несколько этапов [11]:

- Установка мишенного узла в криостат;

- Откачка рабочего объема криостата и систем напуска газов (гелий, изотопы водорода) до 10<sup>-4</sup> мбар;

- Охлаждение экспериментальной сборки до 19 К;

- Напуск теплообменного газа гелия в полость бокса (до 10<sup>-2</sup> мбар);

- Напуск дейтерия в сферическую полистирольную оболочку, дозирование количества жидкости в оболочке до расчетного уровня;

- Понижение температуры для кристаллизации дейтерия;

- Формирование сферического слоя дейтерия с помощью ИК-нагрева.

Этапы формирования криогенного слоя изотопов водорода в сферической оболочке показаны на рис. 3.



Рис.3. Этапы формирования криогенного слоя изотопов водорода в оболочке

# Эксперименты по формированию сферического слоя дейтерия

Эксперименты по формированию слоя дейтерия проводились в одной и той же мишенной сборке с использованием различных режимов получения слоя.

Первый способ формирования слоя состоит в том, чтобы сначала заморозить  $D_2$  до анизотропного поликристаллического твердого вещества внутри капсулы, а затем симметризовать слой при объемном тепловыделении с помощью ИК-нагрева. Однако жесткость поверхности кристалла влияет на окончательную форму слоя [12]. Поверхность сглаживается до тех пор, пока тепловая энергия, связанная с перераспределением вещества, сравнима с поверхностной энергией формирования внутренней поверхности. Структура поверхности поликристаллической пленки является функцией скорости объемного нагрева и распределения размеров мелких кристаллов ориентаций, которые определяются начальным зарождением и ростом.

Слои, выращенные методом быстрого охлаждения, обычно приводят к образованию шероховатых поликристаллических поверхностей. На рис. 4 показана эволюция одного из таких слоев. Процесс начинается с контролируемого заполнения жидкостью оболочки диаметром 1,95 мм при температуре 18,8 К (датчик температуры расположен выше сборки с оболочкой, поэтому приведенные температуры будут несколько отличаться от истинных значений температур на оболочке). После дозирования количества жидкости в оболочке (рис. 4 верхний слева), температуру быстро снижают до 17 К, чтобы заморозить твердое вещество. В начале процесса наблюдаются множественные центры кристаллизации (рис. 4 верхний справа). Затем на случайно выращенное твердое вещество (рис. 4 нижний слева) воздействуют ИК-излучением и регистрируют перераспределение твердого вещества во времени. Получившийся слой показан на рис. 4 нижний справа, он имеет шероховатую поверхность с множественными кристаллографическими дислокациями (внешние грани, границы зерен), которые не сглаживаются со временем.



Рис. 4. Процесс формирования криогенного слоя дейтерия в оболочке методом быстрой кристаллизации и последующим нагревом ИК-излучением

Для улучшения качества внутренней поверхности слоя льда используется второй метод формирования слоя [12]. Это метод формирования слоя из единичной затравки с плавным понижением температуры при постоянном нагреве ИК-излучением, что должно привести к образованию монокристаллического сферического слоя, в котором будут отсутствовать дефекты, а шероховатость слоя будет составлять менее 1 мкм.

В настоящее время этот метод выполняется путем ручного ввода температуры в программу контроллера при наблюдении изменений в слое на мониторе. Для выращивания слоев более высокого качества использовалась следующая процедура: после напуска дейтерия в оболочку при T = 18,8 K и его ожижения температура сборки быстро понижалась до кристаллизации вещества (Т = 18,3 К) при включённом ИК-нагреве, а затем плавно повышалась с небольшим приращением (от 0,001 до 0,01 К/мин) для того, чтобы расплавить основную массу льда за исключением небольшого кристалла. Как только затравочный кристалл был получен (Т = 18,533 К), температуру снижали с небольшой скоростью от 0,001 до 0,005 К за 5-20 минут в зависимости от динамики роста кристалла. Когда процесс кристаллизации останавливался, температура снижалась дополнительно на 0,001 К до тех пор, пока процесс не возобновлялся. На рис. 5 показан сформированный затравочный кристалл на поверхности оболочки (слева) и на границе жидкости (справа) в двух различных экспериментах. На рис. 6 показана начальная стадия роста монокристалла дейтерия.



Рис. 5. Сформированный затравочный кристалл на поверхности оболочки (слева) и на границе жидкости (справа)



Рис. 6. Начальная стадия роста монокристалла дейтерия

На рис. 7 показаны результаты формирования криогенного слоя дейтерия в одной и той же оболочке методом быстрой кристаллизации (слева) и медленной кристаллизации с одновременным нагревом ИК-излучением с различной динамикой охлаждения слоя (60 мин – в центре, 210 мин – справа). Диагностика слоя осуществляется по «яркому кольцу», которое образуется на теневом изображении оболочки в результате полного внутреннего отражения группы лучей видимого излучения от внутренней поверхности криослоя со стороны льда [13]. Измеряя положение яркого кольца относительно внешней границы оболочки по теневому изображению, можно вычислить информацию о положении внутренней поверхности криослоя только в плоскости локализации изображения.

При выполнении требования по шероховатости льда <1 мкм «яркое кольцо» примет вид идеально гладкой линии без каких-либо дефектов на его границе. Анализируя результаты эксперимента, была выявлена зависимость скорости охлаждения при формировании льда на качество его поверхности. При одинаковых условиях начального формировании монокристалла дейтерия из затравки в одном эксперименте динамика снижения температуры была выше и общее время формирования составило 60 мин (рис. 7, в центре), в другом эксперименте скорость снижения была ниже и общее время формирования слоя составило 210 мин (рис. 7, справа).

Однако, на качество слоя также большое влияние оказывает размер затравочного кристалла, качество поверхности оболочки, поддержание температуры с точностью 1 мК в процессе формирования, стабильность ИК-излучения. Совокупность факторов, присутствующих в данной мишенной сборке не позволило получить слой с требуемыми значениями шероховатости. Поверхность оболочки в данной сборке имеет множество поверхностных дефектов, такие дефекты могут стать многочисленными центрами кристаллизации при формировании слоя, что однозначно приведет к поликристаллическому слою. Требования по шероховатости могут быть выполнены только в монокристаллическом слое изотопов водорода. Флуктуации температуры в эксперименте превышали допустимые значение 1 мК, это является критичным, поскольку формирование слоя выполняется при температуре, близкой к температуре тройной точки, где малейшие колебания вызывают фазовые переходы изотопов водорода.

Также в данной мишенной сборке не было выполнено требование по однородности температуры на поверхности оболочки. Из-за того, что темпе-

ратура капилляра ниже, чем температура поверхности оболочки, в образованном по изотерме слое присутствует неконцентричность слоя и оболочки (4 %) и такое положение слоя повторяется из эксперимента в эксперимент.



Рис. 7. Результаты формирования криогенного слоя дейтерия в оболочке методом быстрой кристаллизации (слева) и медленной кристаллизации с одновременным нагревом ИК-излучением с различной динамикой охлаждения слоя (60 мин – в центре, 210 мин – справа)

На рис. 8. показан слой, сформированный методом медленной кристаллизации с одновременным нагревом ИК-излучением в другой мишенной сборке. «Яркая линия», характеризующая слой, более однородная с небольшим количеством дефектов, в центральной области оболочки также не наблюдаются явные поверхностные дефекты, границы зерен и пр.



Рис. 8. Результаты эксперимента по формированию слоя дейтерия в сферической оболочке – теневое изображение оболочки с криогенным слоем (слева) и параметры слоя, полученные в процессе диагностики (справа)

Диагностика слоя по полученному изображению позволила определить показатели слоя: толщина 196 мкм, шероховатость 17 мкм, концентричность 1 %, сферичность 2 %. То есть, параметры слоя по концентричности и сферичности близки к требуемым [3], а шероховатость всё еще сильно превышает требуемые значения. Для формирования криогенного слоя изотопов водорода заданных параметров необходимо продолжать исследования по подбору оп-
тимальных температурных и временных параметров, анализу дефектов и неоднородностей в объеме льда, времени жизни слоя и другим факторам. Это является задачами для дальнейших исследований в области создания криогенных мишеней.

## Заключение

Создание криомишеней для ЛТС – многоуровневая задача с высокими требованиями к геометрии и размеру элементов, точности их изготовления и сборки, герметичности, качеству криогенного слоя и методам его аттестации. На данном этапе отрабатывается способ формирования слоя дейтерия при нагреве ИК-излучением. Анализ зарубежного опыта и проведенные исследования показали, что на качество получаемого криогенного слоя существенное влияние оказывает динамика кристаллизации и формирования слоя. Быстрая кристаллизация дейтерия в оболочке и последующий нагрев ИК-излучением приводит к образованию шероховатого поликристаллического слоя дейтерия. Для удовлетворения требований к качеству слоя необходимо вырастить монокристалл дейтерия с одновременным формированием его на внутренней поверхности сферической оболочки. В работе приведены результаты экспериментов по получению как поликристаллического, так и монокристаллического слоя льда в одной и той же сферической оболочке. Для формирования криогенного слоя изотопов водорода заданных параметров необходимо продолжать исследования по подбору оптимальных температурных и временных параметров, анализу дефектов и неоднородностей в объеме льда, времени жизни слоя и другим факторам.

# Список литературы

1. Изгородин В. М., Соломатина Е. Ю. и др. Криогенная мишень для ЛТС и проблемы её создания / Одиннадцатая Всероссийская школа для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов по лазерной физике и лазерным технологиям: Сборник докладов. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2018.

2. Гаранин С. Г., Гарнов С. В., Сергеев А. М., Хазанов Е. А. Мощные лазеры для физики высоких плотностей энергии. Вестник Российской академии наук, 2021. Т. 9, № 5.

3. Tianliang Yan. Compact, snapshot and triple-wavelength system for ICF target ice-layer refractive index and thickness measurement // Optics and Laser Technology. 2021. Vol. 134. P. 6.

4. Sangster T. C., Betti R., Craxton R. S., et al. Cryogenic DT and D2 targets for inertial confinement fusion // PHYSICS OF PLASMAS. 2007. Vol.14. P. 1.

5. Rogozhina M. A., Zarubina E. Yu. Formation of a Cryogenic Deuterium Uniform-Thickness Layer in a Spherical Shell as a Step in Making a Cryogenic

Target for Laser Fusion // Physics of Atomic Nuclei. 2022. Vol. 85, N 10. P. 1642–1645.

6. R. A. London, B. J. Kozioziemski, M. M. Marinak, and G. D. Kerbel // Fusion Sci. Technol. 2006. 49, 608.

7. B.J. Kozioziemski, R.L. McEachern, R.A. London, D.N. Bittner. Infrared heating of hydrogen layers in hohlraums/ UCRL-JC-145172, Lawrence Livermore National Laboratory. 2001.

8. Cryogenic Targets. Current Status and Future Development // LLE Review. 2009. Vol. 114.

9. Осетров Е. И., Изгородин В. М., Пепеляев А. П. и др. Эксперименты по выравниванию криогенного слоя изотопов водорода инфракрасным излучением в сферической полистирольной оболочке. // Молодежь в науке: Сборник докладов 17-й научно-технической конференции – Саров: М-75 ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2019. С. 546.

10. Рогожина М. А., Чугров И. А., Зарубина Е. Ю., Батуков С. Ю. Патент №2778245 «Бокс для проведения экспериментов по инфракрасному нагреву криогенного слоя изотопов водорода в сферической оболочке».

11. Izgorodin V. M., Solomatina E. Y., Pepelyaev A. P., Rogozhina M. A. and Osetrov E.I. The polystyrene microsphere filling with hydrogen isotopes through the fill tube with consequent freezing. Journal of Physics: Conference Series 747 (2016) / IOP Publishing.

12. Bittner D. N., Collins G. W., et.al. Forming uniform HD layers in shell using infrared radiation/ Fusion Technology, 35:2, 244–249.

13. Zarubina E. Yu., Rogozhina M. A. Shadowgraphic Characterization Method of a Cryogenic Hydrogen Isotope Layer in an Indirect-Drive Target for Inertial Confinement Fusion // Physics of Atomic Nuclei. 2022. Vol. 85, N 10. P. 1638–1641.

УДК 621.039.633

# Диагностика параметров криогенного слоя изотопов водорода в мишени непрямого облучения

Е. Ю. Зарубина<sup>1,2</sup>, М. А. Рогожина<sup>1</sup>, И. А. Чугров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>РФЯЦ-Всероссийский НИИ экспериментальной Физики, г. Саров <sup>2</sup>МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, физический факультет, филиал МГУ в г. Сарове

oefimova@otd13.vniief.ru

Приведены результаты разработки методов контроля слоя изотопов водорода в криогенной мишени непрямого облучения для лазерного термоядерного синтеза (ЛТС). Разработаны следующие программы: для получения твердого криогенного слоя заданной толщины - программа вычисления видимой высоты мениска жидкого топлива на оптической теневой картине при наполнении оболочки в процессе проведения экспериментов, программа для теневого контроля параметров твердого слоя изотопов водорода в плоскости локализации изображения, программы моделирования оптического теневого и рентгеновского изображений криомишени методом трассировки лучей для исследования влияния различных факторов на результаты диагностики параметров криогенного слоя изотопов водорода.

#### Введение

Криогенная мишень непрямого облучения необходима для осуществления и демонстрации зажигания при проведении экспериментов по ЛТС. При сжатии термоядерной мишени вблизи ее порога зажигания может быть достигнута энергия выхода термоядерной реакции синтеза, превышающая энергию, вложенную в лазерный импульс. В общем случае криогенная мишень представляет собой полую сферическую оболочку с расположенным на ее внутренней поверхности сферически симметричным твердым криогенным слоем DT-топлива. Непрямое облучение предполагает применение боксаконвертора для конверсии лазерного излучения в квазиравновесное рентгеновское излучение, которое затем облучает криогенную мишень.

Неотъемлемой частью создания криогенной мишени является разработка методов контроля параметров слоя изотопов водорода, поскольку топливо в оболочке перераспределяется до тех пор, пока внутренняя поверхность криослоя не выстроится по изотермической поверхности, которая подвержена влиянию множества факторов и является неустойчивой во времени. Существует три метода контроля: оптический теневой и оптический интерферометрический для контроля криослоя в оптически прозрачных оболочках (например, полистирол), а также рентгеновский метод с фазовым контрастом для контроля криослоя в оптически непрозрачных оболочках (например, высокоплотный углерод).

Моделирование оптических и рентгеновских изображений требуется для построения теоретических моделей прохождения видимого и рентгеновского излучения через мишень, которые позволяют найти связи между реальными параметрами поверхностей (положение поверхностей относительно внешней границы оболочки) и характеристическими особенностями (например, яркими и темными кольцами), видимыми на изображениях. С помощью теоретических моделей можно выявлять и исследовать различные факторы, влияющие на образование изображения и ошибки измерений (например, несоосность измерительной системы, смещение объекта исследования относительно фокальной плоскости системы, влияние расходимости и длины волны источника излучения и др.). Важной целью теоретического моделирования является также установление границ применимости методов измерения.

Актуальность темы исследования заключается в необходимости проведения диагностики слоя изотопов водорода в криогенной мишени в экспериментах по отработке технологии получения мишени и проведения диагностики перед постановкой мишени в лазерный эксперимент по зажиганию на установке мегаджоульного уровня энергии. Целью исследования является разработка методов и создание средств диагностики криогенного слоя изотопов водорода в мишени непрямого облучения.

## Требования к характеристикам криомишени

Для осуществления зажигания термоядерного топлива в лазерном эксперименте к параметрам криомишени предъявляются достаточно высокие требования: шероховатость внутренней поверхности криослоя должна быть в пределах 1 мкм для всех мод (от l = 1 до l = 1000, где l – номер моды, но на практике разрешение измерений обычно ограничивается модой l = 100) и не более 0?25 мкм для мод выше l = 10 [1]; отклонения от однородности, сферичности, концентричности слоев должны быть менее 1–2 % [2]; отклонения от однородности, сферичности, концентричности должны быть менее 1 %, среднеквадратичная шероховатость 0,1–1 мкм [3].

В работе [4] приведены требования к шероховатости поверхности DTслоя в криомишени на установке NIF в трех частях. Форма, выраженная в первых шести модах из Фурье-анализа поверхности, полученного из радиально-угловой зависимости, связана с тепловым окружением и контролируется нагревателями на хольрауме. Для высоких мод l = 7-128 должно выполняться условие шероховатости rms<0.83 мкм, это контролируется свойствами поверхности, бета-выравниванием, определяется начальным формированием слоя. Требования к локальным дефектам: а) площадь поперечного сечения канавки (плоская трещина на поверхности льда)  $A < 200 \text{ мкм}^2$ ; б) количество и длина дефектов (взвешенная сумма для линейных дефектов) должно быть: K < 0.7 мкм ( $K = \sqrt{\sum_{t} ((A_t)^2 * L_t)/V}$ , где  $A_i$  и  $L_i$  – площадь и длина *i*-го дефекта, V – объем топлива для нормировки).

В работе [5] описаны требования к пустотам, трещинам: во внешнем полукольце топливного слоя изменения столбцовой плотности из-за множества пустот, трещин, дефектов должны быть менее четырех объемных процентов типичного объема 0.3 мкм<sup>3</sup> на дефект.

# Оптический теневой метод наблюдения. Экспериментальный стенд

В настоящее время для отработки технологии создания криомишени используются только оптически прозрачные оболочки, поэтому в основном развивается направление оптической теневой диагностики криослоя. На стенде для исследования мишеней при низких температурах реализована возможность наблюдения криомишени с помощью двух взаимно ортогональных оптических схем. Конструкция мишени не предусматривает ее вращения для трехмерного восстановления внутренней поверхности криослоя, поэтому измерение параметров криослоя по яркому кольцу на теневых изображениях возможно только в двух ортогональных друг другу плоскостях при фокусировке на экваторах оболочки, также есть возможность наблюдения неоднородностей при фокусировке на поверхностях мишени.

На рис. 1 представлена оптическая система наблюдения по одной из осей [6]. В качестве источника излучения используется расходящийся светодиодный источник белого света с коллиматором 1 для получения квазипараллельного пучка. Излучение подсветки уменьшает толщину слоя вдоль оси наблюдения из-за поглощения части попадающего излучения в криослое, следствием чего является его перестроение в более холодные области мишени, поэтому длина волны сканирующего излучения должна быть близкой к 625 нм (определяется минимумом поглощения дейтерия). Для сбора пучка излучения, прошедшего через криомишень 2, используется объектив 3 с увеличением 2X или 3X и рабочим расстоянием 92.0 мм или 77.8 мм соответственно. Для захвата изображения используются CCD-камеры 4 с размером матрицы 4912х3684 пикселей. Оптический теневой метод наблюдения за криослоем заключается в следующем. Параллельный пучок видимого излучения падает на криомишень, затем, преломляясь и отражаясь на границах оболочки и криослоя, выходит из криомишени. Далее лучи, попадающие в апертуру наблюдения, попадают на камеру, образуя оптическое теневое изображение. Апертура наблюдения определяется апертурой объектива и угловыми апертурами окон криостата 5, окон криогенного экрана 6, окон бокса 7. Источник излучения, объектив и камера должны быть строго соосны, образуя оптическую ось наблюдения 8, на которой располагается криомишень. Плоскостью локализации изображения 9 может быть экватор криомишени (ее средняя плоскость) или ее поверхности.



Рис. 1. Оптическая система наблюдения: 1 – светодиодный источник белого света с коллиматором, 2 – криомишень, 3 – объектив, 4 – камера, 5 – окна криостата, 6 – окна криогенного экрана, 7 – окна экспериментального бокса, 8 – оптическая ось, 9 – плоскость локализации изображения

# Оптический теневой метод. Программа трассировки видимого излучения через криомишень

Проведено двумерное моделирование прохождения пучка видимого излучения через криогенную мишень методом трассировки лучей в приближении геометрической оптики, где переменными параметрами являются неконцентричность и несферичность поверхностей мишени, расходимость и наклон пучка относительно оптической оси наблюдения, смещение плоскости локализации изображения относительно экватора мишени, апертура наблюдения, показатели преломления слоев, число лучей и т. д. Разработана программа моделирования, необходимая для исследования влияния вышеперечисленных факторов на формирование теневого изображения криомишени и, соответственно, на вычисление параметров криогенного слоя, для нахождения связей положения характеристических особенностей на теневом изображении с параметрами реальных поверхностей мишени. В основе моделирования лежит нахождение пересечения лучей, заданных параметрическими уравнениями, с поверхностями криомишени с момента входа лучей в оболочку и до выхода из нее. Лучи, попавшие в апертуру наблюдения, образуют теневое изображение.

Определена характеристическая группа (первая группа) лучей с одним полным внутренним отражением (ПВО) от внутренней поверхности криослоя, ответственная за формирование яркого кольца на теневом изображении. Объектив фокусируется на экватор (среднюю плоскость) оболочки, поэтому, измеряя положение яркого кольца относительно внешней границы оболочки по теневому изображению, можно вычислить информацию о положении внутренней поверхности криослоя только в плоскости локализации изображения. Из решения обратной задачи отслеживания лучей от теневого изображения до ПВО от внутренней поверхности криослоя получена зависимость положения яркого кольца от положения внутренней поверхности криослоя.

На экспериментальном изображении также присутствует бледное кольцо, которое образовано группой лучей с частичным отражением от внутренней поверхности криослоя (вторая группа), но со стороны насыщенного пара. При этом эта группа лучей исследует ту же область, что и лучи первой группы, меньше подвержена влиянию капилляра благодаря другому пути лучей и может быть использована как характеристическая. Для данной группы лучей также решена обратная задача и получена зависимость положения бледного кольца от положения внутренней поверхности криослоя.

Определены еще несколько основных групп лучей, вносящий вклад в теневое изображение. Третья группа – центральная группа лучей, последовательно проходящая через все поверхности криомишени и образующая большое светлое пятно по центру криомишени. Четвертая группа – преломляющаяся на поверхностях оболочки и проходящая через криослой, не попадая на его внутреннюю поверхность – появляется при большой апертуре наблюдения. Пятая группа – группа лучей с двумя ПВО на внутренней поверхности криослоя – образует кольцо очень малой интенсивности и не заметна на теневом изображении. Шестая группа – с ПВО на внутренней поверхности оболочки - образует яркое кольцо на внешней поверхности оболочки и наблюдается в толстых оболочках.

На рис. 2 сверху представлен пример экспериментального оптического теневого изображения криомишени. Параметры оболочки из полистирола: диаметр 1952 мкм, толщина стенки 25 мкм. Параметры криогенного слоя дейтерия: средняя толщина 199 мкм, rms 12 мкм, внутренняя поверхность криослоя: отклонение от концентричности (мода 1): 1%, отклонение от сферичности (мода 2): 3%. Эти параметры (диаметр и толщина стенки оболочки, средняя толщина криослоя) использовались при трассировке пучка видимого излучения через криомишень в приближении, что криомишень центральносимметричная. Трассировка лучей через такую криомишень показана на рис. 2 по центру. Различные группы лучей с разными путями прохождения через криомишень обозначены разными цветами. На выходе из криомишени показаны только лучи, попадающие в апертуру наблюдения. По вычисленным координатам пересечения продолжений этих лучей с осью локализации изображения с учетом интенсивности лучей строится профиль интенсивности на оси локализации изображения, который в случае центрально-симметричной мишени разворачивается в теневое изображение, как показано на рис. 3.



Рис. 2. Прохождение пучка видимого излучения через криомишень с твердым топливом



#### Экспериментальное оптическое теневое изображение криомишени

Оболочка: диаметр 1952 мкм, толщина стенки 25 мкм.

Результаты диагностики параметров криослоя по ЯК: Криослой: средняя толщина 199 мкм, rms 12 мкм. Внутренняя поверхность криослоя: отклонение от концентричности (мода 1): 1 %, отклонение от сферичности (мода 2): 3 %.



Рис. 3. Сравнение экспериментального и теоретического оптических теневых изображений

# Программа для оптического теневого контроля количества напускаемых жидких изотопов водорода

Для получения твердого криогенного слоя заданной толщины необходимо контролировать количество напускаемых жидких изотопов водорода при наполнении оболочки. Проанализированы формы поверхности жидкостьгаз в сферической оболочке, представленные в работе [7], для разных степеней заполнения оболочки жидкими изотопами водорода. Получено, что форму поверхности в плоскости локализации изображения можно аппроксимировать эллипсом для вычисления объема жидкости, что подтверждается в работах [8,9]. Задача сводится к осесимметричной относительно вертикальной оси, проходящей через центр оболочки. Проведена оценка зависимостей полуосей и смещения центра эллипса относительно центра оболочки от объема жидкости и внутреннего объема оболочки.

Для решения задачи получения криослоя заданной толщины разработана программа вычисления видимой высоты мениска жидкого топлива при наполнении оболочки в процессе проведения экспериментов.

Как показано на рис. 4, в качестве входных данных в программе используются известные параметры: диаметр и толщина стенки оболочки (мкм) – измеряются перед постановкой в криогенный эксперимент, требуемая толщина криослоя после выравнивания (мкм), диаметр оболочки (пиксели) – измеряется при юстировке оптической схемы наблюдения перед проведением эксперимента. Также выбираются нужные изотопы водорода (D<sub>2</sub> или DT), которые отличаются свойствами [10].

По входным данным в программе вычисляются объем жидких изотопов водорода, параметры формы поверхности жидкости, высота мениска жидкости на оси локализации изображения. С помощью зависимости положения яркого кольца от положения внутренней поверхности криослоя на оси локализации изображения, полученной при решении обратной задачи, вычисляется видимая высота мениска жидкого топлива на вертикальной оси симметрии на теневом изображении.

Таким образом, выходной параметр программы – видимая на теневом изображении высота мениска жидкого топлива (пиксели), как показано на теневом изображении на рис. 4. При проведении эксперимента ведется трансляция процесса наполнения оболочки жидкими изотопами водорода в реальном времени, при достижении нужной видимой высоты мениска прекращается подача изотопов водорода.

Описанная программа проверена с помощью программы трассировки лучей через криомишень, описанной в предыдущем разделе. На рис. 5 представлен пример трассировки лучей через оболочку с жидким дейтерием. В программе трассировки заданы параметры оболочки (диаметр полистирольной оболочки 1540 мкм, толщина стенки оболочки 20 мкм) и формы поверхности жидкости (полуоси a =7 02 мкм, c = 681 мкм, смещение центра dy = 82 мкм) [7]. Результат программы – нормированные реальное положение мениска на оси локализации изображения (-0.777) и видимое, т.е. положение яркого кольца (интервал [-0.872, -0.869]). На рис. 5 видно, что видимое положение мениска жидкости отличается от реального положения.



Рис. 4. Программа для контроля количества напускаемых жидких изотопов водорода

В программе для контроля количества напускаемых жидких изотопов водорода заданы параметры оболочки (диаметр полимерной оболочки 1540 мкм, толщина стенки оболочки 20 мкм). Требуемая толщина криослоя (45 мкм) подобрана так, чтобы видимое положение мениска жидкого топлива, т.е. яркое кольцо, (-0.870) совпадало с положением яркого кольца на оси локализации изображения из программы трассировки ([-0.872, -0.869]). Т.е., известны параметры и внутренний объем оболочки, масса топлива, видимая высота мениска. В программе вычислены параметры поверхности жидкости (полуоси a=710 мкм и с = 692 мкм, смещение delta = 94 мкм) и реальное нормированное положение поверхности на оси локализации изображения (-0.777), которые близки к параметрам поверхности из программы трассировки. Таким образом, результаты двух независимых моделирований согласуются.



Рис. 5. Трассировка лучей через криомишень с жидким топливом

# Программа для оптического теневого контроля параметров твердого криослоя

Разработана программа для оптического теневого контроля параметров твердого криослоя. В программе необходимо задать диаметр и толщину стенки оболочки в мкм, необходимый угловой шаг в градусах, название изображения для обработки и название файла для записи результата.

Основные этапы программы: выделение границ на изображении, поиск внешней границы и центра оболочки, развертка изображения в полярные координаты, поиск пикселей границы на развертке, фильтрация выпадающих точек, вычисление радиуса оболочки на развертке. Далее выполняется идентификация внешнего и внутреннего края яркого кольца, аппроксимация координат яркого кольца. Для каждого значения яркого кольца находится значение толщины криослоя из зависимости, полученной при решении обратной задачи отслеживания лучей от теневого изображения до ПВО от внутренней поверхности криослоя. Затем выполняется выделение границ на исходном изображении по меньшему уровню интенсивности, развертка в полярные координаты и идентификация бледного кольца. Для каждого значения бледного кольца находится значение толщины криослоя из зависимости, полученной при решении обратной задачи для бледного кольца. Для проверки найденные координаты яркого и бледного колец, внутренней поверхности криослоя преобразуются обратно в декартовы и наносятся на исходное теневое изображение.

Далее для каждого измерения отдельно (по яркому и бледному кольцам) вычисляется среднее значение толщины криослоя, профиль, спектр мощности Фурье (нужен для моделирования процесса имплозии мишени в эксперименте по зажиганию), отклонения от концентричности и сферичности внутренней поверхности криослоя в плоскости локализации изображения. Все этапы выполняются автоматически. Вычисленная информация записывается в файл. Время диагностики определяется размером исходного изображения, для изображения размером около 1000×1000 пикселей – менее 1 минуты, 4912×3684 пикселей – около 3 минут.

На рис. 6 представлен результат вычисления параметров твердого криослоя по экспериментальному оптическому теневому изображению, представленному на рис. 2. Входные данные: диаметр оболочки 1952 мкм, толщина стенки оболочки 25 мкм, угловой шаг 0,5°. Выходные данные следующие. Измерения по яркому кольцу: средняя толщина криогенного слоя дейтерия составляет 199 мкм; параметры внутренней поверхности криослоя: среднеквадратичная шероховатость 12 мкм, отклонение от концентричности 1 %, отклонение от сферичности 3 %. Измерения по бледному кольцу: средняя толщина криогенного слоя дейтерия составляет 192 мкм; параметры внутренней поверхности криослоя: среднеквадратичная шероховатость 18 мкм, отклонение от концентричности 2 %, отклонение от сферичности 2 %. Для неоднородного слоя, как видно на рис. 6, присутствует разница между толщинами, вычисленными по яркому и бледному кольцу. Кроме этого, точность метода в отдельных случаях зависит от относительных толщин слоев и многих других факторов, которые упоминались при описании программы трассировки лучей. Исследование границ применимости оптического теневого метода, оценка неопределенностей и погрешностей – следующий этап работы.

Программа многократно проверена на смоделированных оптических теневых изображениях центрально-симметричных криомишеней с различными входными параметрами (диаметрами, толщинами слоев, апертурами наблюдения и т. д.). Результат диагностики смоделированных изображений показывает верно вычисленную по изображению толщину криослоя с точностью до микрона, близкий к нулю rms (связан с пикселизацией, интерполяцией пикселей при развертке изображения) и нулевые отклонения от концентричности и сферичности. Для примера на рис. 7 представлен результат обработки смоделированного изображения, представленного на рис. 3: средняя толщина криослоя 199 мкм, внутренняя поверхность криослоя: rms <1 мкм, отклонения от концентричности и сферичности 0 % для двух независимых измерений по яркому и бледному кольцам.



Рис. 6. Выходные данные программы для оптического теневого контроля параметров твердого криослоя

Это подтверждает адекватность теоретической модели построения оптического теневого изображения криомишени по ее параметрам, корректность решений обратных задач отслеживания лучей от яркого и бледного колец на теневых изображениях до попадания на внутреннюю поверхность криослоя (для получения зависимостей положения яркого и бледного колец от положения внутренней поверхности криослоя), а также адекватность программы автоматической диагностики параметров криослоя по теневым изображениям с помощью двух независимых измерений.



Рис. 7. Проверка программы диагностики на изображении центрально-симметричной криомишени с известными параметрами

При фокусировке объектива на экватор оболочки вычисляются параметры внутренней поверхности криослоя только в этой плоскости. Имеется возможность наблюдения по двум взаимно ортогональным осям, поэтому разработана программа трехмерного восстановления внутренней поверхности криослоя по двум первым модам с использованием результатов диагностики в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

# Рентгеновский метод с фазовым контрастом. Программа трассировки рентгеновского излучения через криомишень

Рентгеновский метод с фазовым контрастом основан на отклонении рентгеновских лучей на поверхностях криомишени. На внутренней поверхности льда лучи отклоняются, образуя на изображении область отсутствия сигнала – темное кольцо, которое является характеристическим для данного метода. Для образования такой картины источник рентгеновского излучения с размером фокусного пятна порядка микрон должен располагаться на минимально возможном расстоянии (около 7–10 см) к криомишени, на это расстояние накладывают ограничения размеры криостата, в котором располагается мишень. При этом рентгеновская камера для захвата изображения должна располагаться на расстоянии около 1 м от объекта.

Построена теоретическая модель прохождения параллельного пучка рентгеновского излучения через криогенную мишень. Разработана программа, в которой по заданным параметрам (диаметр и толщина стенки оболочки,

толщина твердого слоя изотопов водорода, расстояние от криомишени до детектора, материалы оболочки и топлива) моделируется рентгеновское изображение методом трассировки лучей. На рис. 8 представлено смоделированное рентгеновское изображение криомишени с входными параметрами, взятыми из работы [11]: диаметр бериллиевой оболочки 1077 мкм, толщина стенки оболочки 105 мкм, толщина криослоя DT-топлива 150 мкм, расстояние от криомишени до детектора 490 мм. Положение и ширина характеристических темных колец на смоделированном изображении согласуются с положением и шириной темных зон на расчетном профиле интенсивности, представленном в работе [11], подтверждая теоретическую модель.

На основе данной теоретической модели будут выявляться зависимости положения и размеров характеристических особенностей на изображении от положения поверхностей мишени, будет написана программа обработки рентгеновского изображения криомишени с автоматическим вычислением параметров криослоя.

# Исследование границ применимости методов

В работах, проводимых на различных лазерных установках, до сих пор активно развиваются все методы диагностики криослоя, исследуются границы применимости методов.



Рис. 8. Смоделированное рентгеновское изображение криомишени

В исследованиях на установке NIF, описанных в работах [12, 13], получено, что при фокусировке на экваторе оболочки локальные дефекты характеризовать нельзя, т.к. они приводят к искажению яркого кольца, и кольцо не может использоваться для определения объема дефектов. Оптический метод является полуколичественным методом для измерения глубины мелких канавок [14]. В исследованиях, проводимых на установке OMEGA, получено, что количественная диагностика льда при наличии кристаллических дефектов или изменяющейся толщины льда (например, около капилляра) некорректна [15]. В работе [16] показано, что положение льда коррелирует с положением яркого кольца только для идеальной сферической симметрии. Поэтому стандартный теневой метод, основанный на использовании зависимости между ярким кольцом и поверхностью льда при фокусировке на экваторе оболочки, может быть применен с приемлемой точностью только для усредненного положения двух ярких колец, полученных для одной плоскости наблюдения, при угле 180<sup>0</sup> между оптическими осями. При этом корректны будут только самые низкие моды: до шестой. Кроме того, дефект яркого кольца может напрямую коррелировать с дефектом внешней поверхности капсулы, что затрудняет диагностику криослоя.

Рентгеновская диагностика с фазовым контрастом также имеет много важных особенностей, на которые необходимо обратить внимание. В статье [4] сказано, что в эксперименте по зажиганию криомишени на NIF будет только рентгеновская диагностика по трем взаимно перпендикулярным осям, но такая диагностика не дает полную информацию о поверхности DT-слоя. С помошью трех осей может быть определено не более одной канавки, при этом для достоверного определения канавки должны быть минимум 200 мкм в средней плоскости, примерно 2000 мкм длиной, ориентированы под углом менее 45<sup>0</sup> к оси наблюдения. Но все же рентгеновский метод обеспечивает более количественные измерения шероховатости, чем оптический. В статье [17] описано влияние трещин на анализ: анализ шероховатости из-за трещин сложный, т.к. рентгеновские лучи могут сильно отклоняться. Простое наблюдение за изменением интенсивности недостаточно для характеризации шероховатости. Необходимо улучшить метод: он должен включать изменение контраста для вычисления шероховатости, но в настоящее время отношение сигнала к шуму недостаточно для решения этой проблемы. Измеренная шероховатость яркого кольца включает в себя мощность реальной шероховатости DT-поверхности и модовую мощность (которая определяется шумом, создающим уровень собственных шумов в измеренном спектре мощности, и систематическими недостатками измерительной системы), поэтому важно определять отношение сигнала к шуму. В работе [14] показано, что рентгеновский метод дает возможность наблюдать только канавки, которые появляются возле края мишени, и можно количественно характеризовать только площадь поперечного сечения канавки, если она пересекает сегмент возле края мишени, при этом существующая рентгеновская диагностика будет пропускать много канавок. Кроме того, существующие методы реконструкции поверхности используют модели шероховатых поверхностей в виде полиномов Лежандра, но реальные поверхности с трещинами и другими дефектами не могут быть точно охарактеризованы простой непрерывной последовательностью, поэтому необходимо разрабатывать новые методы реконструкции [18].

Таким образом, максимально полную диагностику параметров криослоя обеспечивает комбинация трех методов: теневой метод подходит для характеризации начального механизма образования кристалла и его ориентации (если это единичный кристалл), формирования и развития границ кристаллов, перемещения жидких изотопов водорода в процессе выравнивания; рентгеновский метод – для вычисления шероховатости низких и высоких мод; интерферометрический метод – для детального наблюдения локальных дефектов, изучения морфологии поверхности пар–лед [4]. Но интерферометрический сигнал позволяет выполнять измерения на очень маленькой области поверхности слоя (диаметр порядка 100 мкм для мишени диаметром около 2 мм) [19]. Для оценки объема канавки используются глубина и ширина из рентгеновского изображения и длина из оптического изображения, это вероятностный подход.

# Заключение

Проведено двумерное моделирование прохождения пучка видимого излучения через криогенную мишень методом трассировки лучей, где переменными параметрами являются неконцентричность и несферичность поверхностей мишени, расходимость и наклон пучка относительно оптической оси наблюдения, смещение плоскости локализации изображения относительно экватора мишени, апертура наблюдения, показатели преломления слоев, число лучей и т.д. Далее предстоит исследование влияния вышеперечисленных факторов на формирование теневого изображения криомишени и, соответственно, на вычисление параметров криогенного слоя.

Для получения твердого криогенного слоя требуемой толщины разработана программа вычисления видимой высоты мениска жидкого топлива при наполнении оболочки в процессе проведения экспериментов.

Разработана программа для теневого контроля параметров твердого криослоя, в которой при известном диаметре и толщине оболочки по теневому изображению автоматически вычисляются и записываются в файл следующие параметры криослоя: профиль, шероховатость, спектр мощности Фурье, отклонения от концентричности и сферичности внутренней поверхности криослоя, средняя толщина криослоя.

Проведено двумерное моделирование прохождения параллельного пучка рентгеновских лучей через сферически симметричную криогенную мишень, где переменными параметрами являются внешний диаметр мишени, толщины и материалы слоев, расстояние от криомишени до детектора. Результатом работы программы является смоделированное рентгеновское теневое изображение и нанесенные на него реальные границы криомишени. На основе данной теоретической модели будут выявляться зависимости положения и размеров характеристических особенностей на изображении от положения поверхностей мишени, будет написана программа обработки рентгеновского изображения криомишени с автоматическим вычислением параметров криослоя.

Планируется исследование границ применимости оптического и рентгеновского методов, исследование возможностей измерения локальных неоднородностей с помощью обоих методов, оценка погрешностей. Проведены патентные исследования по данной теме, поданы две заявки на изобретения.

#### Список литературы

1. Sangster T. C., Betti R., Craxton R. S., et.al. Cryogenic DT and D2 targets for inertial confinement fusion // PHYSICS OF PLASMAS 14, 058101, 2007.

2. Tianliang Yan, et al. Compact, snapshot and triple-wavelength system for ICF target ice-layer refractive index and thickness measurement // Optics and Laser Technology 134 (2021) 106595.

3. Koresheva E. R., Nikitenko A. I., Aleksandrova I. V. Possible approaches to fast quality control of IFE targets // Nuclear Fusion, September 2006. C. 891.

4. Kozioziemski B. J., Mapoles E. R., Sater J. D., et al. Deuterium-Tritium Fuel Layer Formation for the National Ignition Facility // Fusion Science and Technology, 59:1, 14-25, 2011.

5. Haan S. W., et al. Point design targets, specifications, and requirements for the 2010 ignition campaign on the National Ignition Facility // PHYSICS OF PLASMAS 18, 051001 (2011).

6. Зарубина Е. Ю., Соломатина Е. Ю. и др. Диагностика криослоя изотопов водорода в сферической оболочке по теневым изображениям. // Применение лазерных технологий для решения задач по физике высоких плотностей энергии. Труды международной конференции «ХХ Харитоновские тематические научные чтения»: сборник докладов. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2019. – 531 с., ил. С. 114.

7. Веселова Е. А., Дерюгин Ю. Н., Изгородин В. М. Соломатина Е. Ю. Методика расчета формирования криогенного слоя D-T смеси в сферическом контейнере // Супервычисления и математическое моделирование: Труды XVII международного семинара. Саров, 2019.

8. Harding D. R., Wittman M. D. & Edgell D. H. Considerations and Requirements for Providing Cryogenic Targets for Direct-Drive Inertial Fusion Implosions at the National Ignition Facility // Fusion Science and Technology, 63:2, 95-105, 2013.

9. Wittman M. D., Bredesen D. Modeling for Direct Drive Fusion Implosions: Cryogenic Target Filling at Arbitrary Viewing Angles and Yield Prediction // Simon Narang, Sutherland High School, Pittsford, New York, November 2019.

10. Souers P. C. Hydrogen properties for fusion energy. 1986.

11. Bernard Kozioziemski. Determining correct location of interfaces in x-ray images // UCRL-TR-207165, October 12, 2004. C. 4.

12. Koch J. A. et al. Validating DT Ice-Surface Roughness Diagnostics for NIF Inertial Confinement Fusion // ICF Semiannual Report, October 1999—March 2000, Vol.1.

13. Koch J. A. Numerical Raytrace Verification of Optical Diagnostics of Ice Surface Roughness for Inertial Confinement Fusion Experiments //Fusion Science and Technology. 2003. Vol. 43. p.55.

14. Koch J. A., Kozioziemski B. J., Salmonson J., et al. Optical and X-ray Characterization of Groove Profiles in DT Ice Layers. Target Fabrication Conference. 2008.

15. Harding D. R., Wittman M. D., Redden N. P., et al. Comparison of Shadowgraphy and X-Ray Phase Contrast Methods for Characterizing a DT Ice Layer in an Inertial Confinement Fusion Target // Fusion Science and Technology. 2020. Vol. 00. 16. Three-Dimensional Characterization of Spherical Cryogenic Targets Using Ray-Trace Analysis of Multiple Shadowgraph Views // LLE Review. Vol. 109. p. 46.

17. Kozioziemski B. J. Solid deuterium-tritium surface roughness in a beryllium inertial confinement fusion shell // UCRL-JRNL-220790, Journal of Applied Physics. 2006.

18. Kozioziemski B. J., Koch J. A., Barty A., et al. Quantitative characterization of inertial confinement fusion capsules using phase contrast enhanced x-ray imaging // UCRL-JRNL-205025, Journal of Applied Physics. 2004.

19. F. Gillot, A. Choux, L. Jeannot, G. Pascal., et al. Characterization of the DT layer of ICF targets by optical techniques. CEA, Centre de Valduc, Département de Recherche sur les Matériaux Nucléaires, Service Microcibles, 21120 Is Sur Tille, France.

УДК 66.096.3

# Массообменные характеристики изотопного обмена водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа с перфторированными сульфокатионитными мембранами

# И. Л. Растунова, А. Ю. Чеботов, И. А. Вораксо, А. В. Орехов, А. С. Попов

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

#### gorn200@yandex.ru

В статье представлены результаты исследования проницаемости по воде различных перфторированных сульфокатионитных мембран типа Nafion. Показано, что наибольшей проницаемостью обладает наиболее тонкая мембрана Nafion 212 (50,8 мкм). Использование в контактных устройствах мембранного типа (КУМТ) более проницаемой мембраны приводит к улучшению массообменных характеристик процесса изотопного обмена между водородом и водой. В статье также представлены результаты определения массообменных характеристик изотопного обмена водорода с водой в четырёх контактных устройствах мембранного типа с трубчатыми мембранами различных конструкций, Показана высокая эффективность устройств с одной мембраной при гораздо меньших по сравнению с классическим КУМТ массогабаритных параметрах.

# Введение

Впервые химический изотопный обмен (ХИО) водорода с водой (3) привлёк внимание в 40-х годах ХХ века благодаря высокому значению коэффициента разделения и низкой коррозионной активности рабочих веществ [1].

Реакция химического изотопного обмена водорода с водой проходит в две стадии: каталитический изотопный обмен (КИО) между молекулярным водородом и парами воды на активных центрах катализатора (1) и фазовый изотопный обмен (ФИО) между жидкой водой и её парами (2).

$$\begin{split} &H_2O_{(n)} + HX_{(r)} \leftrightarrow HXO_{(n)} + H_{2(r)}, \quad (KUO) \ \#(1) \\ &HXO_{(n)} + H_2O_{(\aleph)} \leftrightarrow H_2O_{(n)} + HXO_{(\aleph)}, \ (\Phi UO) \ \#(2) \\ &H_2O_{(\aleph)} + HX_{(r)} \leftrightarrow HXO_{(\aleph)} + H_{2(r)}, \quad (XUO) \ \#(3) \end{split}$$

где Х – тяжёлый изотоп водорода.

Недостаток системы заключается в необходимости использования катализатора для осуществления одной из стадий обмена [1]. В классических колоннах не представляется возможным использование гетерогенных гидрофильных катализаторов, так как молекулы водорода, вследствие крайне малой растворимости в воде не смогут проникнуть на активные центры катализатора. Отметим, что эффективных гомогенных катализаторов для этого данной системы не было найдено. Также из-за наличия в разделительных колоннах гидрофобных зёрен катализатора возникают нарушения в гидродинамике процесса, что снижает пропускную способность насадочных контактных устройств, и не позволяет достигать линейной скорости парогазового потока более 0,3 м/с [1, 2].

В РХТУ им. Д. И. Менделеева было разработано контактное устройство мембранного типа (КУМТ) [2], схема которого приведена на рис. 1. Отличительная особенность такого устройства заключается в отсутствии непосредственного контакта жидкой воды и газообразного водорода, что позволяет использовать не только гидрофобные, но и гидрофильные гетерогенные катализаторы. Конструктивно это решается с помощью мембраны, проницаемой для воды и не проницаемой для газообразного водорода.



Рис. 1. Принципиальная схема КУМТ

Благодаря отсутствию контакта воды с зерном катализатора КУМТ обладает на порядок большей пропускной способностью по сравнению с традиционными вертикальными колоннами с послойной или смешанной загрузкой гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки. Также следует отметить, что в КУМТ реакции КИО и ХИО идут параллельно по всей длине контактного устройства, а не по очереди, как в насадочных колоннах [3, 4].

# Конструкции КУМТ

В мембранных контактных устройствах реакция фазового изотопного обмена идёт на поверхности мембраны, следовательно для эффективного осуществления реакции ФИО (2) эта поверхность должна быть как можно больше. Одним из способов развития поверхности мембран является использование трубчатых мембран вместо плоских и создание КУМТ в виде половолоконных модулей.

В данной работе рассмотрены 5 различных конструкций КУМТ: 1 с плоской мембраной и 4 с трубчатыми. Принципиальные схемы устройств представлены на рис. 2, а их характеристики в табл. 1.



Рис. 2. Принципиальные схемы расположения мембран в КУМТ: 1 – КУМТ с плоской мембраной; 2 – КУМТ-ТМ; 3 – КУМТ-Х-PLUS; 4 – КУМТ-Х; 5 – КУМТ-Х-МІNІ

Классический КУМТ с плоской мембраной (рис. 2.1) представляет собой титановый фланец, между прокладками которого зажимается плоская мембрана, а с одной стороны от мембраны расположен катализатор. Во всех контактных устройствах с трубчатыми мембранами поток жидкой воды подаётся внутрь мембранной трубки, а в межтрубном пространстве располагается катализатор. КУМТ-ТМ (рис. 2.2) представляет собой стеклянный корпус, в который помещён пучок из 10 мембран. В КУМТ-Х-PLUS (рис. 2.3) одна трубчатая мембрана намотана вокруг внутренней стенки корпуса по спирали, расстояние между внешней и внутренней трубкой немного больше диаметра мембраны, что вынуждает часть парогазового потока также двигаться по спирали. В КУМТ-Х (рис. 2.4) используется одна мембрана, свёрнутая в спираль, причём катализатор находится со всех сторон от мембраны. В КУМТ-Х-МІNI (рис. 2.5) мембрана свёрнута в спираль и прижата к стенке корпуса, катализатор расположен только внутри спирали.

#### Таблица 1

	Контактное устройство						
Характеристика	КУМТ [3]	КУМТ-ТМ	КУМТ-Х- PLUS	КУМТ-Х [3]	КУМТ-Х- MINI		
Мембрана	MΦ-4CK / Nafion 212	ТФ-4СК	ТФ-4СК	ТФ-4СК	ТФ-4СК		
Тип мембраны	Плоская	Трубчатая	Трубчатая	Трубчатая	Трубчатая		
Количество мем- бран, шт	1	10	1	1	1		
Толщина мембра- ны, мкм	250 / 50,8	150	150	150	150		
Внешний диаметр мембраны, мм	-	1,8	1,8	1,8	1,8		
Длина одной мембраны, см	6,5	20	200	200	109		
Геометрическая площадь рабочей поверхности мембран, S <sub>м</sub> , см <sup>2</sup>	42,25	113	113	113	61		
Объём катализа- тора, V <sub>cat</sub> , см <sup>3</sup>	10	9	16,5	8	1,4		
Удельный объём катализатора, $V_{cat}/S_{m}$ , $cm^{3}/cm^{2}$	0,237	0,0953	0,146	0,071	0,023		
Внутренний объ- ём контактного устройства, см <sup>3</sup>	20	10,6	38,9	16,1	5,8		
Площадь свобод- ного сечения па- рогазового про- странства, S <sub>св</sub> , см <sup>2</sup>	2,43	0,109	0,94	0,22	0,14		
Масса устрой- ства, г	1250	83	219	46	28		

# Характеристики контактных устройств мембранного типа

# Мембраны в КУМТ

В КУМТ используются перфторированные сульфокатионитные мембраны типа Nafion, представляющие собой разветвлённую гидрофобную фторуглеродную цепочку с привитыми на боковых цепях сульфогруппами, структурная формула представлена на рисунке 3 [5]. В данной работе представлено исследование проницаемости 4 мембран: двух оригинальных американской фирмы DuPont и двух отечественных, производства фирмы ОАО «Пластполимер». Характеристики мембран представлены в табл. 2.

$$[(CF_2CF_2)_n - CF_2CF_-]_x | \\ (OCF_2CF)_m OCF_2CF_2SO_3H | \\ | \\ CF_3$$

Рис. 3. Структурная формула мембраны Nafion [5]

#### Таблица 2

Мембрана	Производитель	Тип	Толщина, мкм
МФ-4СК	ОАО «Пластполимер»	Плоская	250
Nafion 212	E.I. du Pont de Nemours and Company	Плоская	50,8
Nafion 117	E.I. du Pont de Nemours and Company	Плоская	183
ТФ-4СК	ОАО «Пластполимер»	Трубчатая	150

Характеристики перфторированных сульфокатионитных мембран

За счёт наличия гидрофильных сульфогрупп при контакте мембраны с водой происходит её набухание вследствие образования водородных связей -SO<sub>3</sub>H---H<sub>2</sub>O. Согласно теории Гирке [6], сорбированная вода образует в теле мембраны кластеры и протонпроводящие каналы, пронизывающие тело мембраны и изменяющие геометрию расположения молекул.

Преимущество перфторированных сульфокатионных мембран перед аналогичными композитными углеводородными полимерными мембранами в процессе изотопного обмена в КУМТ заключается в том, мембраны типа Nafion обладают лучшими прочностными характеристиками [7]. Следует отметить, что при наличии активного катализатора (k>5-10 с<sup>-1</sup> [1]) эффективность массообмена в КУМТ определяется свойствами мембраны, а также конструкцией устройства, определяющей гидродинамику потоков [3, 4, 8].

## Исследование проницаемости мембран

Исследование проницаемости мембран проводились на установке, принципиальная схема которой показана на рис. 4.



Рис. 4. Принципиальная схема установки изучения проницаемости мембран К – контактное устройство мембранного типа; Е1, Е2 – ёмкости; Т – термостат; ТО1, ТО2 – теплообменники; П – пробоотборник; НМ – мембранный насос; НП – перистальтический насос

Главным элементом установки является контактное устройство мембранного типа (К), снабженное термостатирующей рубашкой. В левую половину КУМТ с помощью мембранного насоса (НМ) подаётся поток воды (L1) с природным изотопным составом. Через правую половину устройства перистальтический насос (НП) перекачивает воду с изотопной меткой дейтерия. Потоки L1 и L2 перед поступлением в КУМТ подогреваются в теплообменниках ТО1 и ТО2, соответственно.

Расчёт проницаемости проводили по алгоритму, предложенному в работе [9]. В этой же работе было показано, что перенос воды через мембрану в отсутствии электрического тока осуществляется молекулярной диффузии через каналы мембраны.

Для определения экспериментальной константы скорости изотопного обмена (k,  $c^{-1}$ ) использовали уравнение кинетики реакции первого порядка

 $-\ln(1-F) = k \cdot \tau, #(4)$ 

где F – степень обмена; **т**- время контакта, с.

$$F = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} = \frac{x_1}{x_2}, \#(5)$$

где  $x_0$  – концентрация дейтерия в потоке L1 на входе в КУМТ ( $x_0$ =0,015 ат. %);  $x_1$  – концентрация дейтерия на выходе из КУМТ в потоке L1, ат. %;  $x_2$ -концентрация дейтерия в потоке L2, ат. %.

Проницаемость мембраны (моль/см<sup>2</sup> с):

$$W_{H_2O} = \frac{k \cdot V_{R^q}}{S}, \#(6)$$

где  $V_{sy}$  – количество воды контура L1 в рабочей камере ячейки, моль; S – площадь поверхности мембраны, м<sup>2</sup>

Результаты исследования проницаемости представлены в табл. 3. Как можно заметить, наибольшей проницаемостью обладает наиболее тонкая мембрана Nafion 212, малые значения проницаемости для трубчатой мембраны, вероятно, связаны с иной технологией её производства, по сравнению с плоскими.

Таблица 3

Значения проницаемости мембран в исходной H+-форме в диапазоне температур 298-343 К

Манбрана	Tur	Толщина,	Проницаемость, $w \cdot 10^2$ , моль/м <sup>2</sup> · c					
меморана	ТИП	МКМ	298K	313K	333K	343K		
МФ-4СК	Плоская	250	2,7±0,4	4,4±0,4	7,1±0,4	9,1±0,3		
Nafion 212	Плоская	50,8	17,3±0,4	21,7±1,3	27,9±4,2	38,4±1,1		
Nafion 117	Плоская	183	5,2±0,1	8,6±0,5	12,3±0,4	13,2±0,8		
ТФ-4СК	Трубчатая	150	1,9±0,1	2,7±0,2	4,0±0,1	4,8±0,2		

# Методика модификации-регенерации мембран

Благодаря наличию сульфогрупп, мембраны Nafion представляют из себя ионообменник: подвижный водород может обмениваться с ионами металлов, присутствующими в растворах, таким образом, мембраны Nafion очень чувствительны к примесям ионов металлов в воде. Это накладывает дополнительные требования к предварительной очистке воды и конструкционным материалам КУМТ. Следовательно, важно оценить проницаемость мембраны, модифицированной («отравленной») ионами металлов, в процессе эксплуатации, а также возможность её последующей регенерации.

Для модификации был выбран ион Fe<sup>3+</sup> [10]. Модификация производилась путём вымачивания мембраны в H<sup>+</sup>-форме в течение 24 часов в растворе хлорида железа (III). Концентрация раствора была выбрана таким образом, чтобы содержание ионов железа было много больше, чем количество -SO<sub>3</sub>H групп в мембране. Для регенерации (перевода в H<sup>+</sup>-форму), мембрану кипятили в 10 % растворе азотной кислоты, затем промывали дистиллированной водой, после чего кипятили в деионизированной воде.

# Влияние циклов модификация-регенерация на проницаемость мембран

Исследования, проведённые в работе [10] показывают, что проницаемость мембраны повышается после каждого цикла модификация – регенерация, достигая своего предельного значения. Подобное явление обусловлено изменением геометрических размеров мембраны (увеличением площади мембраны и уменьшением толщины) после регенерации, что в свою очередь, объясняется необратимым разрушением первоначальной структуры мембраны, вследствие разрыва упорядоченных водородных связей [10].

Для всех представленных в данной работе мембран были проведены по два цикла модификация-регенерация. Влияние состояние мембран на их проницаемость представлено на рис. 5.



Рис. 5. Влияние цикла модификация-регенерация на проницаемость мембран при T = 313 К

После первой модификации проницаемость всех мембран снижается почти вдвое, однако, после регенерации проницаемость становится выше исходной. Повторение цикла приводит к увеличению проницаемости значительно выше исходной. Как можно видеть, проницаемость мембран после двух циклов «модификация-регенерация» возросла сильнее всего у Nafion 212 –  $в \sim 3$  раза, а наименее выражен рост проницаемости у ТФ-4СК –  $в \sim 1,2$  раза. Такие результаты, возможно, объясняются различием структуры плоской и трубчатой мембраны, связанной с отличием в технологии их производства [11].

Следует отметить, что дальнейшее повторение цикла может привести к разрушению структурной целостности мембраны и потере свойства газонепроницаемости, как было с мембраной Nafion 212 в одном из экспериментов.

Учитывая, что перенос воды через мембрану является важной составной частью химического изотопного обмена в системе вода – водород, цикл «модификация-регенерация», в условиях, когда эффективность химобмена определяется фазовой составляющей, должен существенно повысить значение коэффициента массопередачи [8, 11].

# Исследование массообмена в КУМТ

Эксперименты по исследованию массообмена в системе вода-водород в КУМТ проводились на установке, принципиальная схема которой показана на рис. 6. Центральным элементом является ячейка КУМТ, включающая в себя жидкостное и парогазовое пространство, разделённые мембраной. В парогазовом пространстве помещён платиновый гидрофобный катализатор РХТУ-3СМ(Рt/СДВБ) [12].



Рис. 6. Принципиальная схема установки для определения массообменных характеристик ХИО в КУМТ ЭБ – электролизный блок; Н – насытитель; К1-К3 – холодильникиконденсаторы; Γ – пламенная горелка; Е1, Е2 - ёмкости; П1 – подогреватель

В жидкостное пространство из ёмкости 1 мембранным насосом подаётся вода природного изотопного состава. В парогазовое пространство подавался меченый изотопной меткой электролитический водород [13], прошедший через насытитель, орошаемый выходящей из КУМТ водой. После прохождения ячейки поток водорода отделялся от паров воды в конденсаторе К2 и, после осушения, сжигался в пламенной горелке для удобства анализа. Все потоки перед попаданием в ячейку КУМТ подогревались в теплообменниках до температуры эксперимента, а сама камера с ячейкой термостатировалась с помощью ленточного углеродного нагревателя. Пробы воды для анализа отбирались после, насытителя после прохождения ячейки  $(x_k)$ , из ёмкости E1  $(x_0)$ , а также воды, образовавшейся в горелке из водорода, выходящего из КУМТ  $(y_k)$  и выходящего из электролизёра  $(y_0)$ .

# Обработка экспериментальных данных

Расчёт массобменных характеристик проводились по следующим уравнениям.

Мольное отношение потоков рассчитывали по формуле:

$$\lambda = \frac{x_k - x_0}{y_0 - y_k}.\tag{7}$$

Число теоретических ступеней разделения (ЧТСР):

$$N = \frac{\ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right)}{\ln\left(\frac{a}{2}\right)},\tag{8}$$

где  $\alpha$  – коэффициент разделения водорода с водой в системе протий-тритий или протий-дейтерий [1, 2];  $a_1, a_2$  – меньшая и большая движущая сила процесса изотопного обмена на разных концах КУМТ, соответственно (см. рис. 7).



Рис. 7. Диаграмма Мак Кэба – Тиле 1 – равновесная линия, 2 – рабочая линия

Число единиц переноса (ЧЕП):

$$N_{\mathbf{y}} = N \cdot \frac{\alpha}{\alpha - \lambda} \ln \frac{\alpha}{\lambda}.$$
 (9)

Коэффициент массопередачи (Коу):

$$K_{oy} = \frac{G_{n-r} \cdot N_y}{S_M},\tag{10}$$

где  $G_{n-r}$  – поток паро-водородной смеси при условиях эксперимента, м<sup>3</sup>/с;  $S_M$  – рабочая площадь мембраны в КУМТ.

# Влияние мембраны на массообменные характеристики процесса вода-водород в КУМТ

Результаты экспериментов по исследованию массообмена в КУМТ с различными плоскими мембранами представлены в таблице 4.

Таблица 4

Сравнение массообменных характеристик в КУМТ с различными мембранами

T = 333 K, P = 0,1 MΠa, $\lambda$ = 1							
G <sub>H2</sub> ,	MΦ-4CK [7]				Nafion-212		
нл/ч	ЧТСР	ЧЕП	Коу·10 <sup>3</sup> , м/с	ЧТСР	ЧЕП	Коу·10 <sup>3</sup> , м/с	
40	0,45	0,75	3,08±0,11	0,60	1,12	4,24±0,36	
80	0,31	0,52	4,27±0,12	0,47	1,06	8,51±0,29	
	T = 343 K, P = 0,1 MΠa, $\lambda$ = 1						
G <sub>H2</sub> ,	МФ-4СК [7]			Nafion-212			
нл/ч	ЧТСР	ЧЕП	Коу·10 <sup>3</sup> , м/с	ЧТСР	ЧЕП	Коу·10 <sup>3</sup> , м/с	
40	0,5	0,81	4,20±0,09	0,60	1,10	4,99±0,25	
80	0,34	0,56	5,81±0,27	0,52	1,00	9,08±0,54	

Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что использование более тонких мембран (в общем случае более проницаемых), позволяет значительно увеличить массообменные характеристики.

Помимо сравнений двух мембран, были проведены более подробные исследования массообмена в системе вода-водород в КУМТ при использовании мембраны Nafion 212, результаты представлены в табл. 5.

### Таблица 5

Т, К	G <sub>H2</sub> , нл/ч	L <sub>H2O</sub> , мл/ч	ЧТСР	ЧЕП	К <sub>оу</sub> *10 <sup>3</sup> , м/с	
	20	16,07	0,77	1,67	2,79±0,18	
222	40	32,14	0,44	0,81	2,70±0,16	
525	60	48,21	0,39	0,65	3,27±0,16	
	80	64,28	0,36	0,66	4,38±0,26	
	40	32,14	0,60	1,12	4,24±0,36	
333	60	48,21	0,51	0,94	5,31±0,32	
	80	64,28	0,47	1,06	8,01±0,29	
	100	80,37	0,44	0,90	8,51±0,24	

Результаты экспериментов по определению массообменных характеристик XИО в системе вода-водород в КУМТ с мембраной Nafion 212 в диапазоне температур 32–353 К, потоков 20–100 нл/ч,  $\lambda = 1$ ,  $x_0 = 0.015$  ат %, P = 0.1 МПа

Т, К	G <sub>H2</sub> , нл/ч	L <sub>H2O</sub> , мл/ч	ЧТСР	ЧЕП	К <sub>оу</sub> *10 <sup>3</sup> , м/с
343	20	16,07	0,83	1,92	4,36±0,11
	40	32,14	0,60	1,10	4,99±0,25
	60	48,21	0,58	1,04	7,05±0,49
	80	64,28	0,52	1,00	9,08±0,54
	40	32,14	0,75	1,57	9,60±0,61
353	60	48,21	0,65	1,27	11,67±0,70
	80	64,28	0,61	1,28	15,70±0,47

Окончание табл. 5

По полученным данным для определения значения наблюдаемой энергии активации процесса изотопного обмена была построена температурная зависимость коэффициента массопередачи в аррениусовских координатах. Значение наблюдаемой энергии активации составило  $E_A = 38,0\pm2,5$  кДж/моль, что хорошо согласуется с полученными ранее данными [3, 4]. Такое значение  $E_A$  свидетельствует о том, что лимитирующая стадия процесса массопередачи ХИО между водородом и водой относится к переходной области.

В таблице 6 приведены массообменные характеристики изотопного обмена в системе вода-водород в КУМТ с трубчатыми мембранами с различной компоновкой. Сопоставляя данные, можно отметить, что для всех представленных мембранных контактных устройств с увеличением потока водорода снижается число теоретических ступеней разделения, а следовательно, и число единиц переноса, при этом коэффициент массопередачи возрастает.

#### Таблица 6

Сравнение массообменных характеристик в КУМТ с трубчатыми мембранами при T = 333 K, P = 0,1 МПа,  $\lambda$  =1

Схема	Длина мембран, м	G <sub>H2</sub> , нл∕ч	ЧТСР	ЧЕП	Коу·10 <sup>3</sup> , м/с
	1.(7	40	0,67	1,62	2,87±0,16
K y IVI I - I IVI	1,07	80	0,44	1,02	3,62±0,14
КУМТ-Х- PLUS	2	40	0,73	1,60	2,37±0,15
		80	0,42	1,11	3,28±0,27
КУМТ-Х	C	40	0,71	1,67	2,47±0,16
	2	80	0,61	1,46	4,47±0,35
КУМТ-Х- MINI	1.00	40	0,38	0,96	2,22±0,11
	1,09	80	0,19	0,49	2,65±0,10

Среди исследованных образцов наиболее удачной является конструкция КУМТ-Х, поскольку обладает лучшими параметрами массопереноса. Значения массообменных характеристик процесса изотопного обмена между водородом и водой в КУМТ с трубчатыми мембранами в целом сопоставимы со значениями, полученными для классического КУМТ с плоской мембраной Nafion 212 (см. табл. 4). Однако, следует отметить, что контактные устройства с трубчатыми мембранами обладают на порядок меньшими массогабаритными характеристиками, а также прочностные характеристики мембраны ТФ-4СК значительно лучше, чем для Nafion 212.

## Выводы

1. Из исследованных мембран наибольшей проницаемостью обладает наиболее тонкая мембрана Nafion 212 (50,8 мкм). Трубчатая мембрана обладает наименьшей проницаемостью, что, вероятно, объясняется другим способом её производства.

2. Проведение циклов модификация – регенерация позволяет увеличить проницаемость мембран по воде до 3 раз. Использование данного цикла на трубчатых мембранах менее эффективно.

3. Использование в КУМТ более проницаемой мембраны позволяет значительно улучшить массообменные характеристики ХИО в КУМТ.

4. Процесс ХИО в КУМТ с трубчатыми мембранами обладает сопоставимыми массообменными характеристиками с классическим КУМТ несмотря на меньшую проницаемость мембран, однако, массогабаритные параметры устройств с трубчатыми мембранами на порядок меньше.

5. Исследованы различные конфигурации КУМТ с трубчатыми мембранами. Наилучшей конфигурацией является КУМТ-Х.

6. Полученные данные могут быть использованы для проектирования КУМТ большей производительности и разделяющей способности.

#### Благодарности

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д. И. Менделеева «Приоритет 2030».

## Список литературы

1. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Райтман А. А., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А., Хорошилов А. В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. // М.: ИздАТ, 2003. 376 с.

2. Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Катальников С. Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. // М.: Энергоатомиздат, 1987. 456 с. 3. Растунова И. Л., Чеботов А. Ю., Вораксо И. А. Новые контактные устройства мембранного типа для детритизации низкоактивных водных тритийсодержащих отходов // Химическая промышленность сегодня. 2022. № 3. С.22-27. DOI: 10.53884/27132854 2022 3 22.

4. Rastunova I. L., Chebotov A. U., Vorakso I. A., Rozenkevich M. B. Mechanism of isotope exchange of hydrogen with water in membrane contact devices // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1696. Issue 1. Art. 012042. DOI: 10.1088/1742-6596/1696/1/012042.

5. Yuiciro Tabuchi, Rei Ito, Shohji Tsushima, Shuichiro Hirai. Analysis of in situ water transport in Nafion by confocal micro-Raman spectroscopy // Journal of power sources. 2011. Vol. 196. P. 652–658.

6. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion Transport and Clustering in Nafion Perfluorinated Membranes // Journal of Membrane Science. 1983. V. 13. P. 307–326.

7. Растунова И. Л. Изотопный обмен между водой и водородом в контактных устройствах мембранного типа: дис. ... канд. техн. наук. М., 2001. 163 с.

8. Мельникова А. В., Орехов А. В., Вораксо И. А., Чеботов А. Ю., Растунова И. Л. Исследование влияния толщины мембраны на массообменные характеристики контактных устройств мембранного типа // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. XXXVI. № 9 (258). С. 80–82.

9. Rozenkevich M. B., Rastunova I. L., Ivanchuk O. M., Prokunin S. V. Rate of water transport through MF-4SK sulfocationic membrane. // Russian Journal of Physical Chemistry. 2003. Vol. 77, № 6. P. 1000–1003.

10. Розенкевич М.Б., Растунова И. Л., Прокунин С. В. Влияние циклов "модификация-регенерация" и заряд модифицирующего иона на водопроницаемость сульфокатионитной мембраны МФ-4СК // Журнал физической химии. 2006. Том 80, № 8. с. 1499–1503.

11. Новрузова Д. Д., Мельникова А. В., Вораксо И. А., Чеботов А. Ю., Растунова И.Л. Исследование проницаемости мембран типа «Nafion» в зависимости от толщины и состояния // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. XXXV. № 9 (244). С. 124–126.

12. Сахаровский Ю. А., Никитин Д. М., Магомедбеков Э. П., Пак Ю. С., Асновский В. Н., Баранов С. В., Глазков С. П., Суслов А. П. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой. Пат. РФ. № 2307708. Опубл. 10.10.2007. Бюлл. № 28.

13. Чеботов А. Ю., Соломатина К. Б., Ратсунова И. Л. Влияние направления реакции изотопного обмена водорода с водой на эффективность массообмена в мембранных контактных устройствах // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Том 28, № 9. С. 9–12.

14. Прокунин С. В. Детритизация воды методом химического изотопного обмена водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа: дис.... канд. техн. наук. М., 2010. С. 125. УДК 621.762

# Разработка технологии регенерации палладия из порошковых систем

# О. Б. Масленникова, И. Е. Капанадзе, Е. В. Фадеева, М. Л. Якунькова, О. А. Анищенко

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Для эффективного использования палладия в процессе проведения исследований во ВНИИЭФ была разработана и используется технология получения порошка палладия с заданными характеристиками, а также способ выделения палладия из порошковых систем. Данный способ основан на уже известном методе восстановления палладия муравьиной кислотой из азотно-аммиачного комплекса. Суммарное содержание примесей в получаемом по данному способу палладии не превышает 0,3 %. Ожидаемым результатом использования предложенного способа является существенное снижение затрат на разработку изделий, в состав которых входит порошок палладия.

# Введение

Металлы платиновой группы, и палладий в частности, находят всё большее применение в различных областях техники. Палладий обладает достаточной коррозионной стойкостью, являясь при этом наиболее реакционно способным среди металлов платиновой группы. Палладий является уникальным металлом по характеру взаимодействия его с водородом, он обладает более высоким химическим сродством к водороду, чем к кислороду, значение теплоты образования гидрида палладия является одним из самых низких среди гидридов металлов [1], что позволяет использовать его в области водородной энергетики.

При создании порошковых систем одним из важных критериев является однородность фракционного состава компонентов этих смесей. Промышленно выпускаемый порошок палладия имеет достаточно широкий диапазон по фракционному составу и не контролируется по величине удельной площади поверхности. Согласно ГОСТ 31291-2018 порошок палладия марки ПдАП-1 должен иметь размер частиц не более 1,6 мм [2], порошок палладия марки ППд-2, изготовленный по СТО 00195200-040-2008, имеет размер частиц до 180 мкм [3]. Значения величины удельной площади поверхности порошков палладия производителями не нормируются, а измеренные значения для по-

рошков палладия различных партий промышленного производства составляют от 0,05 до 0,2 м<sup>2</sup>/г.

Для создания порошковых систем с необходимыми свойствами во ВНИИЭФ ранее была разработана технология получения порошка палладия с заданными размером частиц и величиной удельной площади поверхности. Эта технология основана на восстановлении палладия из азотнокислого аммиачного комплекса муравьиной кислотой [4, 5]. Подбор условий процесса восстановления палладия (концентрации маточного раствора, значения *pH*, температуры, скорости и способа введения реагентов) позволил получить порошок палладия с размером частиц от 20 до 40 мкм и удельной площадью поверхности от 0,4 до 0,7 м<sup>2</sup>/г.

В процессе исследований порошковые системы подвергаются различным испытаниям, в том числе и высокотемпературному воздействию. После проведения испытания данные порошковые системы теряют свои первоначальные свойства, и подлежат утилизации. Палладий – драгоценный металл, и его извлечение из отходов и аффинаж является сложным процессом, регламентируемым Министерством финансов России.

Палладий относится к элементам, содержание которых в земной коре невелико (средняя его концентрация в земной коре  $1 \cdot 10^{-6}$  % по массе). Одновременно с каждым днем растет потребность в этом драгоценном металле. Об этом свидетельствует рост цен на палладий на мировой бирже: за последние 5 лет его цена выросла более чем в 3 раза.

На основании выше изложенного целью проведения данной работы является разработка способа регенерации палладия из порошковых систем, утративших свои свойства, и как следствие ускорение процесса оборота палладия при проведении разработок изделий, содержащих палладий.

## Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись порошковые системы на основе палладия, утратившие свои первоначальные свойства (далее по тексту ОПС – отходы порошковых систем): образцы в виде прессовок, после высокотемпературного воздействия, и других испытаний. Массовая доля палладия в образцах для исследований составляла до 60 %, остальными компонентами порошковых систем являлись некоторые неметаллы и металлы –4 периода периодической системы.

Для регенерации палладия из ОПС использовали метод растворения палладия в азотной кислоте (65-68-процентной) с дальнейшим восстановлением палладия из водного раствора нитрата тетрааммиаката палладия(II) (далее по тексту – нитратно-аммиачного комплекса) муравьиной кислотой:

$$\begin{aligned} \mathbf{Pd} &+ 4HNO_3 \rightarrow Pd(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O \\ Pd(NO_3)_2 &+ 4NH_4OH \rightarrow [Pd(NH_3)_4](NO_3)_2 + 4H_2O \\ [Pd(NH_3)_4](NO_3)_2 &+ HCOOH + H_2O \rightarrow \mathbf{Pd}\downarrow + 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + 2NH_4NO_3 \end{aligned}$$


Принципиальная схема процесса представлена на рисунке 1.

Рис. 1. Принципиальная схема процесса регенерации палладия из ОПС

I стадия – растворение палладия из ОПС. Растворение образцов проводится в азотной кислоте с массовой концентрацией от 65 до 68 % при нагревании до температуры около 70°С, добавление концентрированной соляной кислоты при этом минимально (не более 0,02 мл на 100 мл азотной кислоты) и необходимо для активации процесса растворения. Соотношение фаз T(Pd):Ж составляло 1:6, время растворения от 2 до 3 часов. На данной стадии процесса мы получаем раствор нитрата палладия тёмно-красного цвета с концентрацией палладия около 30–35 г/дм<sup>3</sup> с осадком из нерастворимых соединений остальных компонентов ОПС.

II стадия – нейтрализация раствора и перевод нитрата палладия в нитратно-аммиачный комплекс. Для этого в охлаждённый продукт І<sup>ой</sup> стадии добавляется раствор аммиака с концентрацией 25 %. Нейтрализация проводится до значений рН в интервале от 6,5 до 7,5. Концентрация палладия в растворе нитратно-аммиачного комплекса составляет около 15–18 г/дм<sup>3</sup>.

III стадия – формирование осадка. На второй стадии в процессе нейтрализации наряду с образованием нитратно-аммиачного комплекса палладия происходит образование студенистых осадков других компонентов ОПС, которые трудно отделяются даже вакуумным фильтрованием. Поэтому на данной стадии процесса проводится полное замораживание раствора с осадком при температуре минус 40 °C с последующим оттаиванием. Время замораживания составляет от 4 до 6 часов в зависимости от количества материала.

IV стадия – фильтрование и промывание осадка. Фильтрование и промывание осадков проводится под вакуумом с использованием мембранного химического насоса, обеспечивающего остаточное давление 80 мбар, с использованием воронок Бюхнера и бумажных фильтров «синяя лента». V стадия – осаждение палладия. Фильтрат, содержащий ионы  $[Pd(NH_3)_4]^{+2}$ , имеет характерный лимонно-жёлтый цвет. Процесс осаждения палладия проводится 85-процентным раствором муравьиной кислоты при перемешивании раствора со скоростью 1250 об./мин и температуре 60 °C и 70 °C. Общее количество восстановителя составляет 1 см<sup>3</sup> на 1 г палладия. Восстановитель вводится двумя равными порциями: первая при температуре 60 °C, вторая – после достижения раствором температуры 70 °C. Общее время процесса восстановления составляет не более 1 часа.

VI стадия – фильтрование и промывание порошка палладия. Фильтрование осаждённого порошка палладия проводится с вакуумированием, аналогично IV стадии процесса. Порошок промывается большим количеством дистиллированной воды и просушивается в вакуумном сушильном шкафу при температуре 110 °C в течение не менее 6 часов. Извлечение сухого палладия из сушильного шкафа проводится после его полного охлаждение до комнатной температуры.

Основными характеристиками качества процесса регенерации палладия являются:

- химическая чистота получаемого продукта - порошка палладия;

- степень извлечения палладия из ОПС.

Для контроля чистоты получаемого порошка палладия использовали следующие методы исследований:

– анализ металлических примесей (*Ag, Al, Au, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Mg, Mn, Ni, Pb, Pt, Rh, Ru, Sb, Si, Sn, Ti, Zn*) проводили методом атомноэмиссионного спектрального анализа (АЭСА) с возбуждением проб в аргоновой индукционной высокочастотной плазме на приборе *Activa M*;

 – анализ содержания углерода проводили методом ИК-спектрометрии после сожжения пробы палладия в токе кислорода на анализаторе *ELTRA CS*-2000;

– анализ газообразующих примесей O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> проводили на анализаторе ELTRA ONH-2000: содержание кислорода определяли методом ИК-спектрометрии, содержание азота и водорода – с помощью детектора по теплопроводности после плавления образцов в высокочастотной индукционной печи.

Для оценки остаточного содержания палладия в отделённом осадке использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с лазерным возбуждением проб на анализаторе элементного состава *LEA-S*500 и метод рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-7 для исследования структуры соединений палладия в осадках.

#### Результаты и их обсуждение

Результаты анализа химической чистоты получаемого порошка палла-

<u>дия.</u>

Основным критерием качества извлечения палладия из порошковых систем является его химическая чистота. В табл. 1 представлены результаты определения примесей, металлических и газообразующих, в порошках палладия нескольких партий, полученных из материала после регенерации

-	
÷	
=	
1	
5	
2	
E	

Результаты определения примесей в образцах порошка палладия

	Партия 5	<0,001	$0,0027\pm0,0007$	0,0014	0,005	<0,001	<0,001	$0,0064\pm 0,0026$	<0,001	<0,002	0,0012±0,0001	<0,002	$0,0042\pm0,0018$	<0,008	<0,002	<0,002	<0,001	<0,001	$0,004^{2}$	<0,002	$0,005\pm0,002$	0,0006	0,0023	$0,0127\pm0,0013^3$	$0,076\pm 0,003$	$0,057\pm0,002$	$0,0030\pm0,0001$	0,180	Source of Source
, %	Партия 4	<0,001	$0,0014\pm0,0004$	0,0011 <sup>2</sup>	$0,0039^{2}$	<0,001	<0,001	<0,001	$0,0021\pm0,0003$	<0,002	$0,0014\pm0,0002$	<0,002	<0,004	<0,008	$0,0081\pm0,0011$	<0,002	<0,001	<0,001	<0,006	<0,002	<0,005	<0,0002	0,0042	$0,0158\pm0,0014^3$	$0,061\pm 0,002$	$0,040\pm 0,001$	$0,0023\pm0,0001$	0,137	2 Maaaaaaa
их партиях материала	Партия 3	<0,001	$0,0020\pm0,0005$	0,0020	$0,0118\pm0,0030$	<0,001	<0,001	<0,001	0,0016 <sup>2</sup>	<0,002	$0,0028\pm0,0003$	<0,002	$0,0046\pm 0,0020$	<0,008	<0,002	<0,002	<0,001	<0,001	$0,004^{2}$	<0,002	<0,005	0,0008	0,0040	$0,0457\pm0,0012^3$					
я элемента в различнь	Партия 2	<0,001	$0,0014\pm0,0004$	$0,0021^{2}$	$0,0026^{2}$	<0,001	<0,001	$0,0055\pm0,0022$	$0,0012^{2}$	<0,002	<0,0008	<0,0002	$0,0040\pm0,0017$	<0,008	<0,002	<0,002	<0,001	<0,001	$0,0060\pm 0,0014$	<0,002	<0,005	<0,0002		$0,013\pm0,002^3$	$0,085\pm0,003$	$0,064\pm 0,002$	$0,0052\pm0,0002$	0,190	
Массовая дол	Партия I	<0,001	$0,0011\pm0,0003$	<0,001	<0,002	<0,001	<0,001	<0,001	$0,0027\pm0,0004$	<0,002	$0,0016\pm0,0002$	<0,0002	<0,004	<0,008	<0,002	<0,002	<0,001	<0,001	<0,006	<0,002	<0,005	<0,0002		$0,016\pm0,000^{3}$	0,129±0,005	$0,107\pm0,003$	0,0090±0,0003	0,266	
	СТО 00195200-040-2008 партия 544637	0,0024	0,001	0,0007	0,001	0,0005	0,0004	0,0009	0,001	0,005	0,0005	0,0002	0,0004	0,0005	0,0019	0,0015	0,002	0,001	0,001	0,0002	0,0003		,	6	$0,0299\pm0,0120$	$0,0085\pm0,0003$	0,0005±0,00002	е содержание примесей, %	
	Элемент	Ag	AI	hμ	Ca	Co	ċ	Cu	Fe	Ir I	Mg	Mn	Ni	Pb	Pt	Rh	Ru	Sb	Si	Sn	Zn	Ti	В	С	o'	$N^{l}$	H'	Суммарное	F

Разработка технологии регенерации...

обнаружения. Для указанных содержаний – Указано среднеквадратическое отклонение

m

ниже диапазона определения в соответствии с методикой измерения, но выше предела обнаружения.

приведено ориентировочное значение без приписанной погрешности определения;

результата анализа.

по выше изложенному способу, а также палладия промышленного производства (исходного).

Результаты проведённых исследований показывают незначительное увеличение содержания отдельных металлических примесей, кремния и газообразующих примесей (кислорода, азота и водорода) в материалах, полученных по разработанному способу регенерации, по сравнению с промышленным образцом порошка палладия.

Причины повышения значений могут быть следующие. Увеличение содержания Mg, Si и Ca может быть связано с тем, что растворение и осаждение палладия проводится в агрессивной среде в стеклянных сосудах при повышенных температурах, и соединения данных элементов, являющихся компонентами стекла, могут незначительно загрязнять получаемый порошок палладия. Увеличение содержания *Fe*, *Cu*, *Al* и *Ni* может быть связано с попаданием этих элементов в отработанные порошковые системы из металлических частей экспериментальных установок.

Увеличение содержания газообразующих примесей связано с методом получения порошка палладия. Известно, что адсорбированная влага на поверхности платиновых металлов, и палладия в частности, способствует поглощению значительного количества газов [6].

При осаждении палладия из водных растворов на поверхности частиц остаются адсорбированные газы, но, как видно из данных табл. 1, в незначительном количестве. Количество газообразующих примесей можно уменьшить при дополнительной термической обработке порошка палладия в вакууме. Проведённые исследования по уменьшению количества газообразующих примесей показали, что при нагреве порошка палладия до температуры 950 °C в динамическом вакууме с последующим охлаждением до комнатной температуры без доступа воздуха можно снизить содержание кислорода, азота и водорода в порошке палладия до значений, характерных для порошка промышленного производства. В подтверждение данного факта был проведён отжиг при температуре 950 °C двух партия порошка палладия после регенерации и измерены массовые доли кислорода, азота и водорода в них методом высокотемпературной экстракции. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

	Массовая доля, %								
11	CTO	Парт	гия 1	Партия 2					
Наименование компонента	00195200- 2008	до отжига	после отжига при 950 °C	до отжига	После отжига при 950 °C				
Кислород	0,0299	0,129	0,026	0,085	0,029				
Азот	0,0085	0,107	0,0005	0,064	0,0004				
Водород	0,0005	0,0090	0,0002	0,0052	0,0002				

# Результаты анализа газообразующих примесей на анализаторе *ELTRA ONH*-2000

<u>Результаты оценки полноты извлечения палладия из порошковых систем</u>

Ещё одним критерием качества разработанного способа регенерации палладия является степень извлечения палладия из ОПС.

На начальном этапе работ по регенерации в процессе отсутствовала III стадия – стадия формирования осадка при замораживании. Полученный на П<sup>ой</sup> стадии раствор с осадком разделяли с помощью центрифугирования, а затем фильтровали с вакуумом. Однако структура осадков была такова, что значительное количество палладия оставалось в отходах. Степень извлечения палладия по массе составляла не более 75–86 %.

Введение в процесс стадии формирования структуры осадка (патент РФ №2760748 [7]) позволило значительно повысить степень извлечения палладия. Суть процессов, происходящих на данной стадии, в том, что гидратные оболочки молекул трудно фильтруемых осадков, содержащих гидроксиды металлов, при замораживании разрушаются, и после оттаивания осадок приобретает зернистую структуру. С введением в процесс регенерации Ш<sup>ей</sup> стадии степень извлечения палладия стала составлять не менее 97,5 %. Расчёт степени извлечения палладия из ОПС проводили гравиметрическим методом: зная долю палладия в ОПС рассчитывали ожидаемую массу регенерированного палладия и сравнивали её с массой палладия, фактически извлечённой из ОПС. Данные по нескольким партия представлены в табл. 3.

Таблица 3

Степ	ень извлечен	ия палладия (	без стадии	Степень извлечения палладия					
	«Формир	ование осадка	a»	со стадией «Формирование осадка»					
	Масса па	лладия, г	0707011		Масса па	0707011			
Пар- тия	расчётная (ожидае- мая)	фактиче- ская	извлече- ния, %	Пар- тия	расчётная (ожидае- мая)	фактиче- ская	извлече- ния, %		
P4	46,60	35,06	75,2	P41	60,7	59,9	98,7		
P8	61,43	47,78	77,8	P42	66,8	65,9	98,6		
P14	62,67	47,66	76,0	P45	114,4	111,7	97,6		
P32	54,4	46,9	86,2	R1	314,1	310,0	98,7		
P22	55,55	45,30	81,5	R2	103,0	102,7	1,0		

Расчёт степени извлечения палладия без стадии «Формирование осадка» и с добавлением этой стадии

Изменение состава отходов подтверждается результатами спектрального анализа на лазерном анализаторе *LEA-S*500. Так, проведение оценки содержания палладия в отходах до и после введения стадии с замораживанием, показало, что после введения стадии формирования осадка посредством замораживания раствора с осадком с последующим оттаиванием, содержание палладия в отходах уменьшилось в 5–6 раз.

#### Выводы

В результате проведённой работы:

- разработан способ регенерации палладия из ОПС;

 – массовая доля примесей в получаемых порошках палладия составляет не более 0,3 %;

степень извлечения палладия при регенерации из порошковых систем составляет не менее 97,5 %;

 применение разработанного способа позволило сократить расходы на закупку палладия для проведения разработок систем более чем в 2,5 раза.

#### Список литературы

1. R.Wiswall. Hydrogen in Metals II. Application -oriented properties. Topics in Applied Physics, 1979, vol.29, pp.212 and 229. Springer-Verlag, Berlin -Heidelberg-New York.

2. Межгосударственный стандарт. Палладий аффинированный. Технические условия. ГОСТ 31291-2018.

3. Порошки из драгоценных металлов. Стандарт организации. СТО 00195200-040-2008

4. Пат. 2418081 Российская Федерация, C22B11, C22B3/44 Способ получения палладия, растворимого в азотной кислоте / Мулагалеев Р.Ф.; патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН (ИХХТ СО РАН).

5. D.P. Baldwin, D.S. Zamzow, R.D. Vigil, J.T. Pikturna. Scale-Up of Palladium Powder Production Process for use in the Tritium Facility at Westinghouse [Repot IS-5149] // Ames Laboratory-USDOE, Iowa State University, 2001.

6. Korsch D.-"Z. angew. Phys.", 1969, V. 28, №2, S. 43.

7. Пат. 2760748 Российская Федерация, C22B11/00, C22B 7/00, C22B 5/00. Способ выделения палладия из порошковой системы, содержащей палладий, другие металлы и их соединения / Масленникова О.Б., Капанадзе И.Е; патентообладатель Государственная корпорация по атомной энергии "Росатом", федеральное государственное унитарное предприятие «Российский федеральный ядерный центр - Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики» (ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»).

#### References

1. R.Wiswall. Hydrogen in Metals II. Application -oriented properties. Topics in Applied Physics, 1979, vol.29, pp.212 and 229. Springer-Verlag, Berlin -Heidelberg-New York.

2. Intergovernmental standard. Affined palladium. Technical specifications. GOST 31291-2018.

3. Powders from precious metals. Organization standard. STO 00195200-040-2008

4. Patent 2418081 Russian Federation, C22B11, C22B3/44 Technology for producing palladium dissolved in nitric acid / Mulagaleev R. F.; Patent holder RAS Institute of chemistry and chemical technology of the Siberian department of RAS.

5. Baldwin D. P., Zamzow D. S., Vigil R. D., Pikturna J. T. Scale-Up of Palladium Powder Production Process for use in the Tritium Facility at Westinghouse [Repot IS-5149] // Ames Laboratory-USDOE, Iowa State University, 2001.

6. Korsch D.-"Z. angew. Phys.", 1969, V. 28, № 2, S. 43.

7. Patent 2760748 Russian Federation, C22B11/00, C22B 7/00, C22B 5/00. Technology for separating palladium from powder system, containing palladium, other metals and their compounds/ Maslennikova O. B., Kapanadze I. E; Patent holder State corporation of nuclear energy «Rosatom», Federal state unitary enterprise «Russian federal nuclear center – All-Russian research institute of experimental physics» (FSUE «RFNC-VNIIEF»).

#### Авторский указатель

#### A

Аккузин С. А. 284 Александров О. Е. 360 Алексеев И. А. 61 Алимов В. Н. 165 Ананьев С. С. 43, 209 Анищенко О. А. 411 Апарин-Урсулика Д. С. 27

#### Б

Балашова Н. Н. 239 Белова Ю. С. 239 Буряк Е. В. 352 Буснюк А. О. 165

#### B

Васянина Т. В. 61 Вербецкий В. Н. 328 Военнов А. В. 337 Вораксо И. А. 397

#### Г

Голубева А. В. 182, 250

#### Д

Демидов Д. Н. 209

#### Е

Ерискин А. А. 197 Еронин А. А. 318

#### Ж

Жмуровский А.В. 352

## 3

Заика Ю. В. 86, 102 Зарубина Е. Ю. 369, 379 Золотова Н. С. 239

#### И

Иванов Б. В. 43

## К

Казаков А. Н. 318 Капанадзе И. Е. 411 Ким А. В. 284 Киселев С. С. 360 Коллегов С. Ф. 8 Колокольцев В. Н. 197 Костикова Е. К. 102 Кузенов С. Р. 165 Куликауска В. С. 197 Курганская А. А. 328

#### Л

Лившиц А. И. 165 Литовченко И. Ю. 284 Лушников С. А. 328

#### M

Масленникова О. Б. 411 Мельников С. А. 8 Мусяев Р. К. 142, 352

#### Η

Никулин В. Я. 197

#### 0

Орехов А. В. 397 Осипова В. В. 284

#### Π

Передистов Е. Ю. 165 Персианова А. П. 209 Пивень В. В. 126 Полехина Н. А. 284 Попов А. С. 397

#### Р

Растунова И. Л. 397 Ремпель А. А. 126 Ржеуцкий А. А. 8 Рогожина М. А. 369, 379 Родченкова Н. И. 86 Розенкевич М. Б. 182 Романов И. А. 318 Рыжухина А. В. 352

### С

Санин В. В. Сидоров Н. И. 126 Силин П. В. 197 Сипатов И. С. 126 Солнцева Е. Б. 8, 239 Спиридонова К. В. 284

### Т

Тарасов А. А. 239 Терёшина И. С. 328 Трифонов С. А. **27** 

#### У

Уборский В. В. 61

## Φ

Фадеева Е. В. 411 Федорченко О. А. 61

## X

Хапов А.С. 337

#### Ч

Чеботов А. Ю. 397 Чеканов С. В. 337 Ченцов В. П. 126 Чернышев Б. Д. 8 Чугров И. А. 369, 379

#### Ш

Шишкова Т. А. 182

#### Ю

Юнин В. С. 27

#### Я

Якунькова М. Л. 411

## Содержание

## Предисловие

## Общеобразовательные лекции

Мельников С. А., Чернышев Б. Д., Санин В. В., Ржеуцкий А. А., Коллегов С. Ф., Солнцева Е. Б. Редкие и редкоземельные металлы в технологическом развитии современных отраслей экономики	8
<i>Трифонов С. А., Апарин-Урсулика Д. С., Юнин В. С.</i> Ускорители ионов и изотопов водорода для материаловедческих исследований	27
Ананьев С.С., Иванов Б.В. Концепция замкнутого тритиевого цикла для исследований технологий термоядерного реактора на базе центра коллективного пользования «Тритий»	43
Алексеев И. А., Васянина Т. В., Федорченко О. А., Уборский В. В. Тяжелая вода. Применение и получение	61
Секция 1. Кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода с твердыми телами, включая эффекты радиогенного гелия	
Заика Ю. В., Родченкова Н. И. Разностная схема решения нелинейной краевой задачи водородопроницаемости с динамическими граничными условиями	86
Заика Ю. В., Костикова Е. К. Качественная и параметрическая идентификация спектров термодесорбции водорода	102
Сидоров Н. И., Ремпель А. А., Ченцов В. П., Пивень В. В., Сипатов И. С. Водородопроницаемость высокоэнтропийного сплава Ti <sub>20.7</sub> Hf <sub>20.3</sub> Zr <sub>19.8</sub> V <sub>21.1</sub> Nb <sub>18.1</sub> , (ат. %)	126
<i>Мусяев Р. К.</i> Водородопроницаемость мембранных образцов стали, полученных аддитивным ПЛС-методом	142
Кузенов С. Р., Буснюк А. О., Алимов В. Н., Лившиц А. И., Передистов Е. Ю. Термическая деградация каталитического палладиевого покрытия мембран из ОЦК сплава ванадия	165

Содержание	
	-

Шишкова Т. А., Голубева А. В., Розенкевич М. Б. Сравнение изотопного эффекта при взаимодействии изотопов водорода с ферритно-мартенситными и аустенитными сталями	182
<i>Ерискин А. А., Никулин В. Я., Силин П. В., Колокольцев В. Н., Куликауска В.С.</i> Обратное проникновение дейтерия из дейтерированного полиэтилена в фольги из Nb и Ta	197
<i>Ананьев С. С., Демидов Д. Н., Персианова А. П.</i> Подход к моделированию диффузии и удержания изотопов водорода в металлических мембранах с учетом нейтронного облучения с использованием кода ТМАР	209
Сомкина Е. В., Тарасов А. А., Белова Ю. С., Золотова Н. С., Балашова Н. Н. Влияние лаковых и металлических покрытий на влагопроницаемость и водородопроницаемость полимерных материалов	239
Секция 2. Механические свойства и структурные превращения конструкционных материалов в среде водорода	
Голубева А. В. Проблема выбора материалов первой стенки и дивертора термоядерных реакторов	250
Литовченко И. Ю., Полехина Н. А., Аккузин С. А., Спиридонова К. В., Осипова В. В., Ким А. В. Конструкционные стали для ядерной энергетики: микроструктура, механические свойства, современное состояние и перспективы	
развития	284

## Секция 3. Гидриды и гидридные превращения

Романов И. А., Еронин А. А., Казаков А. Н.	
Влияние электростатического поля на взаимодействие интерметал-	
лического соединения состава LaNi <sub>4.4</sub> Al <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.3</sub> с водородом	318
Курганская А. А., Терёшина И. С., Вербецкий В. Н., Лушников С. А. Влияние атомов замещения и внедрения на магнитокалорический эффект и род магнитного фазового перехода в соединениях	
редкоземельных металлов с никелем	328
Военнов А. В., Хапов А. С., Чеканов С. В. Анализ влияния концентрации радиогенного гелия на структуру	
тонких плёнок титанового гидрида	337

## Секция 4. Аппаратура и методы исследования

Авторский указатель	420
Масленникова О. Б., Капанадзе И. Е., Фадеева Е. В., Якунькова М. Л., Анищенко О. А. Разработка технологии регенерации палладия из порошковых систем	411
Растунова И. Л., Чеботов А. Ю., Вораксо И. А., Орехов А. В., Попов А. С. Массообменные характеристики изотопного обмена водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа с перфторированными сульфокатионитными мембранами	397
Зарубина Е. Ю., Рогожина М. А., Чугров И. А. Диагностика параметров криогенного слоя изотопов водорода в мишени непрямого облучения	379
Рогожина М. А., Зарубина Е. Ю., Чугров И. А. Формирование монокристаллического слоя дейтерия в сферической оболочке	369
Киселев С. С., Александров О. Е. Применение газовых центрифуг для разделения изотопов водорода (многокомпонентное разделение)	360
<i>Жмуровский А. В., Буряк Е. В., Мусяев Р. К., Рыжухина А. В.</i> Установка для определения коэффициента теплопроводности порошковых материалов при высоких температурах и давлениях	352

Научное издание

### Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'23 JUNIOR

Сборник докладов 16-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова

Печатается с оригинальных текстов авторов

Компьютерная подготовка оригинала-макета: Е. В. Моисеева

Подписано в печать .06.2024 Формат 70×108/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. ~37,1. Уч.-изд. л. ~29,1 Тираж 120 экз. Зак. тип. 1248-2024

Отпечатано в ИПЦ ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» 607188, г. Саров Нижегородской обл., ул. Силкина, 23