

Сборник докладов
Пятой Международной Школы
молодых ученых
и специалистов
IHISM-09 JUNIOR
Саров, 06-10 июля 2009 г.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

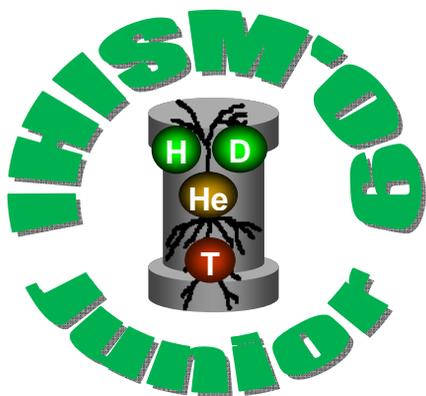


IHISM-09 Junior

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

Сборник докладов Пятой Международной
Школы молодых ученых и специалистов

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ (IHISM-09 JUNIOR)



г. Саров, 06–10 июля 2009 г.

Под редакцией доктора технических наук А. А. Юхимчука

Саров

2010

ББК 24.121
В-40
УДК 564.11

Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-09 JUNIOR. Сборник докладов Пятой Международной Школы молодых ученых и специалистов. Под ред. д.т.н. А. А. Юхимчука – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2010.

ISBN 978-5-9515-0145-5

Сборник содержит лекции преподавателей и доклады молодых ученых и специалистов, представленные на Пятую Международную Школу молодых ученых и специалистов "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-09 JUNIOR".

Материалы представлены по следующим темам: кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода с твердыми телами, включая эффекты накопления радиогенного гелия, гидриды и гидридные превращения, влияние изотопов водорода на свойства конструкционных материалов, аппаратура и методы исследования.

Рекомендовано в качестве учебного пособия для студентов технических ВУЗов и техникумов, изучающих взаимодействие водорода и его изотопов с конструкционными материалами.

Печатается с оригинальных текстов авторов

Составители:
А. А. Юхимчук, А. В. Бучирин

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. INISM-09 JUNIOR

06–10 июля 2010 г., г. Саров

Организаторы и спонсоры школы:

Федеральное государственное унитарное предприятие Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ", General Motors Corporation.

Координационный комитет:

Председатель:

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

Сопредседатель:

А. А. Юхимчук – доктор техн. наук, начальник научно-исследовательского отдела РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия

Секретарь комитета:

И. Ю. Мишустина – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия

Оргкомитет:

А. Ю. Баурин – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия
А. В. Бучирин – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия
Н. И. Гусев – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия
Е. А. Денисов – НИИФ СПбГУ, С.-Петербург, Россия
А. Н. Калашников – Росатом, Москва, Россия
С. Н. Ковалев – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия
Т. Н. Компаниец – НИИФ СПбГУ, С.-Петербург, Россия
Б. А. Курдюмова – НИИФ СПбГУ, С.-Петербург, Россия
О. В. Лapidус – МНТЦ, Москва, Россия
Р. К. Мусяев – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия
Г. В. Свеженцев – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия
А. Г. Сироткина – СарФТИ, Саров, Россия
А. М. Ушаков – GM, Москва, Россия

М. А. Шилкина – МНТЦ, Москва, Россия

Международный программный комитет:

Председатель комитета:

А. К. Чернышев – заместитель научного руководителя РФЯЦ-ВНИИЭФ, начальник отделения 29, декан ФТФ ФГОУ ВПО СарФТИ, Саров, Россия

Заместитель председателя комитета:

В. В. Попов – старший научный сотрудник, Саров, Россия

Члены комитета:

И. Е. Габис – СПбГУ, С.-Петербург, Россия

М. Глугла – ТЛК, Германия

А. В. Голубев – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия

А. Н. Голубков – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия

Ю. В. Заика – ИПМИ КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия

С. Йоргенсен – GM, США

Б. А. Калинин – МИФИ, Москва, Россия

С. К. Кожухметов – НПК "Ульба", Казахстан

Р. Кожи – Сандийские НЛ, США

Т. Н. Компаниец – СПбГУ, С.-Петербург, Россия

Р. Лёссер – ЕС F4E, Испания

А. И. Лившиц – СПбГУТ, С.-Петербург, Россия

И. В. Мазуль – ФГУП "НИИЭФА им. Д. В. Ефремова", С.-Петербург, Россия

И. М. Неклюдов – ННЦ ХФТИ, Харьков, Украина

Б. Самардей – СНЛ, США

И. Л. Тажибаева – ИАЭ НЯЦ РК, Казахстан

А. Хассанейн – Университет Пурдю, США

Ю. П. Щербак – ФГОУ ВПО СарФТИ, Саров, Россия

СОДЕРЖАНИЕ

Лекции

<i>Арчаков Ю. И.</i> О механизме водородной хрупкости Cr-Ni сталей и сплавов при высоких температурах и давлениях.....	7
<i>Беграмбеков Л. Б., Айрапетов А. А., Вержазов С. В., Кузьмин А. А., Шигин П. А.</i> Особенности захвата и удержания дейтерия в графите и углеграфитовом композите при облучении в плазме.....	19
<i>Бондаренко Т. В., Коденцев С. Н., Холодный В. И.</i> Высокотемпературная газостатическая обработка как один из факторов, определяющих стойкость деталей и узлов в среде водорода.....	28
<i>Компаниец Т. Н.</i> Перспективы применения низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей в реакторе DEMO.....	35
<i>Лесюк Е. А.</i> Ультразвуковое модифицирование поверхности и его влияние на функциональные характеристики инструментальных и конструкционных материалов.....	46
<i>Магомедбеков Э. П.</i> Взаимодействие тяжелых изотопов водорода с гидридообразующими металлами и интерметаллическими соединениями (ИМС).....	54
<i>Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Журба В. И., Хаймович П. А., Галицкий А. Г.</i> Диагностика водородом структурных состояний стали X18H10T.....	69
<i>Мурзинова М. А.</i> Основные закономерности влияния состава и структуры сплавов на их прочность и пластичность. Механические свойства титановых сплавов, содержащих водородов.....	77
<i>Хазов И. А., Бушмин Б. В., Глаговский Э. М., Денисов Е. А., Дубровский Ю. В., Иванова С. В., Колпаков А. Я., Селезнева Л. В.</i> Исследование функциональных возможностей вакуумных ионно-плазменных покрытий для защиты конструктивных циркониевых элементов.....	91
<i>Пивень В. А., Куракин В. А., Сидоров Н. И.</i> Параметры взаимодействия водорода со сплавами палладия.....	102
Секция 1. Кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода с твердыми телами, включая эффекты накопления радиогенного гелия	
<i>Дмитренко А. Е., Бовда А. М., Бобров Ю. П.</i> Исследование процессов сорбции-десорбции водорода быстрозакаленным сплавом Nd ₈₀ Fe ₂₀	112

<i>Максимкин И. П., Баурин А. Ю., Бойцов И. Е., Гришечкин С. К., Малков И. Л., Туманова Н. Ю., Юхимчук А. А.</i> Влияние водорода и радиогенного ^3He на механические свойства сплава ХН40МДТЮ-ИД...	119
Секция 2. Гидриды и гидридные превращения	
<i>Нецкина О. В., Комова О. В., Озерова А. М., Симагина В. И., Фурсенко Р. В.</i> Синтез и исследование моно- и биметаллических катализаторов для портативных генераторов водорода.....	126
Секция 3. Влияние изотопов водорода на свойства конструкционных материалов	
<i>Селезнева Л. В., Назаров А. В.</i> Оценка влияния комплексов водород-вакансия и взаимодействия между точечными дефектами на их диффузионную подвижность в металлах.....	138
<i>Тихонов В. В., Максимкин И. П., Шестаков П. В., Денисов Е. А., Хазов И. А.</i> Исследование защитных свойств покрытий в пароводяной среде на циркониевом сплаве Э110.....	151
<i>Бойцов И. Е., Michler Th., Туманова Н. Ю., Шевнин Е. В., Юхимчук А. А.</i> Влияние газообразного водорода на механические свойства аустенитных нержавеющей сталей при температуре $-50\text{ }^\circ\text{C}$	157
Секция 4. Аппаратура и методы исследования	
<i>Айрапетов А. А., Беграмбеков Л. Б., Кузьмин А. А., Шигин П. А.</i> Удаление кислорода из углеграфитового композита, обученного в дейтериевой плазме с примесью кислорода.....	166
<i>Чепель В. Е., Компаниец Т. Н., Войт А. П., Камнев А. А., Юхимчук А. А.</i> Установка для измерения теплопроводности порошковых материалов методом плоских тепловых волн.....	172
<i>Балуев В. В., Попов В. В., Гришечкин С. К., Юхимчук А. А., Kumar S., Siskind B.</i> Разработка металлгидридного бака для автотранспортных средств.....	181
<i>Микуша Ю. А., Бучирин А. В., Попов В. В., Голубков А. Н.</i> Численное исследование и оптимизация процесса разделения изотопов водорода в системе газ-твердое тело.....	191
<i>Попов В. В.</i> Математическое моделирование процесса разделения изотопов водорода в системе газ-твердое тело.....	203
Список участников школы	217

О МЕХАНИЗМЕ ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ Cr-Ni СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Ю. И. Арчаков

НПО "ЛЕНКОР", ОАО "ВНИИНефтехим"
archakov@peterlink.ru

Приводятся данные по кинетике растворения водорода, изменению прочности и пластических свойств, длительной прочности, микроструктуры Cr-Ni сталей, сплавов и никеля после длительной выдержки в водороде и аргоне в диапазоне температур 300–900 °С и при давлениях 30 и 80 МПа. Снижение межзеренной прочности у никеля и сплавов на никелевой основе под влиянием водорода проявляется при содержании никеля свыше 40 ÷ 50 % и связано с образованием хрупкой гидридной фазы по границам зерен, а также высокого давления газообразного водорода в дефектах и порах, расположенных в основном по границам зерен. Полученные результаты поведения различных сталей и сплавов при водородном воздействии позволили сформулировать представление о механизме изменения механических свойств сплавов. Установлено, что снижение механических свойств, как обратимое, так и необратимое связано с преждевременным разрывом стали по границам зерен. Это свидетельствует о том, что в результате водородного воздействия происходит уменьшение межкристаллитной прочности металла. На основании полученных результатов рассматривается механизм водородной коррозии аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов.

На склонность металла к водородной хрупкости оказывают влияние многочисленные факторы, многие из которых недостаточно изучены и до настоящего времени. По нашему мнению, целесообразно условно разделить влияние водорода на механические свойства металла на два основных вида: а) чисто физическое воздействие водорода, связанное с адсорбцией и сорбцией газа металлами, не сопровождающееся образованием новых фаз и изменением микроструктуры и б) физико-химическое воздействие водорода, сопровождающееся химическим взаимодействием газа с отдельными фазами и компонентами сплава, что вызывает изменение микроструктуры металла. Водородная хрупкость первого вида в большинстве случаев часто является обратимой – при нагреве металла поглощенный водород выделяется, а механические свойства металла восстанавливаются до исходных значений. Водородная хрупкость второго вида, как правило, является необратимой и никакой термической обработкой не удастся восстановить механические свойства металла. В литературе [1–6] имеются противоречивые сведения о водородной хрупкости металлов с гранцентрированной решеткой (ГЦК) и очень мало данных о кинетике насыщения и равновесной концентрации водорода в таких сталях и сплавах при высоких давлениях и температурах. Целью настоящей работы является определение равновесных концентраций водорода в металле в диапазоне температур 300–900 °С и изучение влияния этих концентраций водорода на прочность и пластичность хромоникелевых сталей и сплавов.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований были выбраны стали и сплавы с различным содержанием никеля и технический никель Н-1, а также аустенитная сталь с 18 % Мп (табл. 1). Различное содержание никеля позволяло выяснить влияние никеля в сплавах на его склонность к водородной хрупкости.

Таблица 1

Содержание основных элементов в сталях и сплавах (% , масс.)

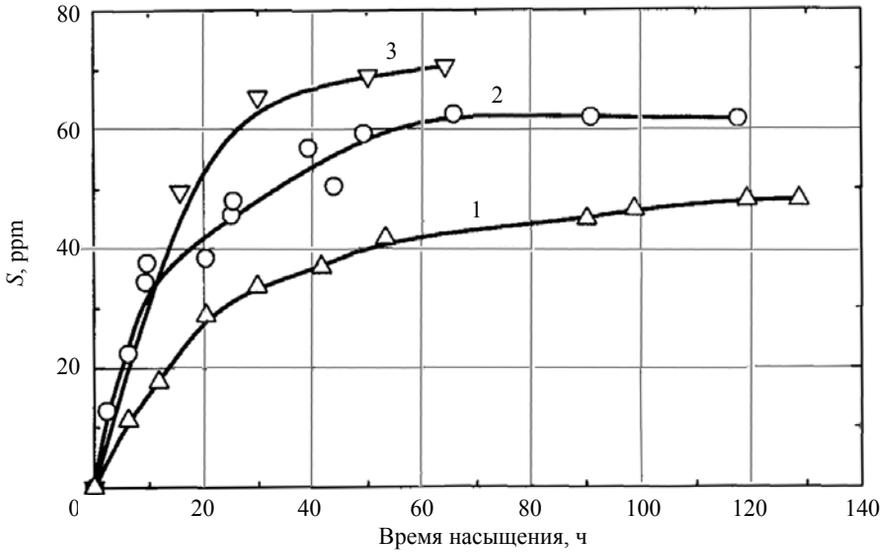
№ стали, сплава	Содержание основных элементов
1	0,10 С; 18 Cr; 10 Ni; 0,52 Ti; основа – Fe
2	0,45 С; 18 Mn; 3 Al; основа – Fe
3	0,08 С; 15 Cr; 26 Ni; 2 W; 4 Mo; 1 Ti; основа – Fe
4	0,06 С; 20 Cr; 2,5 Ti; 1 Al; основа – Ni
5	Технически чистый Ni

* Все хромоникелевые стали и сплавы подвергались термической обработке.

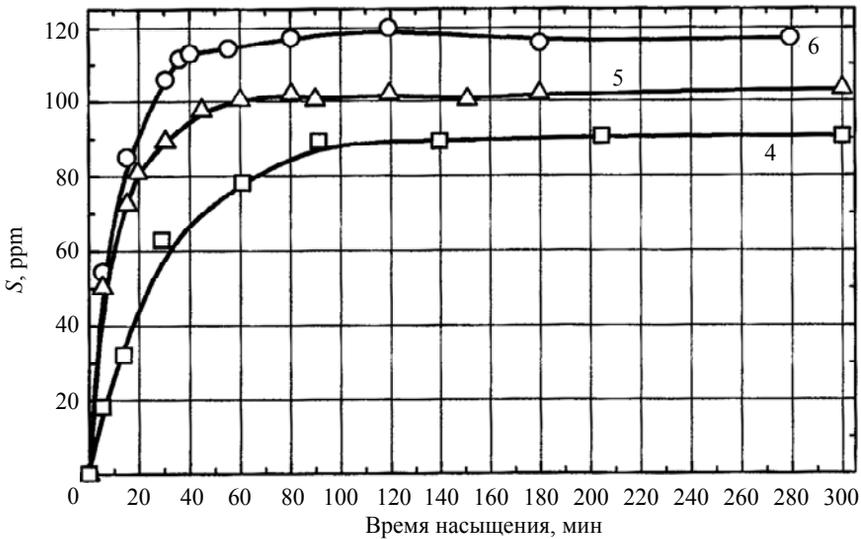
Подробное описание установки высокого давления дано в работе [6]. Образцы помещали в специальные автоклавы и под давлением водорода 30 и 80 МПа в диапазоне температур 300–900 °С выдерживали до равновесного насыщения водородом. Затем находящийся под давлением водорода автоклав с образцами сбрасывали в воду со льдом. В этом случае получали максимальную концентрацию водорода в металле [6, 7]. Содержание водорода в цилиндрических образцах диаметром $\varnothing 10$ мм и длиной $H = 25$ мм определяли на приборе LECO RH-2 методом плавления в токе инертного газа. На плоских образцах толщиной 1 мм и образцах диаметром $\varnothing 3$ мм после их насыщения водородом определяли механические свойства при 20 °С. На трубчатых образцах при нагружении их внутренним давлением определяли длительную прочность металла. Изменение уровня напряжений в стенке образца создавали за счет изменения внутреннего и наружного диаметра образцов при постоянной толщине стенки.

Результаты исследований

Исследование кинетики насыщения аустенитных сталей и сплавов проводили в диапазоне температур 300–900 °С при различных давлениях водорода. Экспериментальные данные для аустенитной стали 1, приведенные на рис. 1, показывают, что с повышением температуры уменьшается время установления равновесного содержания водорода в металле и повышается его концентрация.



а)



б)

Рис. 1. Кинетика насыщения водородом образцов из стали 1 ($\varnothing = 10$ мм) при давлении 30 МПа (S – концентрация водорода): а) 1, 2, 3 – при температуре 300, 400 и 500 °С соответственно; б) 4, 5, 6 – при температуре 700, 800 и 900 °С соответственно

Установлена экспоненциальная зависимость растворимости водорода от температуры и прямая пропорциональная зависимость от давления водорода в степени 1/2. Общий вид уравнения имеет вид:

$$S = K_S \sqrt{P_{H_2}} \exp^{-Q/RT},$$

где S – равновесная растворимость водорода, ppm; $K_S = 14,3$ – константа; P – давление молекулярного водорода, кгс/см²; $Q = 3800 \pm 690$ ккал/моль (15900 Дж/моль) – теплота растворения; T – температура, К.

Уравнение справедливо для аустенитных сталей и сплавов в диапазоне температур 300–900 °С и давлений водорода от 2 до 80 МПа (табл. 2).

Таблица 2

Значения K_S и Q для различных сталей и сплавов (по данным [6]) в уравнении

$$S = K_S \sqrt{P_{H_2}} \exp^{-Q/RT}$$

Марка стали или сплава	K_S	Q , Дж/моль	T , °С
12X18H10T	14,30	15900	500–900
X14H14B2M2	10,27	14250	400–900
X14H18B2BP1 (ЭИ 726)	14,35	20200	400–900
X15H26B2M4Б	13,47	17200	400–900
ХН35В3Т (ЭИ 612)	32,32	32200	500–900
X20H72M4B2 (ЭП 486)	16,35	20500	300–700
ХН77ТЮР (ЭИ 437Б)	7,64	32200	400–900
ХН80ТБЮ (ЭИ 607А)	25,04	26000	400–900

Концентрация водорода во всех образцах, независимо от химического состава сталей и сплавов, была примерно одинаковой и составляла от 30 до 140 ppm.

Результаты механических испытаний образцов, насыщенных водородом (рис. 2) в диапазоне температур 500–900 °С и давлении водорода 30 МПа, показали, что водородная хрупкость проявляется заметнее в металлах, в которых основным компонентом является никель (№№ 4 и 5, табл. 1).

Для выяснения, происходят ли необратимые изменения механических свойств и структуры при насыщении исследуемых материалов водородом, серию опытов провели при более высоком давлении водорода. Образцы из исследуемых сталей и сплавов насыщали водородом под давлением водорода 80 МПа при 600 °С в течение 4000 ч и затем охлаждали. Часть образцов испытывали на кратковременный разрыв непосредственно после насыщения, а другую часть отжигали в вакууме при 1150 °С. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

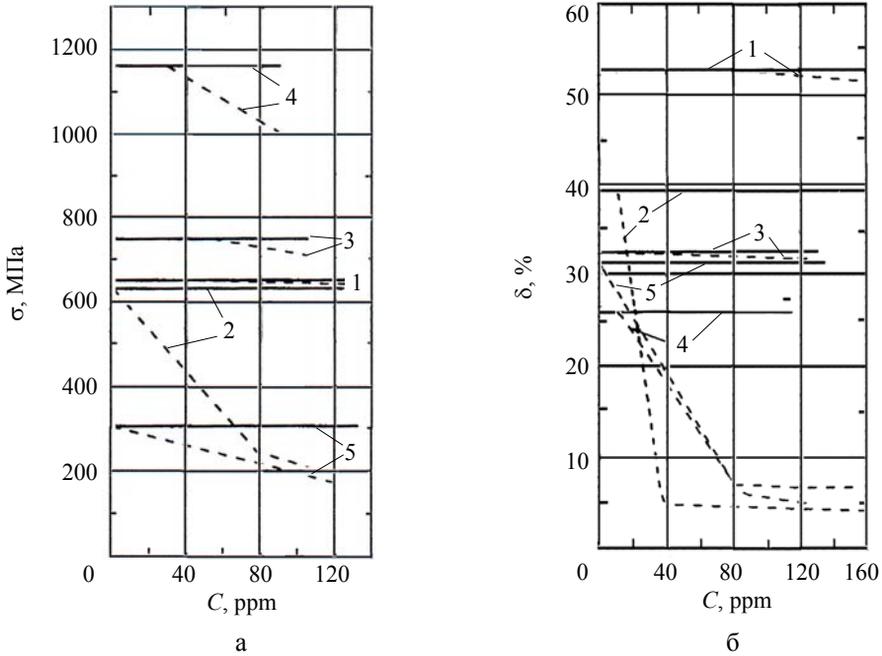


Рис. 2. Влияние концентрации водорода на механические свойства σ – а) и δ – б) Cr-Ni сталей и сплавов – 1, 2, 3, 4 и чистого никеля – 5 (--- после насыщения водородом, — после отжига в аргоне)

Таблица 3

Пластичность исследуемых сталей и сплавов в зависимости от наводороживания, δ , %

Сталь или сплав	Условия испытаний			
	насыщение водородом		выдержка в аргоне	
	до отжига	после отжига в вакууме при 1150 °С	до отжига	после отжига в вакууме при 1150 °С
1	43,2	48,1	47,5	49,1
2	6,6	10,4	40,3	40,3
3	27,3	29,1	28,0	30,8
4	12,3	38,4	26,6	38,5

Аустенитная марганцовистая сталь 2, не содержащая сильных карбидообразующих элементов, в этих условиях обезуглероживается и растрескивается по границам зерен (рис. 3) и термической обработкой уже не удастся восстановить ее механические свойства (табл. 3). Снижение пластичности наблюда-

ется и на образцах из сплава 4 на никелевой основе. После отжига при высокой температуре свойства сплавов полностью восстанавливаются, за исключением стали 2, который, как было указано выше, подвергается водородной коррозии. В хромоникелевых сталях и сплавах даже при весьма длительном насыщении их водородом при давлении 80 МПа и температуре 600 °С не обнаружено необратимых изменений механических свойств. При содержании в сплаве менее 50 % никеля водород в количестве до 120 ppm незначительно влияет на механические свойства. Сплавы на основе никеля и чистый никель (табл. 2 и 3) подвергаются водородной хрупкости при содержании водорода ~ 60 ppm (снижается их прочность и пластичность).

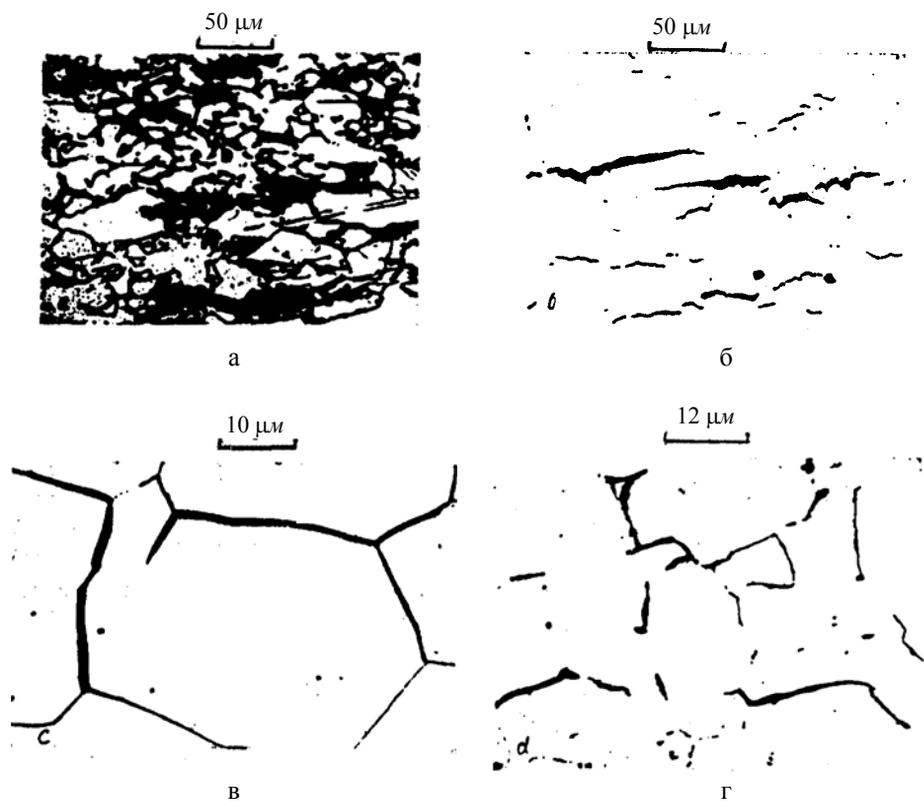


Рис. 3. Структура аустенитной марганцевистой стали (2) после наводороживания под давлением водорода 80 МПа при температуре 600 °С в течение 500 ч: а) – шлиф протравлен $\times 340$; б, в, г) – шлиф протравлен и переполитрован

Влияние отжига на восстановление механических свойств исследовали на никеле. Образцы из никеля после вакуумно-дуговой переплавки насыщали водородом ($P = 30$ МПа; $T = 700$ °С) и закаливали вместе с автоклавом в воде. Содержание водорода в образцах составляло 90 ppm. Плоские образцы испытывали на растяжение сразу после насыщения и после отжига при температуре 400 °С. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Механические свойства насыщенного водородом никеля до и после отжига

Состояние Ni	Исходное состояние	После насыщения	После отжига, 400 °С
σ_B , МПа	375	260	360
δ , %	36,7	22,4	36,2

Из рассмотрения результатов табл. 4 следует, что при испытании образцов, насыщенных водородом, резко снижается σ_B и δ , то есть наблюдается водородная хрупкость. После дегазации водорода из образцов из никеля при 400 °С полностью восстанавливаются механические свойства металла.

Следующая серия испытаний образцов из никеля была выполнена после наводороживания при давлениях водорода 0,1 и 70 МПа и температуре 600 °С. Механические свойства никеля определяли при 20 °С сразу после наводороживания и после предварительного отпуска образцов при $T = 600$ °С (табл. 5).

Таблица 5

Изменение механических свойств никеля после воздействия водорода ($T = 600$ °С; $P = 0,1$ и 70 МПа) и последующей дегазации образцов при $T = 600$ °С

P , МПа	Продолжительность испытания, ч	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ_S , %	ψ , %
0,1	25	180/160	490/483	48,8/48,5	79,3/85,1
	250	178/156	481/476	49,1/46,7	82,6/83,7
70	1	215/168	510/488	14,5/49,3	10,2/83,3
	25	207/177	397/495	8,1/49,7	10,3/83,2
	250	202/195	363/482	5,4/43,5	46/67,4

В числителе приведены значения механических свойств никеля (табл. 5) сразу после выдержки в водороде, а в знаменателе после отпуска при 600 °С. Результаты механических испытаний образцов (табл. 5) сразу после наводороживания показали значительное снижение пластичности никеля. Однако после экстракции водорода из образцов эти свойства восстанавливаются практически до исходных значений.

Исследование микроструктуры никеля показало (рис. 4), что растрескивания структуры металла не наблюдается, но при растяжении наводороженного металла разрушение происходило по границам зерен, в то время как исходные образцы и образцы после дегазации металла разрушались со значительной пластической деформацией и в основном по телу зерен.



Рис. 4. Структура образцов из никеля в зоне разрыва после воздействия водорода при температуре 600 °С и давлении 70 МПа в течение 250 ч (x200)

Исследования микроструктуры образцов из никеля и исследуемых сталей и сплавов показало, что в результате насыщения образцов водородом характер их разрушения изменяется. Образцы в исходном состоянии и после выдержки в аргоне разрушались преимущественно по телу зерен после значительной пластической деформации. После наводороживания разрушение становится хрупким и происходит по границам зерен. На образцах из никеля, насыщенных водородом, до деформирования наблюдали зоны повышенной травимости округлой формы, расположенные по границам зерен. Однако после дегазации водорода из образцов эти дефекты уже не влияют на характер разрушения металла. В этом случае дефекты ведут себя подобно концентраторам напряжения в пластичном металле. Однако можно предполагать, что при достаточно большой плотности разрыхлений при заметном изменении истинного сечения образца влияние дефектов должно проявляться и после удаления водорода.

Следующая серия исследований выполнена на трубчатых образцах, когда металл был одновременно насыщен водородом и находился в напряженном состоянии (испытания на длительная прочность). Ниже приведены результаты испытаний длительной прочности некоторых сплавов при нагружении давлением водорода и аргона. При высоких температурах давление водорода в коллекторах, порах и дефектах металла, ответственное за водородное охрупчивание, не может превышать парциальное давление водорода вне металла. Поэтому при испытании хромоникелевых материалов на длительную прочность под действием одинакового внутреннего давления водорода следует ожидать примерно одинакового снижения долговечности, если давление в порах является ответственным за водородное охрупчивание хромоникелевых сталей и сплавов. На рис. 5 представлены результаты испытаний трубчатых образцов толщиной 1,5 мм из хромоникелевых материалов 1, 3, 4 под внутренним давлением водорода и аргона 30 МПа при температуре 700 и 900 °С. Влияние содержания водорода в хромоникелевых сталях 1 и 3 не проявляется, т. е. при увеличении времени выдержки образцов снижение параметров длительной прочности в водороде и аргоне происходит симбатно. В то же время при испытании образцов из сплава 4 на никелевой основе наблюдается резкое снижение параметров длительной прочности в водороде по сравнению с испытаниями под давлением аргона (рис. 5), причем при увеличении времени выдержки образцов отрицательное влияние водорода увеличивается.

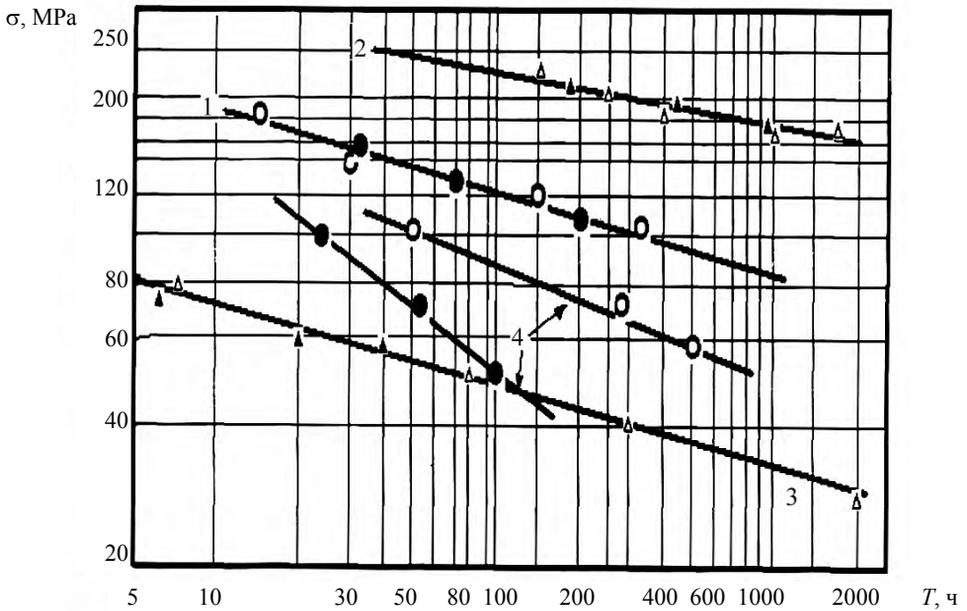


Рис. 5. Длительная прочность хромоникелевых сталей в водороде (●, ▲) и аргоне (Δ, ○): 1 – сталь 1 при 700 °С; 2 – сталь 3 при 700 °С; 3 – сталь 3 при 900 °С; 4 – сплав 4 при 900 °С

При еще более жестких условиях проведено исследование длительной прочности хромоникелевой стали 1 с замером пластичности после разрушения трубчатых образцов. Испытания проводили при 800 °С при давлении водорода 20 и 40 МПа (рис. 6). Разброс значений длительной прочности, полученных на базе 1000–3000 ч для обоих газов, не выходит за пределы 95 % доверительного интервала.

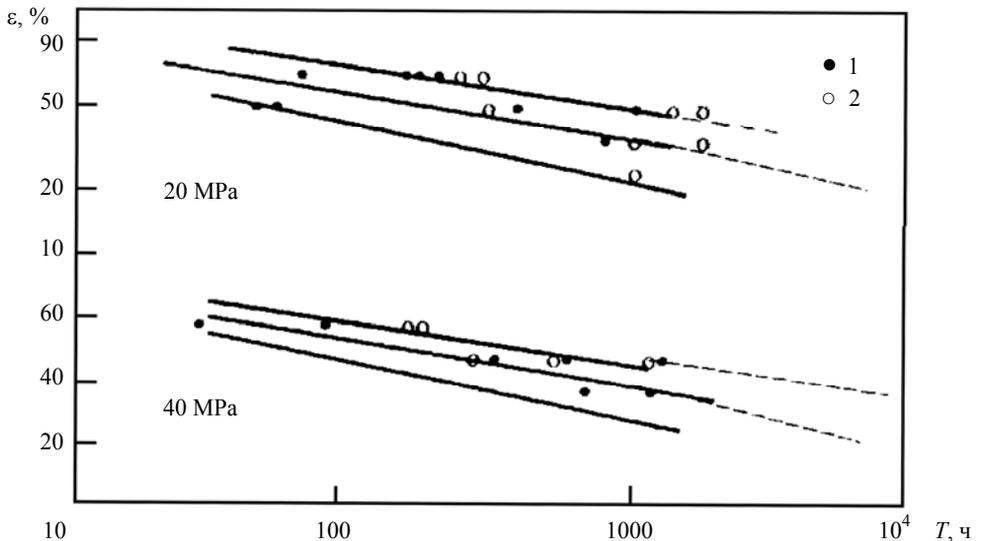


Рис. 6. Длительная прочность стали 1 при 800 °С: 1 – в водороде; 2 – в аргоне

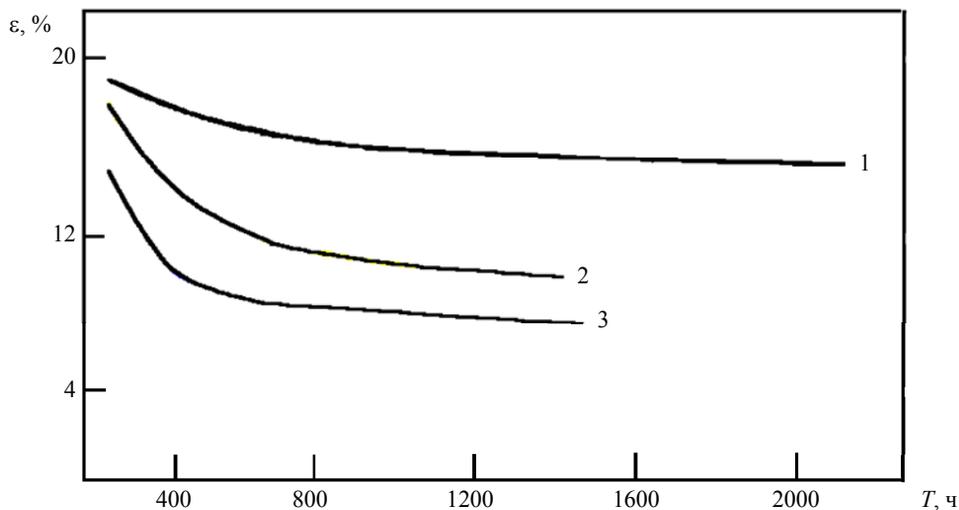


Рис. 7. Зависимость предельной пластичности стали 1 $\varepsilon = (D_{\text{исх}} - D_{\text{разр}})/D_{\text{исх}}$, %: 1 – в аргоне, давление 20 и 40 МПа); 2 – в водороде, давление 20 МПа; 3 – в водороде, давление 40 МПа

Таким образом, не снижая пределов длительной прочности хромоникелевой стали 1, водород вызывает значительное снижение предельной деформации образца (рис. 7). По-видимому, это связано с увеличением концентрации водорода в металле, препятствующем протеканию процесса деформационного скольжения блоков и зерен в структуре металла. Каков бы не был механизм снижения пластичности хромоникелевых сталей, полученные данные убедительно доказывают влияние растворенного водорода на сопротивление пластическому течению металла. В результате хемосорбция и образование "облачков Коттрелла" вдоль плоскостей скольжения и дислокаций сдерживает пластическую деформацию, и снижаются пластические характеристики металла.

Кратковременные и длительные испытания хромоникелевых сталей и сплавов показали, что водородная хрупкость усиливается, когда никель является основой сплава. Под действием водорода снижается межкристаллитная прочность хромоникелевых материалов, что является общим для водородной хрупкости всех материалов. Однако механизм водородной хрупкости никеля и сплавов на его основе имеет свои особенности.

В связи с тем, что хромоникелевые материалы насыщали водородом в одинаковых условиях, можно полагать, что различное их поведение связано с особым характером взаимодействия никеля с водородом. В работах [8–10] установлено образование гидридной фазы при насыщении никеля и хромоникелевых материалов водородом. По мнению авторов [10] в сплавах с содержанием никеля свыше 50 % весь водород связан в гидриды и твердого раствора не образуется. По имеющимся данным, гидрид никеля представляет собой химическое соединение с ГЦК решеткой, изоморфной с никелем и хромоникелевым аустенитом. Гидрид никеля является метастабильной фазой и интенсивно разлагается даже при нормальной температуре. В результате насыщения металла водородом и образования гидрида из-за различных параметров решетки гидрида и матрицы

возникают микронадрывы. В никеле и никелевых сплавах эти микронадрывы окружены хрупкой гидридной фазой, что приводит к снижению пластических свойств материала и снижению параметров его длительной прочности. По нашему мнению, образование хрупкой гидридной фазы по границам зерен и высокое давление водорода при быстром охлаждении образцов из-за наличия высокого содержания водорода, не успевшего продиффундировать из никеля или никелевого сплава, является причиной снижения их межкристаллитной прочности.

При нагреве образцов из никеля и сплавов на его основе происходит разложение хрупкой гидридной фазы, десорбция водорода из металла и залечивание образовавшихся микронадрывов. При этом образовавшиеся микродефекты вновь окружены не хрупкими гидридами, а пластичной матрицей основного металла. Этим и объясняется восстановление пластичности и механических свойств никеля и никелевых сплавов.

В хромоникелевых сталях, насыщенных водородом, не обнаружено гидридных фаз. Это можно объяснить как недостаточным для образования гидрида содержанием никеля в сталях, так и тем, что его образования в небольших количествах не оказывает влияния на высокопластичные стали. Поэтому при испытаниях в данных условиях обнаружено лишь снижение пластичности сплавов и при последующем нагревании пластические свойства восстанавливаются.

Под действием растворенного водорода в хромоникелевых сталях происходит ослабление связей металл-металл и образование комплексов металл-водород, являющихся центрами кристаллизации и образования неравновесных гидридов.

Повышенное содержание водорода, особенно в никелевых сплавах и никеле, может приводить к понижению межзеренной когезионной прочности в результате электронного взаимодействия атомов водорода с атомами металла на свободной поверхности, а также с дефектами кристаллической решетки. При этом образуется химическая связь гидридного типа, существенно снижается прочность сцепления зерен металла. Изменение характера межзеренной связи вблизи ядер у линии дислокации также может привести к снижению пластичности сплава.

Выводы

1. Показано, что сплавы никеля и чистый никель при концентрации водорода 40÷120 ppm склонны к водородной хрупкости и снижению параметров длительной прочности в диапазоне температур 500–700 °С. При высокотемпературном отжиге пластичность чистого никеля и сплавов на его основе восстанавливается и достигает исходных значений, т. е. наблюдается обратимая водородная хрупкость.

2. Установлено, что снижение параметров длительной прочности хромоникелевых сталей с содержанием никеля 10 и 24 % в водороде и аргоне одинаково при температуре 600–900 °С и концентрации водорода до 120 ppm.

3. Установлено, что длительная прочность сплава (0,06 % С; 20 % Cr; 2,5 % Ti; 1 % Al; основа – Ni) при испытаниях давлением водорода резко снижается по сравнению с испытаниями под давлением аргона.

4. Аустенитная марганцовистая сталь, из-за отсутствия в ней сильных карбидообразующих элементов, подвергается водородной коррозии и термической обработкой в этих условиях не удается восстановить ее исходные механические свойства.

Список литературы

1. Alefeld G. and Volk J., eds. Hydrogen in Metal, v. 1 Basic Properties, v. 2 Application-Oriented Properties (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York, 1978).
2. Angelo J. E., Moody N. R., Baskes M. I. Modeling the segregation to lattice defects in nickel. Proceeding of the 5 International Conference on the Hydrogen Effects in Materials, TMS. 1994. P. 591.
3. Bernstein I. M. The role of hydrogen: is the story any clearer? Proceeding of the 5 International Conference on the Hydrogen Effects in Materials, TMS. 1994. P. 3.
4. Electronic Structure and Properties of Hydrogen in Metals, Proc. NATO Int. Symp. Richmond (New York–London, 1983).
5. Колачев Б. А. "Водородная хрупкость металлов" – М., Metallurgy, 1985. С. 217.
6. Арчаков Ю. И. "Водородная коррозия стали" – М., Metallurgy, 1985. С. 192.
7. Арчаков Ю. И., Зарецкая Л. В. Взаимодействие водорода со сталью X18H10T при повышенных температурах и давлениях. Металловедение и термическая обработка металлов. № 3. 1970. С. 64–66.
8. Symons D. M., Thompson A. W. The hydrogen embrittlement of alloy X-750. Proceeding of the 5 International Conference on the Hydrogen Effects in Materials, TMS. 1994. P. 465.
9. Vanghan D. and Phalen D. Metals Engng. Quart., 5 (3) (1965), 4.
10. Boniszewski T. and Smith G. Physics and Chemistry of Solids, 21 (1) (1961), 65.

ОСОБЕННОСТИ ЗАХВАТА И УДЕРЖАНИЯ ДЕЙТЕРИЯ В ГРАФИТЕ И УГЛЕГРАФИТОВОМ КОМПОЗИТЕ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ В ПЛАЗМЕ

*Л. Б. Беграмбеков, А. А. Айрапетов, С. В. Вергазов, А. А. Кузьмин,
П. А. Шигин*

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", г. Москва
lbb@plasma.mephi.ru

Методом ТДС изучен захват и удержание дейтерия в углеграфитовом композите CFC N11 и пиролитическом графите PG99 при облучении в плазме. Показано, в частности, что: 1) дейтерий захватывается, даже когда энергия облучающих ионов приближается к нулю и при облучении электронами; 2) при равных дозах захват зависит от длительности облучения; 3) влияние температуры на захват зависит от энергии ионов. Рассмотрены два механизма захвата дейтерия. Наблюдавшиеся закономерности объясняются особенностями их действия в различных условиях.

Введение

Захват и накопление изотопов водорода в контактирующих с плазмой элементах плазменной камеры, выполненных из углеграфитовых материалов, является важнейшей проблемой современных термоядерных установок. Это проблема принципиально важна и для создаваемого Международного Термоядерного Экспериментального Реактора (ITER), из-за опасности накопления трития в диверторных пластинах, выполненных из углеграфитового композита (CFC), и в перенапыленных углеродных слоях.

Захват и удержание изотопов водорода в графитах и CFC изучалось в большом количестве работ, выполненных на токамаках и в лабораторных ионно-пучковых и плазменных установках (например, [1–3]). Накоплен большой массив данных о величинах захвата в различных условиях облучения. Вместе с тем, основные закономерности и механизмы захвата водорода в углеграфитовые материалы, облучаемые в плазме, до сих пор изучены не достаточно. В результате оказывается невозможным выбор правильных конструктивных решений и оптимальных режимов эксплуатации углеграфитовых элементов плазменных камер термоядерных установок.

В работе представлены результаты измерения параметров и закономерностей захвата дейтерия в CFC и пиролитический графит при облучении в плазме. В частности, исследованы зависимости захвата от энергии ионов плазмы, плотности их потока, дозы облучения и длительности облучения при одинако-

вой дозе, температуры облучаемых образцов. Изучена возможность захвата дейтерия в материалы при облучении электронами. Обсуждаются механизмы захвата и удержания изотопов водорода в углеродистых материалах.

Методика экспериментов

Эксперименты выполнялись на установке, предназначенной для облучения образцов ионами и электронами газоразрядной плазмы и для изучения процессов захвата и удержания внедренных частиц методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Дейтериевый разряд зажигался в трех-электродной системе (катод, промежуточный анод и анод). Предварительные эксперименты показали, что плазма разряда состоит в основном из ионов D_2^+ (82–85 %). Остальную часть составляли ионы D_1^+ и D_3^+ . Поэтому, экспериментальные результаты анализировались в предположении облучения образцов только ионами D_2^+ .

Образцы размерами $10 \cdot 10 \text{ мм}^2$ и толщиной 1 мм изготавливались из трех-размерного CFC N11 и пиролитического графита PG99. Образцы обоих материалов после изготовления промывались в спирте в ультразвуковой ванне и отжигались в вакууме. Облучаемая поверхность PG99 ориентировалась параллельно его гексагональным плоскостям. Для облучения ионами на образец подавался отрицательный относительно плазмы потенциал от -20 до -2000 В , и, соответственно, энергия имплантируемых ионов менялась от 10 до $1000 \text{ эВ} \cdot D^{-1}$. Облучение проводилось потоками $2 \cdot 10^{19} D \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $1 \cdot 10^{20} D \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ до доз $5 \cdot 10^{23} D \cdot \text{м}^{-2}$. При облучении электронами образец находился под потенциалом $+12 \text{ В}$. Электронный поток составлял $1 \cdot 10^{20} e^- \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, и доза облучения достигала $1 \cdot 10^{25} e^- \cdot \text{м}^{-2}$. Температура облучаемых образцов составляла $470 \pm \pm 10 \text{ К}$ во всех экспериментах за исключением тех, в которых исследовалась температурная зависимость захвата дейтерия в CFC. Во время предварительного прогрева и ТДС анализа образцы прогревались до 1650 К излучением с накаливаемой вольфрамовой проволоки, установленной за обратной стороны образца. Температура образцов контролировалась W/W-Re термопарой, вставленной в отверстие в их торце.

При ТДС анализе образцы нагревались со скоростью $5 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$. Монопольным масс-спектрометром типа МСХ-0,4 контролировалась скорость десорбции молекул D_2 и CD_4 , в составе которых десорбировалось основное количество дейтерия, удерживаемого в материале.

Для калибровки показаний масс-спектрометра поток газа, десорбированного из образца, моделировался потоком газа из калиброванного сосуда. Устанавливалась взаимосвязь между потоком газа (D_2 , CH_4) из калиброванного сосуда, давлением в плазменной камере и сигналом масс-спектрометра. Для оценки чувствительности масс-спектрометра по CD_4 использовались результаты калибровки по CH_4 с корректировкой на разность их масс.

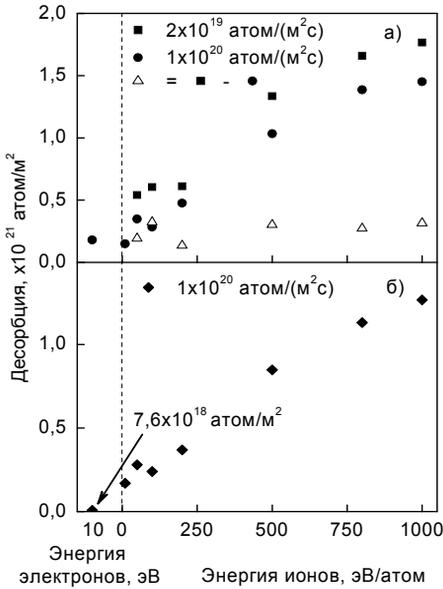


Рис. 1. Зависимость десорбции дейтерия, в составе молекул D₂ из CFC N11 (а) и PG99 (б) от энергии облучающих ионов и электронов. Показано, также, различие в удержании дейтерия в CFC N11, облученного потоками ионов $2 \cdot 10^{19}$ и $1 \cdot 10^{20}$ D · м⁻² · с⁻¹ (а)

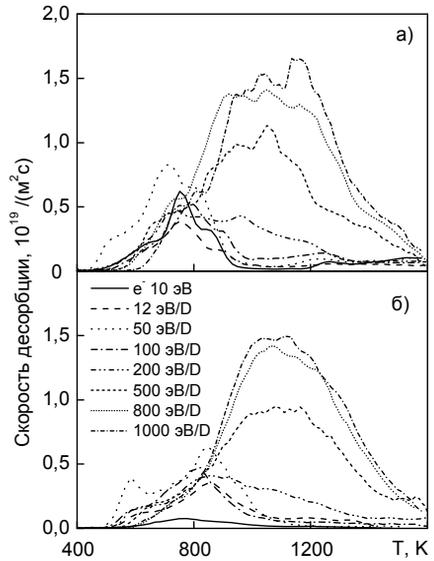


Рис. 2. Спектры термической десорбции дейтерия в составе молекул D₂ из CFC N11 (а) и PG99 (б), облученных ионами различных энергий и электронами. Плотность потока ионов $1 \cdot 10^{20}$ D · м⁻² · с⁻¹. Энергия ионов 12 эВ · D⁻¹ соответствует облучению под плавающим потенциалом плазмы

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. Захват дейтерия при облучении ионами высоких энергий. Термин "ионы высоких энергий" в работе относится к ионам с энергиями ≥ 200 эВ · D⁻¹. Зависимости, представленные на рис. 1а и 1б, показывают, что удержание дейтерия в образцах, облученных ионами высоких энергий (ВЭО), увеличивается при увеличении энергии внедрения от 200 до 1000 эВ · D⁻¹. Можно отметить, что разница в количестве дейтерия, удерживаемого в CFC и PG образцах, не очень значительна. По-видимому, это объясняется развитием рельефа и нарушениями структуры поверхностного слоя пиролитического графита при сравнительно больших дозах облучения, использованных в этих экспериментах.

Основные пики на ТДС спектрах обоих материалов находятся в области 900–1050 К и 1050–1150 К с плечом между 1200–1300 К (рис. 2а и 2б). Авторы работы [4] на основании анализа литературных данных о формах спектров термодесорбции изотопов водорода из графитов пришли к выводу, что температуры ТДС пиков зависят от условий облучения и, в определенной степени,

отражают состояние приповерхностных слоев облучаемых материалов. В частности, они связывают пики в диапазоне 900–1050 К с десорбцией из ловушек, созданных за счет кинетической энергии быстрых ионов в поврежденных и модифицированных областях зоны торможения. Было также установлено, что пики и/или плечи при 1050–1150 К и 1200–1300 К появляются на ТДС спектрах при высвобождении дейтерия из неповрежденных слоев за пределами модифицированной области.

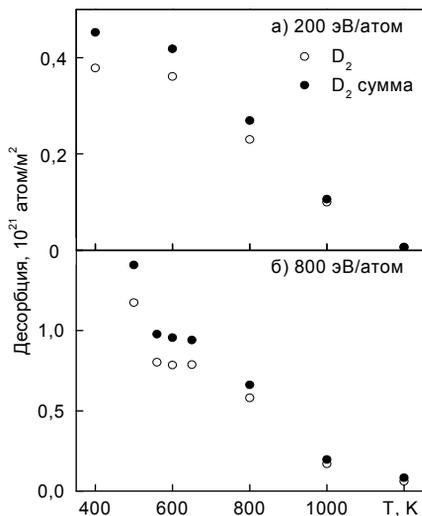


Рис. 3. Зависимость десорбции дейтерия из CFC N11, облученного ионами с энергией 200 эВ · D⁻¹ (а) и 800 эВ · D⁻¹ (б) от температуры облучения

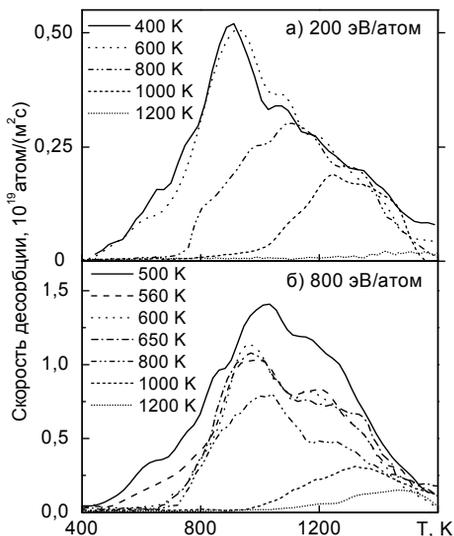


Рис. 4. Спектры термической десорбции дейтерия в составе молекул D₂ из CFC N11 облученного ионами с энергией 200 эВ · D⁻¹ (а) и 800 эВ · D⁻¹ (б), при различных температурах

Известно [5, 6], что ионная бомбардировка приводит к насыщению зоны торможения до концентраций, зависящих от температуры и при $T = 470 \pm 10$ К составляющих $D/C \approx 0,3$. При этом формируется аморфизированная структура [7] подобная структуре гидратированных углеродных слоев [8]. В работе [3] было показано, что при больших дозах облучения количество захваченных частиц намного превышает емкость зоны внедрения. Об этом также можно судить по количеству дейтерия, выделяющегося в области пика при 900–1050 К. Поэтому, можно полагать, что упомянутая выше структура и соответствующие ловушки для внедренных частиц формируются и за пределами зоны торможения.

Видно (рис. 2), что при увеличении энергии ионов растут обе рассмотренные части спектров. Это показывает, что в ВЭО энергия, выделяемая в зоне торможения, влияет также на проникновение и захват частиц в глубоких слоях за пределами модифицированной области. Такой захват может быть назван "кинетическим захватом".

2. Захват дейтерия при облучении электронами и ионами низких энергий. При уменьшении энергии ионов ниже энергии $\sim 200 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ уменьшение захвата дейтерия замедляется (рис. 1а и 1б). Значительная десорбция дейтерия из образцов CFC и PG регистрируется даже при их экспозиции в плазме под плавающим потенциалом ($\sim -20 \text{ В}$) и после облучения электронами со средней энергией 10 эВ.

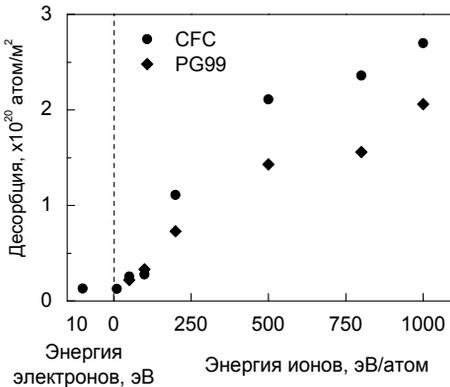


Рис. 5. Зависимость десорбции дейтерия, в составе молекул CD_4 из CFC N11 и PG99 от энергии облучающих ионов и электронов. Поток ионов $1 \cdot 10^{20} \text{ D} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

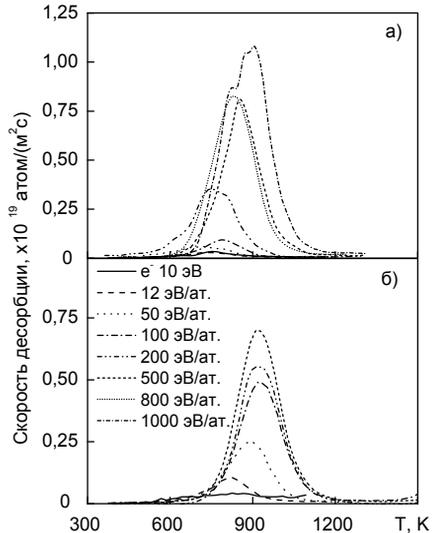


Рис. 6. Спектры термической десорбции дейтерия в составе молекул CD_4 из CFC N11 (а) и PG99 (б), облученных ионами различных энергий и электронами. Плотность потока ионов $1 \cdot 10^{20} \text{ D} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

Спектры ТДС при этих режимах облучения имели главный максимум в диапазоне 700–850 К и высокотемпературный хвост, простирающийся до температур 1400–1600 К. Спектры такой же формы наблюдались при облучении графитов низкоэнергетическими ионами плазмы также в работах [3, 9–11]. В ряде случаев, например, при облучении мелкозернистого графита МПГ-8 ионами водорода с энергией $100 \text{ эВ} \cdot \text{H}^{-1}$, регистрировался заметный максимум в области температур 1100–1300 К. Положение основного пика (700–850 К) спектров термодесорбции образцов, облученных ионами низких энергий (НЭО) и электронами, совпадает (рис. 2) и значительно отличается от положения основных пиков в спектрах ВЭО. Можно заключить, что процессы, обеспечивающие захват дейтерия при облучении ионами низких энергий и электронами, а также природа дейтериевых ловушек одинаковы и отличаются от наблюдаемых при облучении быстрыми ионами.

Действительно, в этих случаях кинетический механизм захвата не может работать. Захват дейтерия может осуществляться за счет энергии неупругих взаимодействий электронов и ионов, в том числе отрицательных, с поверхностью. При таких взаимодействиях в приповерхностных слоях создаются ак-

тивные центры, способные обеспечить диссоциацию сорбированных молекул дейтерия, проникновение атомов дейтерия через поверхность и их захват. Проникающие через поверхность ионы низких энергий захватываются в те же ловушки. Такой механизм можно назвать "потенциальным захватом". Кривые на рис. 1 показывают, что при энергиях ионов $< 200 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ потенциальный механизм обеспечивает большую часть захвата, и вероятность потенциального захвата слабо зависит от энергии ионов в исследованном диапазоне. При энергии $200 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ примерно половина дейтерия выделяется в области температур $T \geq 900 \text{ К}$. Поэтому, можно заключить, что оба вида захвата играют примерно равную роль.

Пик или плечо на ТДС спектрах в области 500–600 К появляются также в результате распада ловушек, образованных по потенциальному механизму. Об этом свидетельствует тот факт, что в этой области энергий находится основной пик термодесорбции из графитов, захвативших водород на атмосфере за счет энергии взаимодействия с молекулами воды [12].

Наличие высокотемпературного хвоста в спектрах ТДС указывает на то, что атомы водорода, проникающие через поверхность по потенциальному механизму могут диффундировать в глубину и захватываться там в высокотемпературные ловушки.

3. Зависимость захвата дейтерия от времени облучения. При одинаковых дозах облучения захват дейтерия во всем исследованном энергетическом интервале оказывался большим, если плотность тока ионов была меньше, а время облучения, соответственно, больше (рис. 1а). Захват быстрых ионов зависит от дозы облучения и не зависит от длительности облучения, в то время как диссоциация молекул и проникновение атомов дейтерия в приповерхностный слой по потенциальному механизму растет со временем эксперимента. Поэтому, можно полагать, что зависимость захвата дейтерия, как в НЭО, так и ВЭО от времени облучения при фиксированной дозе объясняется потенциальным механизмом захвата.

Увеличение времени облучения приводит к росту всех частей ТДС спектров ВЭО, указывая на то, что атомы дейтерия, проникающие в СФС по потенциальному механизму, занимают ловушки, созданные быстрыми ионами в зоне торможения, а также захватываются в более глубоких слоях. Число ловушек, созданных быстрыми ионами, растет с ростом их энергии. Однако, увеличение захвата в ВЭО при увеличении длительности облучения, практически не зависит от энергии ионов (рис. 1а). Этот факт указывает на то, что при заполнении ловушек в зоне торможения атомами, проникающими в СФС по потенциальному механизму, лимитирующим фактором являются именно диссоциация молекул и проникновение атомов дейтерия через поверхность.

4. Зависимость захвата и десорбции дейтерия от температуры облучения. Результаты, представленные на рис. 3а и б, подтверждают отмечавшийся ранее факт уменьшения захвата дейтерия с увеличением температуры облучения [13–15]. Вместе с тем, следует обратить внимание на то, что характер этого уменьшения различен для образцов, облученных ионами 800 и $200 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$. Различны также температурные изменения ТДС спектров этих образцов (рис. 4а и 4б). Видно, в частности, что при росте температуры облу-

чения ВЭО до 600 К (рис. 3а и 3б) значительно уменьшается количество дейтерия, захваченного как в низкотемпературные приповерхностные ловушки, так и в ловушки в зоне торможения и за ней.

В разделе 2 было показано, что атомы дейтерия, проникающие в ВЭО по потенциальному механизму, захватываются в ловушки обоих этих типов. Поэтому наблюдаемое при этих температурах уменьшение захвата, связанное с изменениями обеих частей спектра, можно объяснить уменьшением активности потенциального механизма захвата за счет уменьшения поверхностной сорбции дейтерия в этом диапазоне температур.

Ионы с энергией $200 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ сами захватываются в поверхностные ловушки и, с другой стороны, создают мало ловушек в зоне торможения. Поэтому прекращение работы потенциального механизма захвата при повышении температуры до 600 К не оказывает значительного влияния на захват частиц и ТДС спектры НЭО.

Следующие этапы уменьшения десорбции связаны с уменьшением захвата внедряющихся ионов, как в низкоэнергетические поверхностные ловушки, так и в ловушки в зоне торможения и в более глубоких слоях. Однако, даже при 1200 К регистрируется заметный и увеличивающийся с ростом энергии захват дейтерия в глубоких слоях CFC.

5. Формирование и десорбция дейтерометана. Из образцов CFC и PG, облученных при температуре 400–500 К, в составе молекул CD_4 эмитировалось до 5 % всего удерживаемого дейтерия при энергии ионов $50 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$. При энергии $1000 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ выход дейтерия в составе CD_4 составлял примерно 16–20 % общей десорбции.

Облучение CFC электронами или под плавающим потенциалом приводило к значительной эмиссии CD_4 (рис. 5), в то время как скорость десорбции из образцов PG, облученных в тех же условия, была ниже чувствительности масс-спектрометра ($5 \cdot 10^{11} \text{ CD}_4 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$). Этот факт показывает, что молекулы CD_4 формируются в углеродных структурах с высоким уровнем дефектов, существовавших до (CFC) и/или созданных во время облучения (CFC, PG).

Позиция пиков на ТДС спектре CD_4 коррелирует с положением основного пика D_2 спектров и смещается в сторону больших температур, когда энергия ионов возрастает (рис. 2а и 2б). Видно, что CD_4 десорбируется, когда значительная часть удерживаемого дейтерия уже покинула образец. Можно предположить, что поры и микро каналы, образующиеся при удалении дейтерия, способствуют диффузии молекул CD_4 к поверхности.

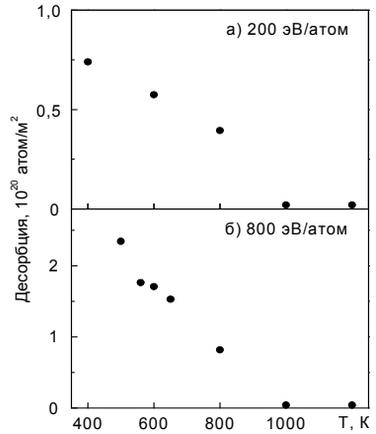


Рис. 7. Температурная зависимость десорбции дейтерия в составе CD_4 из CFC N11, облученного ионами с энергией $200 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ (а) и $800 \text{ эВ} \cdot \text{D}^{-1}$ (б)

Температурная зависимость термодесорбции дейтерометана в целом повторяет аналогичную зависимость для дейтерия (рис. 7). Обращает на себя внимание полное прекращение его образования при температурах, больших $T \approx 1000$ К.

Заключение

В работе методом термодесорбционной спектроскопии изучены захват и удержание дейтерия в трехразмерном композите CFC N11 и пиролитическом графите PG99 при облучении ионами и электронами дейтериевой плазмы.

Показано, что: 1) захват дейтерия в исследованные материалы имеет место, даже когда энергия имплантируемых ионов приближается к нулю; 2) дейтерий захватывается при облучении электронами плазмы; 3) при одинаковых дозах облучения удержание дейтерия больше, когда потоки ионов меньше, то есть захват дейтерия возрастает при увеличении времени облучения; 4) характер уменьшения захвата дейтерия с ростом температуры облучения различен для ионов с разными энергиями; 5) температура выхода молекул CD_4 коррелирует с температурой главного максимума термодесорбции дейтерия.

Ионы дейтерия с энергий ≥ 200 эВ/D захватываются в ловушки, созданные за счет их кинетической энергии. Такой захват может быть назван "кинетическим захватом".

Захват дейтерия может осуществляться за счет энергии неупругих взаимодействий электронов и ионов с поверхностью. При таких взаимодействиях в приповерхностных слоях создаются активные центры, способные обеспечить диссоциацию сорбированных на поверхности молекул дейтерия, проникновение атомов дейтерия через поверхность и их захват. Ионы низких энергий захватываются в те же ловушки. Такой механизм можно назвать "потенциальным захватом".

При энергиях ионов < 200 эВ/D потенциальный механизм обеспечивает большую часть захвата. Атомы, проникающие через поверхность по потенциальному механизму, могут захватываться в ловушки, созданные за счет кинетической энергии быстрых ионов в зоне торможения. При одинаковых дозах облучения захват по потенциальному механизму растет при увеличении времени облучения. Активность потенциального механизма снижается при росте температуры облучения до ≈ 600 К.

Количество дейтерия, захватываемого и удерживаемого в материале, зависит от особенностей действия механизмов захвата при соответствующей температуре облучения и энергии облучающих ионов.

Молекулы CD_4 формируются в углеродных структурах с высоким уровнем дефектов. Они десорбируются, когда значительная часть удерживаемого дейтерия уже покинула материал. Можно предположить, что поры и микроканалы, образующиеся при удалении дейтерия, способствуют диффузии молекул CD_4 к поверхности.

Список литературы

1. Takeishi T., et al. // *J. Nucl. Mater.*, 2006. Vol. 349. P. 327.
2. Alimov V., Roth J. // *Physica Scripta*, 2007. Т. 128. P. 6.
3. Begrambekov L., Buzhinsky O., et al. // *Physica Scripta*, 2004. Т. 108. P. 72.
4. Беграмбеков Л. Б., Айрапетов А. А. и др. // Научная сессия МИФИ-2007. Сборник научных трудов. – М., Т. 4: Физика плазмы. 2007. С. 94.
5. Moller W., Sherzer B. M. U. // *J. Appl. Phys.*, 1988. Vol. 64. P. 4860.
6. Doyle B. L., Wampler W. R., Brice D. K. // *J. Nucl. Mater.*, 1981. Vol. 103–104. P. 513.
7. Vietzke E. *Chemical Erosion in Physical Processes of the Interaction of Fusion Plasmas with Solids* / Vietzke E., Haasz A. A. – San Diego: Academic Press. Inc., 1996. P. 135.
8. Winter J., Esser H.G. et al. // *J. Nucl. Instr. Meth. B*, 1987. Vol. 23. P. 538.
9. Fernandez V., Bardon J., Palmari J. P. // *J. Nucl. Mater.*, 1990. Vol. 176–177. P. 1005.
10. Беграмбеков Л. Б. и др. // Научная сессия МИФИ-2004. Сборник научных трудов. – М., Т. 4: Физика плазмы. 2004. С. 95.
11. Русинов А. А. и др. – Научная сессия МИФИ-2007. Сборник научных трудов. – М., Т. 4: Физика плазмы. 2007. С. 123.
12. Begrambekov L., Brosset C. et al. // *J. Nucl. Mater.*, 2007. Vol. 363–365. P. 1148.
13. Haasz A. A., Davis J. W. // *J. Nucl. Mater.*, 1996. Vol. 232. P. 219.
14. Alimov V. Kh. et al. // *J. Nucl. Mater.*, 1992. Vol. 187. P. 191.
15. Yamauchi Y. et al. // *J. Nucl. Mater.*, 1997. Vol. 241–243. P. 1016.

RESEARCH OF MECHANISMS OF DEUTERIUM TRAPPING IN CARBON AND CARBON COMPOSITE UNDER PLASMA IRRADIATION

L. B. Begrambekov, A. A. Ayrapetov, A. A. Kuzmin, P. A. Shigin, S. V. Vergazov

Thermal desorption spectrometry is used for investigation of energy, flux and temperature dependence of deuterium retention in plasma irradiated CFC and pyrolytic graphite. In particular, it is shown 1) deuterium is trapped, when irradiation ion energy approaches zero, and under electron irradiation, 2) deuterium trapping is flux depended, 3) temperature dependence of trapping is influenced by ion irradiation energy. Two mechanisms of tapping are considered. Their interplay explains the peculiarities of deuterium trapping.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГАЗОСТАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КАК ОДИН ИЗ ФАКТОРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ СТОЙКОСТЬ ДЕТАЛЕЙ И УЗЛОВ В СРЕДЕ ВОДОРОДА

Т. В. Бондаренко, С. Н. Коденцев, В. И. Холодный

ОАО "Конструкторское бюро Химавтоматики"
cadb@comch.ru

Создание новых образцов водородной техники акцентирует внимание на проблеме водородной деградации физико-механических свойств конструкционных материалов (КМ), проявляющейся в снижении прочностных и пластических характеристик, снижении малоциклового усталости, трещиностойкости, усталостной и длительной прочности и приводящей, в конечном итоге, к преждевременному разрушению конструкции.

Водородная деградация КМ – это многообразные проявления различных факторов вредного влияния водорода на прочность и целостность конструкции, которая проявляется в виде [1]:

- обратимого водородного охрупчивания;
- химической и физико-химической деградации металлов;
- "водородной деструкции".

В первой группе явлений отрицательное воздействие водорода полностью снимается при его удалении из металла и рабочей атмосферы, тогда как вторая и третья группы явлений вносят в структуру металлов необратимые изменения, которые остаются при удалении водорода.

Следует отметить, что механизмы и условия возникновения необратимых изменений достаточно и глубоко изучены и предложены эффективные методы борьбы с ними [2].

Обратимое водородное охрупчивание представляет собой наиболее слабое звено в представлениях о взаимодействиях водорода с металлами, а именно взаимодействия атомов водорода, ионного остова и электронной подсистемы металлов. Оно присуще большинству сплавов на основе железа, а также другим сплавам, не образующим гидридов в условиях низкотемпературного взаимодействия (до 473 К).

Размер атома водорода минимальный, поэтому водород легко проникает в субмикроразрывы структуры материала. Водород во время деформирования материала (железа и его сплавов), хемосорбируясь на активированных деформацией внешних и внутренних поверхностях в поврежденных объемах или дислокационных скоплениях, ослабляет межатомные связи металла, облегчая их разрыв и перестройку. В зависимости от условий результатом такого взаимодействия может быть облегчение или пластического течения, или избирательного разрушения металла. Для того, чтобы вызвать ощутимые изменения этих свойств, необходимо создать концентрацию водорода в соотношении

с атомами металла 1 : 1. При равномерном распределении водорода в стали наибольшая концентрация, которую можно достичь при эксплуатации конструкций в водородосодержащей среде, составляет 1 атом водорода на 10^3 – 10^4 атомов металла. Поэтому основной причиной, обуславливающей изменения свойств, является стремление атомов водорода к локализации [3].

Существуют два вида локализации водорода в металлах.

Первый заключается в том, что в кристаллической решетке металла энергетически выгодна локализация водорода в кластерах, имеющих вид почти периодической решетки водородной подсистемы, период которой совпадает с параметром решетки металла. Последнее означает, что атомная концентрация водорода в таких обогащенных водородом зонах приближается к единице.

Второй вид локализации водорода – сегрегации в дефектах кристаллического строения. Значение этого аспекта для поведения материалов в присутствии водорода обусловлено тем, что, во-первых, именно дефекты строения определяют свойства реальных материалов, во-вторых, локальная концентрация водорода в дефектах превышает среднее для микрообъемов значение в 10^3 – 10^4 раз, достигая в атомных пропорциях соотношения $\sim 1 : 1$. Такое количество водорода в дефектах способно существенно повлиять на поведение материала в целом. Квантово-механические расчеты показывают, что в местах с уменьшенной электронной плотностью, которыми являются дефекты строения и поверхности раздела, наиболее достоверным является существование отрицательного иона водорода, что и вызывает уменьшение сил связи между атомами металла [4].

Структуры исходного и поврежденного водородом материала значительно отличаются. На микрофотографиях (рис. 1), полученных методом просвечивающей микроскопии, показана структура никеля до и после наводороживания [5]. Если в исходной структуре (до наводороживания) границы зерен практически неразличимы, то процесс наводороживания резко обостряет дефектность структуры: границы зерен четко обозначены, поры по отдельным границам сливаются, образуя микротрещины, что приводит в конечном итоге к межкристаллитному разрушению материала.

Адекватно поведение водорода при его миграции под действием пластической деформации по дефектам структуры в реальных конструкциях.



а



б

Рис. 1. Структура исходного а) и наводороженного б) никеля

Из вышесказанного вытекает важный практический вывод о том, что реальное поведение материалов определяет водород, локализованный в дефектах строения; его общее количество в металле не соответствует степени опасности водородной дегградации.

Следовательно, для достоверной оценки работоспособности материалов и конструкций при воздействии водорода необходимо учитывать не только результаты испытаний в условиях, имитирующих наиболее жесткие условия эксплуатации, но и следует проследивать историю материала от его получения до изготовления конкретных деталей и узлов, поскольку изменение структуры материала в процессе технологических переделов вносит свои коррективы в процесс водородостойкости конструкции.

Таким образом, для обеспечения безаварийной эксплуатации деталей и узлов в среде водорода конструкционные материалы, применяемые для их изготовления, должны иметь *абсолютно бездефектную структуру*, что является, в принципе, за редким исключением (гранульные технологии), невыполнимой задачей. Практически все деформируемые заготовки – прутки, листы, трубы, поковки и штамповки – наследуют качество литых слитков, из которых они изготавливаются, в процессе пластической деформации частично сохраняют дефекты типа микронесплошностей, отрицательно влияющие на герметичность и механические характеристики материала. Однако не все сложнопрофильные детали возможно изготовить механической обработкой из поковок или штамповок. В таких случаях единственным технологическим решением является изготовление фасонных литых деталей, которые невозможно существующими способами получить без дефектов (микропор, рыхлот, трещин, раковин и т. п.). Возникающие в основном при кристаллизации сплава, они снижают качество деталей, вызывают брак, обнаруживаемый при рентгеновском контроле, испытаниях на герметичность и в процессе механической обработки. Более того, наличие субмикроскопических искажений в металлической матрице способствует адсорбции водорода на поверхности дефектов, захвата их движущимися дислокациями и "затягиванием" его внутрь металла, образуя при деформациях сегрегации, приводящие в конечном итоге к разрушению конструкций.

На практике создание современных энергетических установок, работающих на водородном компоненте топлива, во многом успешно определяется правильностью выбора конструкционных материалов и технологий их получения. Материаловедческие аспекты выбора материалов и подтверждения их работоспособности в конструкции достаточно широко изложены ранее [6, 7].

Экспериментально установлено нестабильное поведение в газообразном водороде литейных материалов и сварных соединений. Известно, что литая сталь характеризуется более сильной исходной поврежденностью в виде микропор, раковин и трещин в сравнении с деформированной. Она имеет более крупное первичное зерно и его измельчение представляет сложную задачу, в такой стали наиболее выражена разнородность. Термическая обработка литых заготовок по обычным режимам не устраняет в полной мере структурные особенности литого металла. Аналогичная ситуация наблюдается в зоне сварного шва: крупное зерно в околосварной зоне, наличие внутренних пор и усадочных раковин ухудшает качество соединения, снижает до 10 % проч-

ностные и пластические характеристики материалов при испытаниях на воздухе. Внутренние дефекты, как в отливках, так и в сварных соединениях являются ловушками водорода, а пластическая деформация провоцирует рост трещин по дефектному строению материала.

Одним из факторов повышения качества материала является применение дополнительного технологического приема – высокотемпературной газостатической обработки (ВГО), позволяющей существенно снизить количество внутренних дефектов и заметно повысить уровень физико-механических характеристик материала. Данный прием основан на использовании всестороннего изостатического прессования при высоких давлениях и температуре. Сущность ВГО заключается в следующем. Заготовки помещаются в газостат, где рабочим телом является инертный газ, который при высоком давлении превращается в квазижидкость. Режимы ВГО в зависимости от обрабатываемого материала определяются исходя из следующих параметров: давление $250 \div 2000$ кгс/см², температура $725 \div 1525$ К, время выдержки при таких условиях от 1 до 6 ч.

В процессе ВГО создаются условия, когда удельное давление среды превышает условный предел текучести материала при температуре обработки. Возникающая при этом пластическая деформация приводит к частичному или полному исчезновению в отливках внутренних, не имеющих выхода на поверхность, дефектов типа микропор, рыхлот, трещин, раковин, что ведет к повышению плотности, герметичности, механических свойств. Как правило, температура ВГО не должна превышать температуру начала собирательной рекристаллизации и перегрева. Процесс ВГО не влияет на конфигурацию заготовки.

На примере широко применяемой в водородной технике нержавеющей стали с метастабильным аустенитом и небольшим количеством δ -феррита 12X18H10T и ее литейном аналоге 10X18H11БЛ рассмотрим влияние высокотемпературной газостатической обработки на уровень физико-механических характеристик и водородостойкость.

Механические свойства заготовок, полученных методом литья по выплавляемым моделям, лишь немного уступают свойствам деформированных полуфабрикатов.

Увеличение плотности литого и деформированного материала до и после проведения ВГО показано в табл. 1, а изменение механических характеристик – в табл. 2. Испытания проводились на гладких цилиндрических образцах, изготовленных из литого и деформированного материала.

Таблица 1

Влияние ВГО на плотность литой 10X18H11БЛ и деформированной стали 12X18H10T, $T = 293$ К

Материал	Плотность, г/см ³		Уплотнение, г/см ³
	в состоянии поставки	после ВГО	
12X18H10T	7,84	7,85	0,01
10X18H11БЛ	7,70	7,85	0,15

Таблица 2

Влияние ВГО на механические характеристики литой 10X18H11БЛ и деформированной стали 12X18H10Т, $T = 293$ К

Материал	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	КСУ
	кгс/мм ²		%		кгс·м/см ²
12X18H10Т	57,8	28,5	58,0	78,6	26,8
12X18H10Т после ВГО	58,2	28,0	74,8	81,0	27,0
10X18H11БЛ	49,1	24,0	45,6	58	–
10X18H11БЛ после ВГО	54,9	30,3	52,0	72	24

Как следует из приведенных данных, высокотемпературная газостатическая обработка незначительно сказывается на плотности и прочностных характеристиках деформированного материала, существенно повышая лишь пластические характеристики: предыдущая деформация при формировании профиля уже до предела уплотнила структуру материала.

В табл. 3 показано влияние высокотемпературной газостатической обработки на водородостойкость деформированной и литой нержавеющей стали [8].

Стойкость материалов к водородному охрупчиванию оценивается безразмерным коэффициентом β , равным отношению какой либо характеристики, полученной при испытаниях в водороде, к такой же характеристике при испытаниях на воздухе (в инертной среде):

$$\beta = X_{H_2} / X_B,$$

где X – среднее значение, полученное в опыте, нижние индексы: H₂ – в водороде; B – на воздухе (инертной среде).

Таблица 3

Влияние водорода на механические характеристики стали 12X18H10Т и ее литейного аналога 10X18H11БЛ, $T = 293$ К, $P = 10$ МПа

Характеристика	12X18H10Т	10X18H11БЛ			
	Закалка	Нормализация	ВГО	Сварное состояние до ВГО	Сварное состояние после ВГО
$\beta \sigma_B$	1,0	0,75	0,95	0,9	0,95
$\beta^H \sigma_B$	–	0,8	0,8	0,65	–
$\beta \delta$	0,87	0,55	0,9	0,7	0,88
$\beta \psi$	0,88	0,4	0,89	0,9	–

Примечание: индекс Н означает, что испытаниям подвергались образцы с надрезом: концентратор напряжения – V-образный с углом при вершине и радиусом 0,1 мм.

Анализ изменений механических свойств литейной стали показывает, что ВГО существенно повышает пластические характеристики материала в сравнении с нормализованным состоянием, практически приближаясь к характеристикам деформируемого материала. Это обусловлено устранением при газостатическом уплотнении микронесплошностей, способных, в соответствии с теорией "плоскостного давления", быть коллекторами водорода и источниками микроискажений в прилегающих участках. Условия возникновения и развития "водородных трещин" слагаются из напряженности конструкции, упругопластических деформаций и водородостойкости конструкционного материала. Существенно повышая водородостойкость материала за счет устранения дефектности структуры, снижая тем самым вероятность образования трещин, обусловленных воздействием водорода.

Рассматривая сварной шов как литое состояние материала в околошовной зоне, можно наблюдать аналогичный эффект ВГО при обработке сварных соединений в газостате. Уплотнение структуры материала за счет сведения к минимуму внутренних несплошностей тем самым снижает риск охрупчивания материала в водородсодержащей среде.

Таким образом, высокотемпературная газостатическая обработка, как один из технологических приемов повышения работоспособности конструкций в целом, не только повышает плотность отливок, залечивая внутренние дефекты, но и фактически устраняет отрицательное воздействие водородсодержащей среды.

Выводы

Высокотемпературная газостатическая обработка отливок из нержавеющей стали 10X18N11БЛ, равно как и сварных деталей, из деформированной стали 12X18N10Т, обеспечивает:

- повышение плотности отливок и зоны сварного шва;
- снижение количества внутренних литейных дефектов;
- повышение герметичности деталей;
- повышение прочностных (временного сопротивления разрыву, условного предела текучести) и пластических характеристик материала;
- повышение водородостойкости материала.

Список литературы

1. Ткачев В. И., Холодный В. И., Левина И. Н. Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода. Львов: Вертикаль, 1999.
2. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1978.
3. Андрейкив А. Е., Панасюк В. В., Ткачев В. И. Влияние водорода на работоспособность металлических материалов и конструкций. Научно-технический юбилейный сборник. Воронеж: ИПФ "Воронеж", 2001.

4. Юхновский П. И., Ткачев В. И. О состоянии водорода в металле. Физико-химическая механика материалов. № 4, 1987.
5. Денисов Е. А. и др. Влияние радиогенного гелия на сорбцию и термосорбцию водорода никелем. Сборник докладов 3-й международной конференции IHISM-07. Саров, 2007.
6. Бондаренко Т. В. и др. О выборе и работоспособности материалов в водороде. Физико-химическая механика материалов. № 5, 2007.
7. Бондаренко Т. В., Рачук В. С., Холодный В. И. Некоторые аспекты выбора и работоспособности конструкционных материалов, работающих в среде водорода в широком диапазоне температур и нагрузок. Сборник докладов 3-й международной конференции IHISM-07. Саров, 2007.
8. Мешков Н. К. Влияние технологических переделов на водородостойкость литейной нержавеющей стали. Физико-химическая механика материалов. № 4, 2000.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОАКТИВИРУЕМЫХ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ В РЕАКТОРЕ ДЕМО

Т. Н. Компаниец

Санкт-Петербургский государственный университет
kompaniets@pobox.spbu.ru

В данной статье приведен краткий обзор свойств малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей и сформулированы первоочередные задачи по дальнейшему исследованию этих сталей в связи планируемым применением их в реакторе ДЕМО.

Введение

В связи с проектированием термоядерных энергетических реакторов (ДЕМО, ПРОТО) возникает необходимость в новых конструкционных материалах, которые будут работать при более высоких температурах и выдерживать большие нейтронные потоки и дозы, по сравнению с реактором ИТЕР. В частности, интегральная тепловая нагрузка на первую стенку в реакторе ИТЕР будет составлять $\sim 0,07$ МВт·год/ м^2 , а в реакторе ДЕМО ожидается нагрузка до 8 МВт·год/ м^2 . Почти на два порядка большим будет и число смещений на атом в материалах, контактирующих с плазмой. В связи с этим предпочтение отдается конструкционным материалам с объемно-центрированной кубической решеткой, что позволит избежать чрезмерных изменений объема под нейтронным облучением. Наибольшую проблему представляют стали, которые будут применяться в качестве конструкционных материалов первой стенки и бланкета [1]. Свойства сталей должны отвечать весьма разнообразным требованиям, которые сформулированы в работе [2]. На сегодняшний день наиболее приемлемыми с точки зрения применения в ДЕМО являются ферритно-мартенситные стали. По сравнению с аустенитными сталями, применяемыми в проекте ИТЭР, они имеют большую теплоемкость, меньший коэффициент термического расширения и более высокую теплопроводность. Ниже будет приведен краткий обзор свойств наиболее перспективных сталей и сформулированы первоочередные задачи по дальнейшему исследованию этих сталей в связи планируемым применением их в реакторе ДЕМО.

Наведенная радиоактивность и изменение состава стали под действием нейтронного облучения

Во многих странах (ЕС, Россия, США, Китай) разрабатываются и создаются малоактивируемые ферритно-мартенситные стали типа Еврофер-97, JLF-1, F82H, CLAM, Русфер Э-181, в которых элементы, дающие длительную радио-

активность при нейтронном облучении (ниобий и молибден) заменены, на вольфрам, ванадий и тантал [3–6]. Тем не менее, радиационные свойства большинства созданных малоактивируемых сталей еще не вполне удовлетворительны [7, 8]. Спад радиоактивности в наиболее перспективных сталях до уровня, допустимого для работы робототехники, примерно одинаков для разных малоактивируемых сталей и происходит за ~ 100 лет по сравнению с тысячами лет для обычных сталей. Медленный спад радиоактивности после 100 лет выдержки происходит из-за долгоживущих радиоактивных изотопов микропримесей, главным образом, из-за Nb-94 (рис. 1) [9],

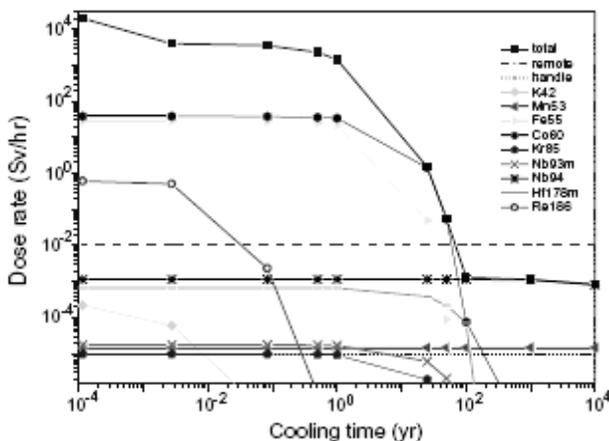


Рис. 1. Мощность дозы в зависимости от времени выдержки после облучения для малоактивируемой ферритно-мартенситной стали CLAM [9]

Образующегося при нейтронном облучении из Nb-93, который всегда сопровождается танталом. Период полураспада этого изотопа превышает 10^4 лет.

Помимо появления высокой остаточной радиоактивности, под действием облучения может изменяться и состав сталей. В работе [10] рассчитана скорость трансмутации элементов, входящих в Еврофер, для двух типов бланкетов и показано, что состав стали будет изменяться в результате реакций с нейтронами. В частности, помимо наработки водорода и гелия, будет происходить увеличение концентрации V, Mn и Re и выгорание W и Ta. В связи с этим вопрос об оптимизации состава перспективных сталей с точки зрения наведенной радиоактивности нельзя считать закрытым. Необходимы также дальнейшие исследования влияния изменения состава сталей под нейтронным облучением на их служебные характеристики.

Структура ферритно-мартенситных сталей и влияние термической обработки на структуру, и прочностные свойства

В работе [11] приведены изображения стали F82H (рис. 2) после термообработки ($1040\text{ }^\circ\text{C}/0,5\text{ ч}$ и $750\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ ч}$), на которых видно, что сталь представляет собой речечный мартенсит.



Рис. 2. Микроструктура мартенситной стали [11]

Часто внутри мартенситных пакетов между кристаллитами мартенсита, присутствуют прослойки остаточного аустенита. Размеры кристаллов любой морфологии мартенсита определяются величиной исходного зерна аустенита. К особенностям мартенситного превращения относится то, что оно происходит только при непрерывном охлаждении. Задержка охлаждения при температуре выше температуры конца мартенситного превращения приводит к стабилизации аустенита. Аустенит становится более устойчивым. При последующем охлаждении его превращение затруднено и протекает с меньшей интенсивностью и полнотой.

На свойства ферритно-мартенситных сталей значительное влияние оказывает термообработка. Стандартная термообработка для ферритно-мартенситных сталей состоит из нормализации и отжига [6]. Нормализация состоит в прогреве до температуры, при которой феррит (объемно-центрированная решетка) превращается в аустенит, и охлаждения. Для сталей с 5–12 % хрома эта процедура приводит к образованию мартенсита (объемно-центрированной тетрагональной структуры). После нормализации сталь содержит большое число дислокаций. Чтобы уменьшить количество дислокаций сталь отжигают. Во время отжига выделяются карбиды $M_{23}C_6$ (M – хром, железо и молибден) и соединения типа MX, где M – ванадий или ниобий, а X – углерод или азот. $M_{23}C_6$ находятся, в основном, на границах зерен, а MX – в матрице.

Прочностные свойства исходных сталей в зависимости от состава и структуры достаточно интенсивно изучаются [3, 12]. В работе [13] исследовано влияние термических отжигов на структуру и прочностные свойства стали Еврофер-97. Исходное состояние этой стали имеет структуру речного мартенсита с двумя типами карбидов: хромовые типа $M_{23}C_6$, расположенных, главным образом, на границах прежнего аустенита и мартенситных реек, и карбиды тантала и ванадия. Структурные перестройки в стали Еврофер возникают даже при температурах меньших, чем рабочая. Прогрев в течение 1000 ч при 500 °C и 600 °C приводит к укрупнению мартенситных реек, укрупнению карбидов и сегрегации фосфора на границах зерен. Укрупнение карбидов приводит

к обеднению хромом границ зерен и облегчает сегрегацию фосфора. После 10000 ч прогрева сталь частично перекристаллизована в равноосный феррит с размерами зерен порядка 1 микрона. Несмотря на очевидные различия микроструктуры, испытания на ударную вязкость по Шарпи не выявили разницы между сталями, подвергнутыми разной термической обработке. С другой стороны, по данным работы [14] отжиг сталей JLF-1 и CLAM при практически такой же температуре (823 К, 2000 ч) приводит к увеличению микротвердости по Виккерсу при комнатной температуре, при этом пластичность практически не изменяется. Отжиг при 973 К (100 ч) приводит к уменьшению предела прочности на разрыв, а также к деградации характеристик ползучести. По данным работы [15] увеличение концентрации тантала и азота приводит к увеличению сопротивления ползучести ферритно-мартенситной стали 9Cr–2W–0,2V–Ta. Таким образом, термическая обработка может существенно изменять структуру перспективных сталей, а степень влияния структурных изменений на прочностные свойства исследована недостаточно.

Влияние облучения на свойства перспективных ферритно-мартенситных сталей

Достаточно много исследований посвящено изменению свойств ферритно-мартенситных сталей под действием различного облучения. При облучении нейтронами происходит постоянное изменение микроструктуры, которое приводит к агломерации вакансий и междоузельных атомов в полости и дислокационные петли, что приводит к распуханию. Размер петель возрастает с ростом температуры, и они постепенно превращаются в сеть дислокаций [6]. Сравнительное исследование, проведенное в работе [16], показало, что в необлученном состоянии механические свойства всех сталей (Еврофер, F82H, Ортифер, JLF-1, CLAM) практически эквивалентны, однако при облучении до 30,2 дпа при $T = 336\text{ }^{\circ}\text{C}$ Еврофер испытывает более сильное упрочнение, имеет меньшее равномерное удлинение, но большее полное удлинение по сравнению со сталью F82H.

С другой стороны, по данным работы [17] при облучении быстрыми нейтронами у стали Еврофер наблюдается меньшее упрочнение и охрупчивание по сравнению с остальными малоактивируемыми сталями. Облучение сталей нейтронами при температуре ниже 400 С [5] приводит к потере пластичности, сдвигу температуры вязко-хрупкого перехода, уменьшению трещиностойкости.

Поверхностное наноструктурирование существенно улучшает прочностные свойства [12]. Такая обработка поверхностных слоев изменяет структуру дислокаций, уменьшает размер зерен до нано или субмикронного размера. Один из способов поверхностного наноструктурирования стали ЭК-181 является ультразвуковая обработка между закалкой и отжигом. Отжиг существенно уменьшает внутренние напряжения, возникающие при ультразвуковой обработке. Кроме того, выделение в процессе отжига частиц карбида ванадия на границах зерен образцов с нанокристаллическим поверхностным слоем будет существенно увеличивать термостабильность. В целом, у нанострукту-

рированных материалов лучше сопротивление облучению благодаря большой величине отношения свободной поверхности к объему. С другой стороны, наноструктурирование может отрицательно влиять на сопротивление крипу [18]. В работе [19] была предложена термомеханическая обработка ферритно-мартенситных сталей, которая приводила к улучшению их механических свойств. Термомеханическая обработка, использованная в этой работе, состоит из аустенизации при 1000–1400 °С (1–5 ч) (для того, чтобы преобразовать объемноцентрированную кубическую решетку феррита в гранцентрированный кубический аустенит и растворить существующие преципитаты), охлаждения до температуры горячей прокатки (600–1000 °С), горячей прокатки, отжига при температуре горячей прокатки и охлаждения в воздухе для трансформации аустенита в мартенсит. Если необходимо, сталь подвергалась дополнительному отжигу при 650–850 °С для улучшения пластичности и прочности. Идея улучшения состоит в создании мелких кластеров MX так, чтобы они формировались прежде, чем сформируются крупные кластеры $M_{23}C_6$, делая невозможным образование $M_{23}C_6$. Места для зарождения MX кластеров вводились горячей прокаткой. Прямая корреляция между морфологией карбидов типа $M_{23}C_6$ и температурой вязко-хрупкого перехода наблюдалась и в ODS сталях [20]. Из приведенного выше краткого обзора литературы понятно, что механические свойства перспективных сталей даже в исходном состоянии до сих пор не полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам для ДЕМО.

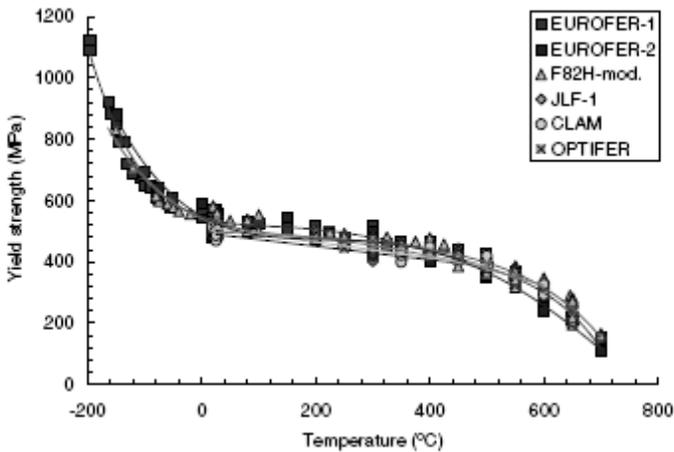


Рис. 3. Зависимость предела текучести от температуры для необлученных ферритно-мартенситных сталей [16]

Влияние водорода на механические свойства перспективных ферритно-мартенситных сталей

Для того, чтобы полностью охарактеризовать перспективные материалы необходимо тщательно изучить и проанализировать их свойства в отношении транспорта изотопов водорода. Эти данные необходимы для оценки перспективных

материалов, как с точки зрения экологической безопасности, так и с точки зрения экономии топлива. Параметры взаимодействия водорода с перспективными малоактивируемыми сталями и влияние водорода на механические свойства этих сталей пока исследованы весьма мало. Большая часть исследований выполнена при облучении сталей ионами водорода или дейтерия [21–23]. Понятно, что такие исследования несут информацию о взаимодействии водорода со сталями с нарушенной структурой. Что касается взаимодействия с газообразными изотопами водорода, то существуют только отдельные исследования [24–26], которые не позволяют составить полное представление как о кинетике и энергетике взаимодействия с водородом, так и о влиянии водорода на прочностные свойства [7].

Влияние водорода на механические свойства малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей исследовано, в основном, при комнатной температуре. В работе [27] было обнаружено сильное влияние водорода на механические свойства стали F82H. Следует также отметить, что для дуплексных сталей трещины при наводороживании (рис. 4) наблюдались, главным образом, в ферритной фазе [28].

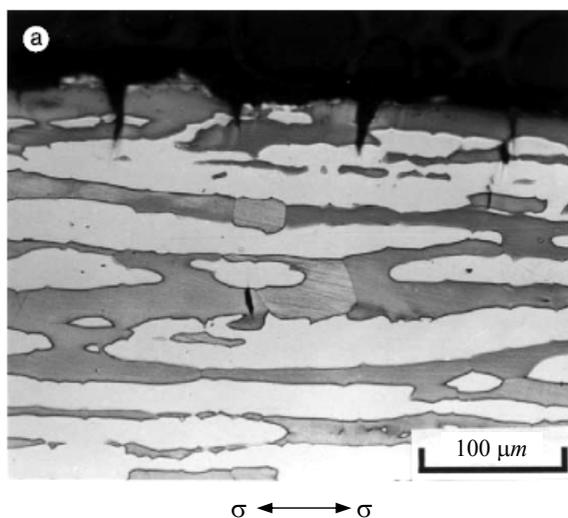


Рис. 4. Микрофотография дуплексной стали (светлое – острова аустенита) после экспозиции в водороде. Стрела показывает направление нагрузки [28]

Для Еврофер-97 также наблюдалась потеря пластичности при содержании водорода от 1,6 до 5,6 массовых ppm [29], причем результаты имели значительный разброс, что авторы связывают с гетерогенностью границ зерен. В работе [30] проведено исследование механических свойств стали F82H после различных типов термической обработки: 1) нормализация при 1040 °С в течение 0,5 ч и охлаждение на воздухе; 2) нормализация, отжиг при 625 °С – 1 ч и охлаждение на воздухе; 3) нормализация, отжиг при 750 °С – 2 ч и охлаждение на воздухе – стандартная обработка для такой стали. Падение пластичности наблюдалось при концентрациях водорода от 0,6 до 1 массовых ppm, причем

наилучшие показатели были у стали подвергнутой стандартной термической обработке. Опыты в этой работе проводились при комнатной температуре. Следует отметить, что имеется очень мало исследований влияния водорода на прочностные свойства при повышенных температурах. Это связано с тем, что в большинстве работ насыщение водородом производится из электролита, и при механических испытаниях уже при температуре 120–150 С значительное количество водорода выходило из образца [31]. Предложенный в работе [32] метод насыщения стали водородом для механических испытаний при повышенных температурах, состоящий в помещении в полость внутри гантели гидридов для создания высокого давления водорода, вряд ли может считаться удовлетворительным из-за возникновения значительного градиента концентрации водорода вдоль стенки гантели (рис. 5), делающего полученные результаты весьма неопределенными.

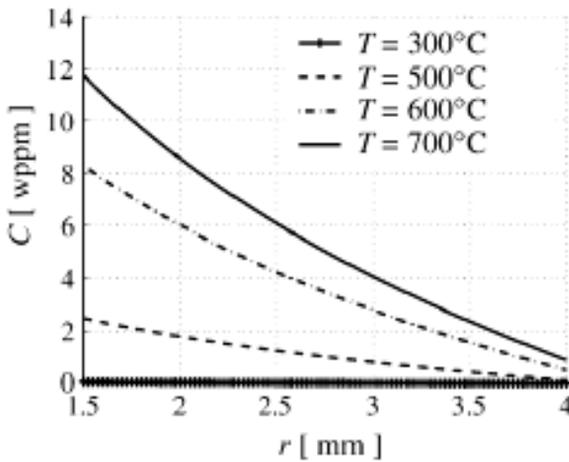


Рис. 5. Распределение концентрации водорода вдоль стенки гантели [32]

Для уменьшения вредного воздействия водорода на стали ряд авторов предлагает использовать защитные покрытия. Попытки использовать в качестве защитного покрытия естественный окисел на поверхности стали Еврофер'97 не дали результатов [33]. В работах [34, 35] исследовано покрытие из окиси эрбия, а в работах [36–38] исследованы покрытия из алюминия, полученные погружением в расплав или химическим осаждением.

Несмотря на обнадеживающие результаты (снижение водородопроницаемости почти на 2 порядка в области давлений водорода в десятки торр), применение покрытий для защиты от насыщения водорода конструкционных материалов для ДЕМО требует большого дополнительного объема исследований, прежде всего связанных с выяснением стойкости этих покрытий под действием ионного и нейтронного облучения. Кроме того, ни в одной из работ, где были исследованы защитные покрытия, не приведены кривые установления стационарного потока, поэтому на основании полученных результатов трудно сделать вывод о том, как поведут себя покрытия при длительной работе в водородосодержащей среде.

Влияние гелия на структуру и свойства перспективных ферритно-мартенситных сталей

В реакторе ИТЭР количество наработанного гелия в корпусе blankets по разным оценкам может составлять 170–270 арут. Уже при таком содержании гелия величина вязкого разрушения конструкционных материалов (КМ), которая характеризует конструкционную надежность материалов, катастрофически уменьшается и составляет $\sim 0,2$ – $0,4$ от исходного значения. Для материалов реактора ДЕМО, контактирующих с тритийсодержащей плазмой, ожидается накопление гелия до нескольких тысяч арут.

Эксперименты с облучением ионами гелия [39] показали, что в ферритно-мартенситных сталях образуются гелиевые пузыри большего размера, чем в аустенитных сталях, причем в ферритной и мартенситной фазах образуются пузыри разных размеров при одних и тех же условиях (в мартенситных зернах образуются пузыри меньшего размера, чем в ферритных). Распухание максимально для ферритных сталей и ферритной компоненты ферритно-мартенситных сталей. При одинаковых условиях распухание феррита в несколько раз превышает распухание мартенсита. В работе [40] показано, что при облучении ионами гелия мартенситных сталей с 9 % хрома (Т91 и ЕМ10) образуется много гелиевых пузырей, наблюдается межкристаллитное охрупчивание и потеря пластичности. В работе [41] наблюдалось существенное изменение температуры перехода в хрупкое состояние после облучения ионами гелия (рис. 6).

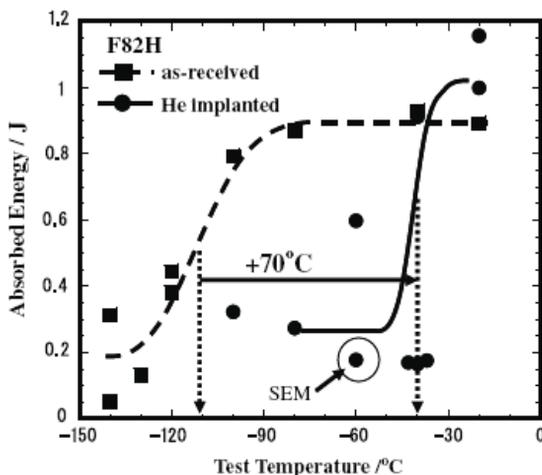


Рис. 6. Температурная зависимость ударной вязкости по Шарпи для облученных и необлученных образцов [41]

Эффективное давление гелия в микропузырях может достигать многих сотен атмосфер, что, в свою очередь, может приводить не только к существенным изменениям электронной и кристаллографической структуры металлов, но и к локальным разрушениям. Эти явления повлекут за собой изменения в поглощении водорода и, соответственно, синергетическое воздействие водорода и радиогенного гелия на механические свойства перспективных сталей, причем это воздействие может существенно отличаться от воздействия этих газов на свойства аустенитной стали.

Выводы

Из приведенного краткого обзора следует необходимость:

- 1). дальнейшей оптимизации состава и структуры перспективных сталей с целью как уменьшения наведенной радиоактивности и сокращения времени выдержки сталей для достижения допустимого уровня радиации, так и для улучшения механических свойств с учетом условий их работы в реакторе ДЕМО;
- 2). выбора оптимальных условий термической обработки сталей, приводящих оптимальным прочностным свойствам;
- 3). тщательного определения параметров взаимодействия водорода с перспективными сталями и исследования влияния водорода на их структуру и механические свойства в широком температурном интервале;
- 4). исследования влияния гелия на служебные характеристики сталей, в том числе оценка возможности применения метода "третиего трюка" для обработки в матрице этих сталей значимых количеств радиогенного гелия, как наиболее доступного метода, моделирующего реакторные испытания на современном уровне развития технологий.

Список литературы

1. Baluc N., Abe K., Boutard J. L., et al. Status of R&D activities on materials for fusion power reactors // Nuclear Fusion. 2007. Vol. 47. P. 696–717.
2. Lässer R., Baluc N., Boutard J.-L., et al. Structural materials for DEMO: The EU development, strategy, testing and modelling // Fusion Eng.&Design. 2007. Vol. 82. P. 511–520.
3. Liu Sh., Huang Q., Li Ch., et al. Influence of non-metal inclusions on mechanical properties of CLAM steel // Fusion Eng. & Design. 2009. Vol. 84. P. 1214–1218.
4. Леонтьева-Смирнова М. В., Агафонов А. Н., Ермолаев Г. Н. и др. Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 // Перспективные материалы. 2006. Т. 6. С. 34–39.
5. Schäublin R., Henry J., Dai Y. Helium and point defect accumulation: (i) microstructure and mechanical behaviour // Comptes Rendus Physique. 2008. Vol. 9. P. 389–400.
6. Klueh R. L., Nelson A. T. Ferritic / martensitic steels for next generation reactors // JNM. 2007. Vol. 371. P. 37–52.
7. Компаниец Т. Н. Проблемы выбора сталей для реактора ДЕМО // Вопросы Атомной Науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2009. Вып. 3. С. 16–27.
8. Колотов В. П. Теоретические и экспериментальные подходы к решению задач активационного анализа, гамма-спектрометрии и создания малоактивируемых материалов: Автореф. диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. – М., 2007.
9. Huang Q., Li J., Chen Y. Study of irradiation effects in China low activation martensitic steel CLAM // JNM. 2004. Vol. 329–333. P. 268–272.
10. Fischer U., Simakov S. P., Wilson P. P. H. Transmutation behaviour of Eurofer under irradiation in the IFMIF test facility and fusion power reactors // JNM. 2004. Vol. 329–333. P. 228–232.
11. Huang X., Brueckner-Foit A. Simulation on microcrack initiation in F82H martensitic steel // Proceedings of 11 Int. Conference in Fracture. Turin, Italy, March 20–25, 2005.

12. Panin A. V., Chernov V. M., Leontieva-Smirnova M. V., et al. Strengthening of the RAFMS Rusfer — EK181 through nanostructuring surface layers // JNM. 2008. Vol. 386–388. P. 446–470.
13. Hadraba H., Dlouhy I. Effect of thermal ageing on the impact fracture behaviour of Eurofer'97 steel // JNM. 2009. Vol. 386–388. P. 564–568.
14. Li Y. F., Nagasaka T., Muroga T., et al. Effect of thermal ageing on tensile and creep properties of JLF-1 and CLAM steels // JNM. 2009. Vol. 386–388. P. 495–498.
15. Hasegawa T., Tomita Y., Kohyama A. Influence of tantalum and nitrogen contents, normalizing condition and TMCP process on the mechanical properties of low-activation 9Cr-2W-0.2V-Ta steels for fusion application // JNM. 1998. Vol. 258–263. P. 1153–1157.
16. Lucon E., Vandermeulen W. Overview of the tensile properties of EUROFER in the unirradiated and irradiated conditions // JNM. 2009. Vol. 386–388. P. 254–256.
17. Pamela J., Becoulet A., Borba D., et al. Efficiency and availability driven R&D issues for DEMO // Fusion Eng. & Design. 2009. Vol. 84. P. 194–204.
18. Wurster S., Pippin R. Nanostructured metals under irradiation // Scripta Materialia. 2009. Vol. 60. P. 1083–1087.
19. Klueh R. L., Hashimoto N., Maziasz P. J. Development of new nano-particle-strengthened martensitic steels // Scripta Materialia. 2005. Vol. 53. P. 275–280.
20. Klimiankou M., Lindau R., Möslang A. Direct correlation between morphology of (Fe, Cr)₂₃C₆ precipitates and impact behavior of ODS steels // JNM. 2007. Vol. 367–370. P. 173–178.
21. Hino T., Katada Y., Yamauchi Y., et al. Deuterium retention of ferritic steel irradiated by energetic hydrogen ions // JNM. 2009. Vol. 386–388. P. 736–739.
22. Hamaguchi D., Iwakiri H., Kawamura T., et al. The trapping behavior of deuterium in F82H ferritic/martensitic steel // JNM. 2009. Vol. 386–388. P. 375–378.
23. Yamauchi, Hirohata Y., Hino T. Deuterium retention and desorption behavior in oxidized ferritic steel // JNM. Vol. 363–365. P. 984–988.
24. Esteban G. A., Pena A., Ura I., et al. Hydrogen transport and trapping in EUROFER'97 // J.N.M. 2007. Vol. 367–370. P. 473–477.
25. Levchuk D., Koch F., Maier H., et al. Deuterium permeation through Eurofer and α -alumina coated Eurofer // J.N.M. 2004. Vol. 328. P. 103–106.
26. Kulsartov T. V., Hayashi K., Nakamishi 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 Eng. & Design. 2006. Vol. 81. P. 701–705.
27. Jung P., Liu C., Cheng J. Retention of implanted hydrogen and helium in martensitic stainless steel and their effects on mechanical properties // JNM. 2001. Vol. 296. P. 165–173.
28. Luu W. C., Liu P. W., Wu J. K. Hydrogen transport and degradation of a commercial duplex stainless steel // Corrosion Science. 2002. Vol. 44. P. 1783–1791.
29. Maday M.-F., Pilloni L. Hydrogen effects on the tensile and fatigue properties of Eurofer'97 // Fusion Eng. & Design. 2005. Vol. 75–79. P. 957–961.
30. Bengini M., Benamito G., Bertini L., et al. Effect of hydrogen on the ductility reduction of F82H martensitic steel after different heat treatments // JNM. 2001. Vol. 288. P. 1–6.

31. Splíchal K., Burda J., Zmitko M. Fracture toughness of the hydrogen charged EUROFER 97 RAFm steel at room temperature and 120 °C // JNM. 2009. Vol. 392. P. 125–132.
32. Bertini L., Santus C., Valentini R., et al. New high concentration-high temperature hydrogenation method for slow strain rate tensile tests // Materials Letters. 2007. Vol. 61. P. 2509–2513.
33. Aiello A., Utili M., Scalia S., et al. Experimental study of efficiency of natural oxide layers for reduction of tritium permeation though Eurofer 97 // Fusion Eng. & Design. 2009. Vol. 84. P. 385–389.
34. Chikada T., Suzuki A., Yao Zh., et al. Deuterium permeation behavior of erbium oxide on austenitic, ferritic, and ferritic/martensitic steels // Fusion Eng. & Design, 2009. Vol. 84. P. 590–592.
35. Levchuk D., Levchuk S., Maier H., et al. Erbium oxide as a new promising tritium permeation barrier // JNM. 2007. Vol. 367–370. P. 1033–1036.
36. Aiello A., Ciampichetti A., Benamati G. An overview on tritium permeation barrier for WCLL blanket concept // JNM. 2004. Vol. 329–333. P. 1398–1402.
37. Aiello A., Ricipito I., Benamati G., et al. Qualification of tritium permeation barriers in liquid Pb-17Li // Fusion Eng. & Design. 2003. Vol. 69. P. 245–252.
38. Sample T., Perujo A., Kolbe H., et al. The hydrogen permeation barrier of aluminised coated martensitic steels under gaseous hydrogen, liquid Pb-17Li/hydrogen and cyclic tensile load // JNM. 2000. Vol. 283–287. P. 1272–1276.
39. Chernov I. I., Kalashnikov A. N., Kalin B. A., et al. Gas bubbles evolution peculiarities in ferritic-martensitic and austenitic steels and alloys under helium-ion irradiation // JNM. 2003. Vol. 323. P. 341–345.
40. Henry J., Mathon M.-H., Jung P. Microstructural changes of 9 % Cr martensitic steel containing 0.5 at/% helium // JNM. 2003. Vol. 318. P. 249–254.
41. Hasegawa A., Ejiri M., Nogami S., et al. Effect of helium on ductile-to-brittle transition behavior of reduced-activation ferritic steels after high-concentration helium implantation at high temperature // JNM. 2009. Vol. 386–388. P. 241–244.

PROSPECTS FOR APPLICATION OF LOW-ACTIVATION FERRITIC-MARTENSITIC STEELS IN DEMO

T. N. Kompaniets

Saint-Petersburg State University

A brief review of the properties of low-activation ferritic-martensitic steels is presented. Primary tasks on the way of further studying of these steels are defined in connection with their upcoming application in DEMO reactor.

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е. А. Лесюк

Электростальский политехнический институт
Московского института стали и сплавов (технологического университета)
elena-lesyuk@yandex.ru

Проблема получения наноструктуры в объемных конструкционных материалах относится к числу приоритетных направлений не только в России, но и во всем мире, поскольку это путь создания принципиально нового класса материалов с повышенными физико-механическими и новыми функциональными свойствами. По сравнению с наноматериалами для других приложений, например таких, как электроника, информатика, медицина, конструкционные наноматериалы достаточно трудно внедряются в практику. Анализ показывает, что причинами данной ситуации являются высокая сложность и стоимость существующих методов получения наноматериалов, их низкая производительность, трудность получения длинномерных изделий с регламентированным размером зерен от поверхности к центру изделия.

В ряде работ было показано, что поверхностную упрочняющую ультразвуковую обработку (УЗО) можно отнести к методам получения поверхностных наноструктур интенсивной пластической деформацией [1–3]. Интенсивность деформационного воздействия достаточно велика – ультразвуковой инструмент производит порядка 6–10 тысяч ударов на квадратный миллиметр. Этот метод позволяет создавать наноструктурное состояние в поверхностном слое обрабатываемого материала и обеспечивает градиентное изменение его свойств по глубине модифицированного слоя.

УЗО основана на использовании энергии механических колебаний инструмента – индентора. Колебания совершаются с ультразвуковой частотой 20 кГц и амплитудой колебаний 0,5–50 мкм. Энергия в зону обработки вводится посредством статического усилия прижима инструмента к поверхности обрабатываемой детали. Стандартное технологическое оборудование для ультразвуковой обработки имеет постоянную структуру независимо от физико-механических свойств обрабатываемого металла: источник питания, аппаратура управления процессом обработки, механическая колебательная система, привод давления (рис. 1).

Технология УЗО позволяет обрабатывать изделия любых размеров с различными конструктивными формами поверхностей (цилиндрические наружные и внутренние, торцовые, конические, шаровые), выступы и радиусные канавки. Использование технологии УЗО исключает ручной труд, необходимость применения абразивных материалов; упрощает технологический процесс и исключает применение некоторых типов станков (например, шлифовальных); уменьшает объемы внутрицеховой транспортировки деталей; экономит производственные площади, электроэнергию, трудозатраты; снижает необходимые припуски размеров в технологических операциях.

Нами выполнен комплекс теоретических и экспериментальных исследований, позволивший преобразовать стандартную технологию УЗО в новую технологию обработки деталей любых размеров из конструкционных и инструментальных сталей со сложной геометрической формой. Технологическая схема УЗО дополнена специальной системой охлаждения обрабатываемой детали, обеспечивающей термическую стабильность формируемых в процессе обработки нано- и субмикроструктур. Разработанная технология, основанная на применении УЗО, позволяет решить традиционно актуальные задачи машиностроения – существенное (на десятки процентов) повышение прочности, износостойкости, долговечности деталей практически любой формы и геометрии. Кроме того, она позволяет получать новые функциональные характеристики упрочненных материалов – в частности, снижение их водородопроницаемости за счет формирования поверхностного силенодеформированного слоя с высокими остаточными напряжениями и пониженными адсорбционными свойствами.

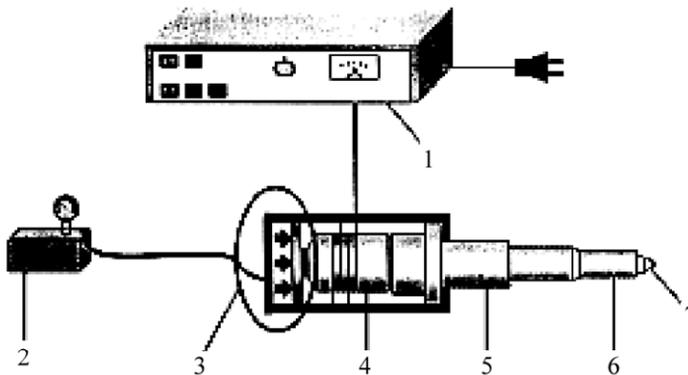


Рис. 1. Схема установки для УЗО: 1 – ультразвуковой генератор; 2 – воздушный компрессор для обеспечения статической нагрузки на инструмент; 3 – механизм регулировки усилия, обеспечиваемого пневмосистемой; 4 – пьезо- или магнитострикционный преобразователь; 5 – бустер; 6 – волновод; 7 – рабочий инструмент

Надо отметить, что помимо традиционных для машиностроения конструкционных и инструментальных сталей, таких как 4Х5МФ1С, Ст 3, сталь 45, У8, У12, 9ХС, Р18, 9ХС, ШХ 15, нами рассмотрено влияние УЗО на свойства сплава с памятью формы никелида титана, являющегося наиболее перспективным материалом машиностроения будущего. Однако уже сейчас его использование позволяет решать некоторые задачи машиностроения. Такой материал, обладающий способностью к возврату деформаций, можно запрограммировать на довольно сложные движения и тем самым на совершение исполнительных функций почти неограниченной степени сложности. Совмещение блока, содержащего такой сплав, с кинематическими механизмами делает перспективным создание принципиально новой аппаратуры. Свойство создавать значительные реактивные усилия служит основой при проектировании малогабаритных прессов. Еще одна область применения касается создания плотных и неразъемных соединений в условиях, когда невозможно применение традиционных технологий.

Изучение структуры исследуемых материалов проводилось на трансмиссионном электронном микроскопе высокого разрешения EM2010. Для определения микротвердости использовался микротвердомер "Struers". Усталостные испытания образцов, а также эксперименты по изучению прочности и пластичности, проведены на испытательных машинах "Instron". Измерения коэффициента трения на поверхности до и после УЗО проводились на специальной испытательной машине фирмы R&B. Величину параметра шероховатости поверхности R_a определяли профилометром Dektak 150. Величины остаточных напряжений в материале после УЗО определялись методом рентгеновской дифракции по изменению параметра решетки, который получали экспериментально, и далее по этому измерению проводился расчет остаточных напряжений, принимая линейное упругое искажение кристаллической решетки.

При отработке новой технологии проведены экспериментальные исследования влияния основных технологических параметров УЗО (амплитуды колебаний индентора $2A$, статического усилия (силы, прижимающей ультразвуковой инструмент к образцу) $P_{ст}$, окружной скорости обрабатываемых образцов V , величины подачи инструмента S , диаметра индентора сферической формы $D_{ш}$) на величину параметра шероховатости R_a и микротвердость поверхности образцов (рис. 2–3). Обработка цилиндрических образцов диаметром 20 мм производилась на токарном станке, на суппорте которого фиксировался ультразвуковой инструмент. Исходная величина параметра шероховатости поверхности R_a 20 мкм.

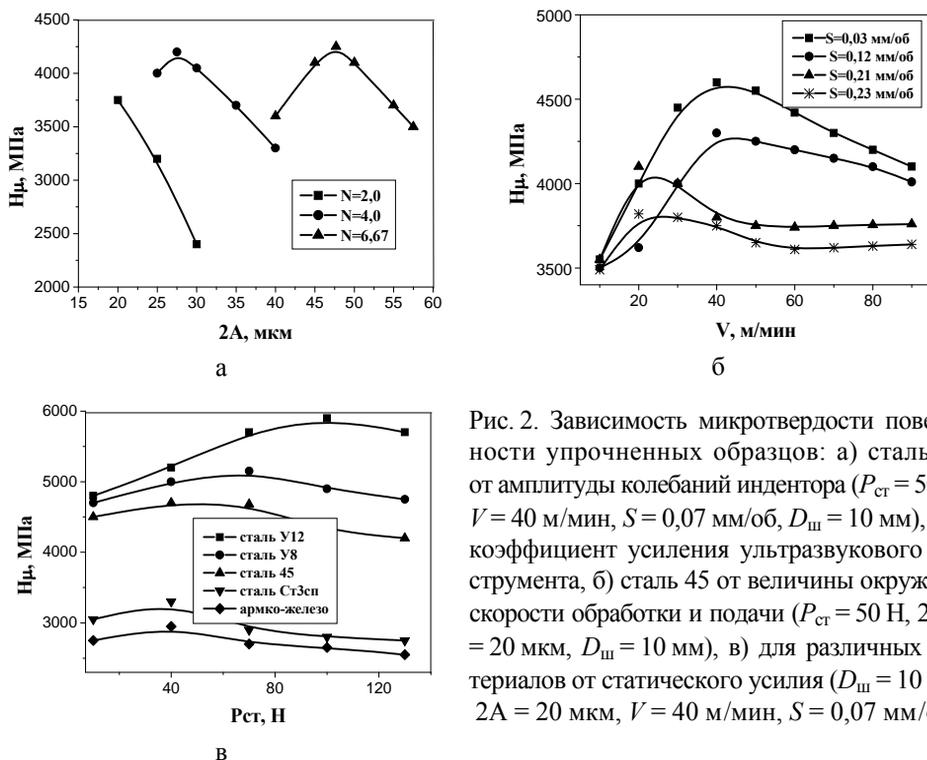


Рис. 2. Зависимость микротвердости поверхности упрочненных образцов: а) сталь 45 от амплитуды колебаний индентора ($P_{ст} = 50$ Н, $V = 40$ м/мин, $S = 0,07$ мм/об, $D_{ш} = 10$ мм), N – коэффициент усиления ультразвукового инструмента, б) сталь 45 от величины окружной скорости обработки и подачи ($P_{ст} = 50$ Н, $2A = 20$ мкм, $D_{ш} = 10$ мм), в) для различных материалов от статического усилия ($D_{ш} = 10$ мм, $2A = 20$ мкм, $V = 40$ м/мин, $S = 0,07$ мм/об)

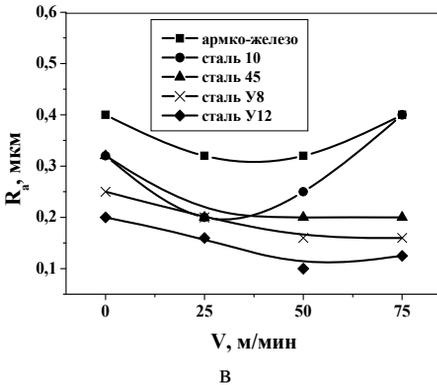
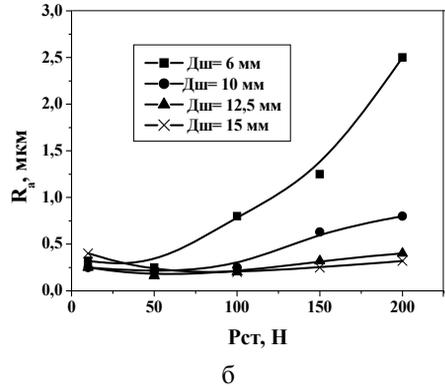
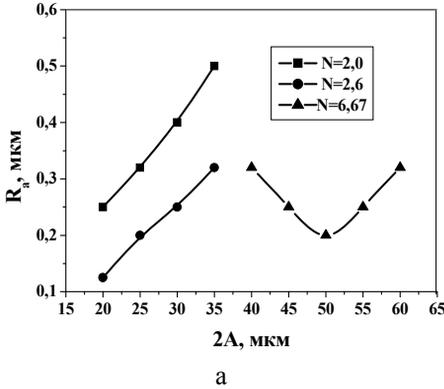


Рис. 3. Зависимость параметра шероховатости R_a поверхности упрочненных образцов: а) сталь 45 от амплитуды колебаний индентора ($P_{ст} = 50$ Н, $S = 0,07$ мм/об, $V = 40$ м/мин, $D_{ш} = 10$ мм), б) сталь 45 от статического усилия при различных диаметрах шара ($S = 0,07$ мм/об, $V = 40$ м/мин, $2A = 20$ мкм), в) от марки упрочняемого материала при различных скоростях вращения детали ($P_{ст} = 50$ Н, $2A = 20$ мкм, $S = 0,07$ мм/об, $D_{ш} = 10$ мм)

Установлено, что зависимости микротвердости и параметра шероховатости R_a обработанной поверхности от величины основных технологических параметров имеют две области, разделенные экстремумами – максимум для микротвердости и минимум для величины микрогеометрии. В зоне до экстремумов наблюдается уменьшение величины R_a и повышение микротвердости при росте $2A$, $P_{ст}$, S , V , $D_{ш}$. При дальнейшем аналогичном изменении указанных технологических параметров наблюдается обратная зависимость – рост величины микрогеометрии и уменьшение микротвердости вследствие появления эффекта переупрочнения и контактной усталости обрабатываемого материала, сопровождающегося появлением в приповерхностных слоях большого количества микротрещин.

Важно отметить, что УЗО выполняет функции не только упрочняющей, но и финишной обработки поверхности, когда величину параметра шероховатости R_a можно довести до долей микрометра. При этом весьма ценным является то обстоятельство, что данный способ позволяет получать регламентированную шероховатость поверхности, когда размер, форму и общую плотность "масляных карманов" и соответственно маслосъемность поверхности можно целенаправленно регулировать, изменяя в соответствующих пределах технологические параметры процесса.

На основании представленных исследований рекомендованы следующие параметры УЗО конструкционных материалов: при фиксированных частоте 20 кГц, амплитуде колебаний инструмента 20 мкм, диаметре шарика индентора 10 мм

рекомендуется использовать скорость обработки от 35 до 40 м/с, статическое усилие прижима инструмента к обрабатываемой поверхности для арможелеза и мягких сталей от 50 до 150 Н, для твердых – от 100 до 200 Н, подача инструмента не более 0,7 мм/об.

Результаты экспериментальных исследований воздействия УЗО на структуру и физико-механические свойства инструментальной штамповой стали 4Х5МФ1С представлены на рис. 4–8. Технологические параметры процесса обработки: $P_{ст} = 100$ Н, $2A = 20$ мкм, $D_{ш} = 10$ мм, $N = 6,67$, $S = 0,07$ мм/об, $V = 40$ м/мин, охлаждение СОЖ.

Методом просвечивающей микроскопии высокого разрешения показана возможность получения при УЗО нанокристаллической структуры с размерами 5–10 нм на поверхности массивных деталей из стали 4Х5МФ1С на глубине до 20 мкм и субмикроструктуры на глубине до 250–300 мкм от поверхности обработанного материала. При этом наблюдается возрастание микротвердости с исходного уровня 4800–5000 до 6200–6400 МПа (рис. 4).

Экспериментально показано, что у стали 4Х5МФ1С в поверхностных слоях на глубинах до 150–200 мкм возникают остаточные напряжения сжатия, резко повышающие предел хрупкой и усталостной прочности. Уровень внутренних сжимающих напряжений составляет 600–800 МПа на глубине до 150 мкм от обработанной УЗО поверхности. Далее он постепенно спадает, но сохраняет величину порядка 200–400 МПа до глубины 250–300 мкм (рис. 5).

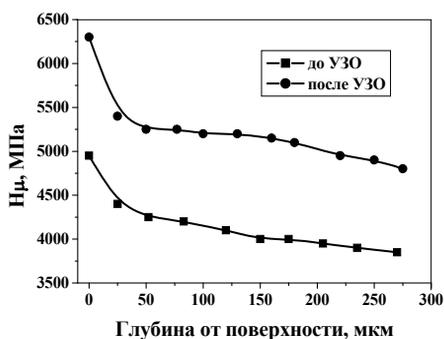


Рис. 4. Изменение микротвердости стали 4Х5МФ1С от свободной поверхности в глубину образца до и после УЗО

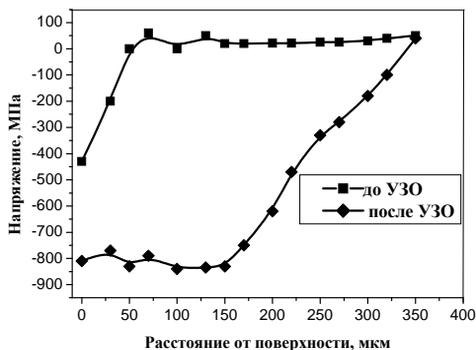


Рис. 5. Распределение остаточных напряжений от свободной поверхности в глубину образца из стали 4Х5МФ1С

Исследован предел усталостной прочности стали 4Х5МФ1С на базе 10^7 циклов, и показано, что после УЗО он увеличивается почти в 2 раза с 650 (до УЗО) до 1150 МПа (рис. 6). После УЗО коэффициент трения понижается более чем в 2 раза (рис. 7). Методом горячей микротвердости установлено, что порог термической стабильности полученной после УЗО нано- и субмикроструктуры составляет 450–500 °С (рис. 8). Выше этой температуры размер зерна структуры растет за счет протекания процесса рекристаллизации, а уровень физико-механических свойств соответственно снижается.

Исследовано влияние УЗО на структуру и механические свойства никелида титана в крупнозернистом закаленном состоянии. Результаты исследований микроструктуры поверхности показали, что в процессе УЗО формируется ультрамелкозернистая структура, включающая обширные области с наноструктурным состоянием сплава: полученные изображения состояли в основном их фрагментов размерами 100 нм и менее. Установлено, что микротвердость образцов после УЗО увеличивается от 2000 (в исходном сплаве) до 3200 МПа. Лучшие показатели по микротвердости получили на образцах при обработке с $P_{ст} = 50$ Н. При этом толщина упрочненного слоя, оцененная по изменениям величины отпечатков пирамидки Виккерса при увеличении нагрузки на него, составляет не менее 8–9 мкм (на этой глубине H_{μ} уменьшилась примерно на 10 %).

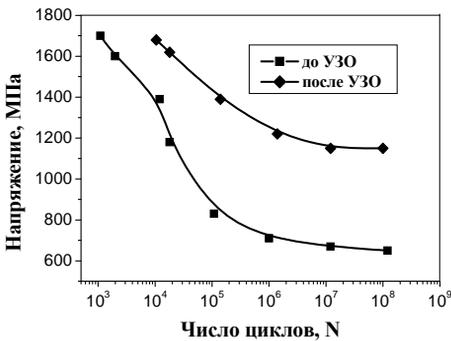


Рис. 6. Кривые усталостной прочности стали 4Х5МФ1С до и после УЗО

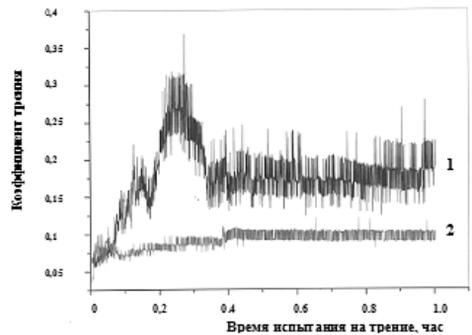


Рис. 7. Изменение коэффициента трения стали 4Х5МФ1С от времени испытания (1 – до УЗО, 2 – после УЗО)

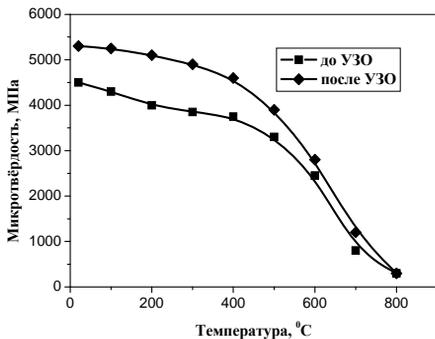


Рис. 8. Зависимость микротвердости стали 4Х5МФ1С от температуры нагрева до и после УЗО

Проведены испытания механических свойств никелида титана на растяжение. Исследованы образцы до и после УЗО ($P_{ст} = 100$ Н). Установлено, что процесс упрочнения поверхности никелида титана ничем не отличается от процесса упрочнения сталей с соответствующим начальным уровнем твердости. Результаты исследований (рис. 9) показали, что УЗО повышает предел прочности с 660 до 810 МПа, при этом относительное удлинение до разрушения практически не изменяется. Установлено, что в образцах после УЗО происходит рост критического напряжения мартенситного сдвига с 210 до 320 МПа.

Анализ зависимостей "напряжение-деформация" исходных и обработанных УЗО образцов показал, что они качественно подобны и включают три стадии. Первая стадия – упругая деформация мартенситной фазы В19'. На второй стадии (псевдотекучести) происходит переориентация кристаллов фазы В19'

преимущественно вдоль направления растягивающих напряжений. На этой стадии деформация образцов до и после УЗО достигает весьма больших значений (до 10 %). На третьей стадии развиваются процессы пластической деформации сформировавшейся системы деформационных доменов фазы В19', завершающиеся разрушением образцов.

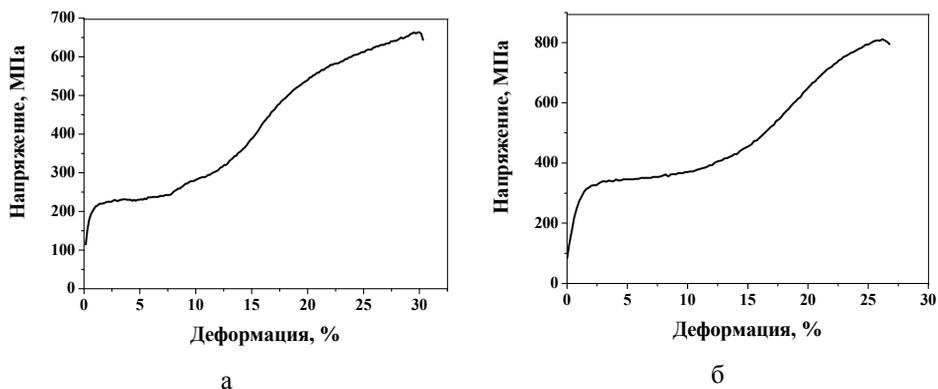


Рис. 9. Кривые "напряжение-деформация" при растяжении образцов сплава TiNi до (а) и после (б) УЗО ($P_{\text{ст}} = 100 \text{ Н}$)

Новая технология на основе ультразвуковой упрочняющей поверхностной обработки отработана на широком круге реальных промышленных деталей и изделий с различной геометрической формой поверхности – цилиндрической, сферической, винтовой и других более сложных (авиационные турбинные лопатки, штампы, распределительные и коленчатые валы автомобиля, валы привода колес и др.). При этом общие размеры и вес обрабатываемых деталей в ряде случаев достигал весьма значительных величин. Так, например, был успешно обработан вал прокатного стана диаметром 800 мм, с диаметром рабочей части 1500 мм и весом 5200 кг из закаленной стали 4X5MФ1С.

Поверхность детали после УЗО имеет однородную наноструктуру в совокупности с высокими остаточными напряжениями, что существенно снижает ее адсорбционные свойства и повышает энергию активации процесса проникновения водорода, а в конечном итоге – уменьшает параметры водородопроницаемости. Эффект снижения водородопроницаемости может быть полезен в разных отраслях промышленности, в том числе в атомной энергетике, для которой является актуальной проблема защиты элементов паровых энергетических установок от воздействия "коррозионного" водорода, выделяющегося при коррозии металла в воде и водяном паре. Так же, в связи с разработкой водородного автомобильного двигателя, возможна обработка с помощью технологии УЗО поверхности контейнеров для гидридообразующих материалов – хранителей водорода.

Научно-исследовательская работа проведена в рамках реализации ФКЦ "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы.

Список литературы

1. Лесюк Е. А., Алехин В. П. Формирование нано- и субмикроструктур в инструментальных и конструкционных материалах и обеспечение их термической стабильности: монография. – М.: МГИУ, 2009. С. 247.
2. Лесюк Е. А. Технология получения нанокристаллической структуры в поверхностных слоях массивных деталей из конструкционных и инструментальных сталей // Технология металлов. № 7. 2008. С. 29–36.
3. Лесюк Е. А., Алехин В. П., Ким Чанг Сик. Влияние режима ультразвуковой упрочняющей обработки на качество обрабатываемой поверхности // Вестник машиностроения. № 9. 2008. С. 52–55.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЯЖЕЛЫХ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С ГИДРИДООБРАЗУЮЩИМИ МЕТАЛЛАМИ И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ (ИМС)

Э. П. Магомедбеков

ГОУ ВПО "Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева", г. Москва
eldar@rctu.ru

Введение

Пригодность гидридов ИМС для хранения и разделения изотопов водорода зависит от их термодинамических свойств, таких как емкость по водороду, теплота гидридообразования, давление гидридообразования и т. д. Несмотря на целый ряд принципиальных отличий систем "водород–гидриды металлов" таких, как гидрогенолиз, разнообразие положений, которые может занимать водород в большинстве ИМС, рассмотрение термодинамики систем "водород–гидриды металлов" позволяет с помощью ряда допущений дать количественную оценку неравноценности поведения изотопов водорода в решетках металлов и ИМС, а значит, и оценить величину термодинамического изотопного эффекта (ТИЭ) – фундаментального параметра, определяющего эффективность процесса разделения изотопов водорода. Известные обзоры [1–2] содержат исчерпывающие данные по емкости, давлению и теплотам гидридообразования, а в работах [2–3] обобщены различные полуэмпирические подходы к определению и расчету этих величин. Однако практически нет данных по изучению и анализу фазового равновесия в системах дейтерий – дейтериды ИМС, тритий – тритиды ИМС.

Теоретическое рассмотрение фазового равновесия в системах изотопы водорода – переходные металлы (ИМС)

Рассмотрим область разбавленных растворов водорода в переходных металлах (α -фаза), в которой не происходит образование новой структуры, и водород может рассматриваться, как случайно распределенный между возможными позициями (междоузлиями) в кристаллической решетке. Для этой области можно записать:

$$\Delta\bar{G}_H = RT \ln P_{H_2}^{1/2} = \Delta\bar{H}_H - T\Delta\bar{S}_H, \quad (1)$$

где P_{H_2} – равновесное давление водорода (атм.), $\Delta\bar{G}_H$ – изменение парциально молярного изобарно-изотермического потенциала, $\Delta\bar{H}_H$ и $\Delta\bar{S}_H$ – изменение парциально мольной энтальпии и энтропии в процессе растворения водорода в металле.

$$\Delta \bar{G}_H = \Delta \bar{H}_H^0 - T \left(\bar{S}_H^0 + \bar{S}_H^{Ci} - 1/2 S_{H_2}^0 \right) = \Delta \bar{G}_H^0 - T \bar{S}_H^{Ci}, \quad (2)$$

где $\Delta \bar{H}_H^0$ – парциально-молярная энтальпия растворения, $\Delta \bar{S}_H^0$ – неконфигурационная парциально-молярная энтропия растворения водорода. Значение \bar{S}_H^{Ci} – идеальная конфигурационная энтропия. Энтропия – определяется в соответствии с уравнением:

$$\bar{S}_H^{Ci} = -R \ln \frac{n/n_s}{(1-n/n_s)}, \quad (3)$$

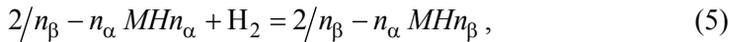
где n и n_s – отношение числа атомов водорода к числу атомов металла, причем n_s соответствует геометрически возможному максимальному составу.

Используя уравнения (1–3), получим для $n \rightarrow 0$ и $(1 - n/n_s) \rightarrow 1$

$$P_{H_2}^{1/2} = (n/n_s) \exp \left[\Delta \bar{H}_H^0 / RT - \Delta \bar{S}_H^0 / R \right] = K_s n, \quad (4)$$

т. е. известный закон Сивертса.

При более высоких давлениях водорода у ряда переходных металлов наблюдается разрыв в смешиваемости, в котором две фазы (α и β) сосуществуют и находятся в равновесии с водородом. Ниже критической температуры изотермы концентрация–давление имеют плато при концентрации водорода между n_α и n_β . Переход от α - к β -фазе часто называют гидридообразованием и он может быть записан в виде реакции



Для обработки Р-С-Т диаграмм чаще всего пользуются уравнением Вант-Гоффа в форме

$$\ln P_{H_2} = \Delta H_{\alpha-\beta} / RT - \Delta S_{\alpha-\beta} / R, \quad (6)$$

здесь $\Delta H_{\alpha-\beta}$ и $\Delta S_{\alpha-\beta}$ – изменения энтальпии и энтропии в процессе гидридообразования (5) на моль H_2 , которые могут быть выражены как

$$\Delta H_{\alpha-\beta} = 2 \left(H_\beta - H_\alpha / n_\beta - n_\alpha \right) - \bar{H}_{H_2}, \quad (7)$$

$$\Delta S_{\alpha-\beta} = 2 \left(S_\beta - S_\alpha / n_\beta - n_\alpha \right) - \bar{S}_{H_2}. \quad (8)$$

Если принять, что $S_\beta \approx S_\alpha$, и $\bar{S}_{H_2} = S_{H_2}^0 - R \ln P_{H_2}$, т. е. энтропия меняется незначительно, тогда получим для условия равновесия $\Delta H_{\alpha-\beta} = T \Delta S_{\alpha-\beta}$ уравнение (6) в виде

$$\ln P_{H_2} = \Delta H_{\alpha-\beta} / RT - S_{H_2}^0 / R, \quad (9)$$

где $S_{H_2}^0 = 130,8$ Дж/моль К.

Поскольку процесс гидридообразования сопровождается диссоциацией водорода на атомы, уравнение (9) должно быть записано в виде

$$\ln P_{\text{H}_2}^{1/2} = \Delta H_{\alpha-\beta} / RT - S_{\text{H}_2}^0 / 2R, \quad (10)$$

в этом случае $\Delta H_{\alpha-\beta}$ относится к γ -атому H.

Уравнение (6) применимо в случае, если $\Delta H_{\alpha-\beta}$ и $\Delta S_{\alpha-\beta}$ не зависят от температуры. В работе [4] показано, что в интервале температур от 200 до 700 К для металлов, у которых водород находится в тетраэдрических междоузлиях ($\theta_{\text{H}} = \hbar\omega_{\text{H}}/K$ 1000–1100 К), величина $\Delta S_{\alpha-\beta}$ остается постоянной.

Величина $\Delta H_{\alpha-\beta}$ связана со значением энтальпии гидридообразования при стандартных условиях следующим уравнением

$$\Delta H_{\alpha-\beta}^0 = \Delta H_{\alpha-\beta} - \bar{V}_{\text{H}}(P - P_0) - 3R\theta_{\text{H}} \left[\left(e^{\theta_{\text{H}}/T} - 1 \right)^{-1} - \left(e^{\theta_{\text{H}}/T_0} - 1 \right)^{-1} \right] + 1/2(\bar{H}_{\text{H}_2} - \bar{H}_{\text{H}_2}^0). \quad (11)$$

Здесь и далее рассматривается величина $\Delta H_{\alpha-\beta}$ на γ -атом водорода, в уравнении (11); \bar{V}_{H} – объем, занимаемый γ -атомом водорода в кристаллической решетке.

Принимая во внимание допущения, сделанные при выводе уравнения (9), а именно $\Delta H_{\alpha-\beta} = -1/2T\bar{S}_{\text{H}_2}$ получим, введя химический потенциал для плато

$$\Delta H_{\alpha-\beta}^0 = 1/2\mu_{\text{H}_2} - \bar{V}_{\text{H}}(P - P_0) - 3R\theta_{\text{H}} \left[\left(e^{\theta_{\text{H}}/T} - 1 \right)^{-1} - \left(e^{\theta_{\text{H}}/T_0} - 1 \right)^{-1} \right] - 1/2\bar{H}_{\text{H}_2}^0. \quad (12)$$

Подставив в уравнение (12) $P_0 = 1$ атм., $T_0 = 298$, $H_{\text{H}_2}^0 = 8,45$ кДж/моль H_2 , а также $\bar{V}_{\text{H}} = 1,7$ см³/ γ -атом H_2 – типичное для ряда гидридов, используя значение μ_{H_2} , приведенное в работе [2] при характеристической температуре, усредненное для тетраэдрических (1100 К) и октаэдрических позиций (600 К) $\theta_{\text{H}} = 850$ К, авторы показали, что в интервале температур от 200 до 1000 К при давлениях $P \leq 1000$ атм., зависимость $\ln P_{\text{H}_2} - 1/T$ хорошо аппроксимируется прямой линией.

Используем приведенное выше термодинамическое рассмотрение для анализа состояния тяжелых изотопов водорода-дейтерия и трития при фазовом равновесии с дейтеридами и тритидами металлов и ИМС.

При фазовом равновесии наиболее существенными величинами, в которых проявляются различия изотопов, являются равновесные давления P_{H_2} , P_{D_2} и P_{T_2} при одинаковой концентрации n_{H} , n_{D} и n_{T} в гидридах, дейтеридах и тритидах соответственно.

Для области разбавленных растворов в соответствии с уравнением (4) для отношения давлений легкого изотопа A_2 к тяжелому B_2 получим

$$\ln \left(\frac{P_{A_2}}{P_{B_2}} \right)^{1/2} = \frac{\Delta \bar{H}_A^0 - \Delta \bar{H}_B^0}{RT} - \frac{\Delta \bar{S}_A^0 - \Delta \bar{S}_B^0}{R}. \quad (13)$$

Разности энтальпий и энтропий растворения двух изотопов могут быть представлены в виде:

$$\Delta \bar{H}_A^0 - \Delta \bar{H}_B^0 = \bar{H}_A - \bar{H}_B - (H_{A_2}^0 - H_{B_2}^0) / 2, \quad (14)$$

$$\Delta \bar{S}_A^0 - \Delta \bar{S}_B^0 = \bar{S}_A - \bar{S}_B - (S_{A_2}^0 - S_{B_2}^0) / 2, \quad (15)$$

Теперь можно записать уравнение (13) в следующем виде

$$\ln \left(\frac{P_{A_2}}{P_{B_2}} \right)^{1/2} = \frac{\bar{H}_A - \bar{H}_B - 1/2 H_{A_2}^0 + 1/2 H_{B_2}^0}{RT} - \frac{\bar{S}_A - \bar{S}_B - 1/2 S_{A_2}^0 + 1/2 S_{B_2}^0}{R}. \quad (16)$$

Преобразуем уравнение (16) так, чтобы в первый член входили термодинамические характеристики газовой фазы, а во второй – твердой фазы:

$$\ln \left(\frac{P_{A_2}}{P_{B_2}} \right)^{1/2} = \left[\frac{1}{RT} (H_{B_2}^0 - H_{A_2}^0) - \frac{1}{2R} (S_{B_2}^0 - S_{A_2}^0) \right] + \left[\frac{1}{RT} (\bar{H}_A - \bar{H}_B) - \frac{1}{R} (\bar{S}_A - \bar{S}_B) \right]. \quad (17)$$

Первый член правой части уравнения (17) отражает разницу энергетических состояний двух изотопных разновидностей молекулярного водорода (против, дейтерия или трития), второй член относится к разнице энергетических состояний атомов изотопов, растворенных в кристаллической решетке металлов.

Химические потенциалы атомов в междоузлиях можно найти из соотношения $\mu_A = \bar{H}_A - T\bar{S}_A$, таким же соотношением связаны термодинамические параметры молекулярного водорода ($\mu_{A_2} = H_{A_2} - TS_{A_2}$). С учетом этих соотношений из уравнения (17) получим следующее выражение

$$RT \ln \left(P_{A_2} / P_{B_2} \right)^{1/2} = 1/2 (\mu_{B_2} - \mu_{A_2}) + (\mu_A - \mu_B). \quad (18)$$

Как было отмечено ранее, энергетическое состояние атомов водорода в решетке металла удовлетворительно описывается моделью Эйнштейна. Если не учитывать различия в составляющих химических потенциалов μ_A и μ_B определяемых разной энергией деформации решетки и ангармоничностью колебаний атомов A и B в междоузлиях (как было показано в работе [5] оба эти эффекта частично компенсируют друг друга), то уравнение (18) может быть записано следующим образом

$$\ln \left(\frac{P_{A_2}}{P_{B_2}} \right)^{1/2} = \frac{(\mu_{B_2} - \mu_{A_2})}{RT} + \frac{3(\theta_A - \theta_B)}{2T} + 3 \ln \left[\frac{(1 - e^{-\theta_A/T})}{(1 - e^{-\theta_B/T})} \right]. \quad (19)$$

Так как в модели Эйнштейна предполагается связь $\theta_A = \sqrt{m_B/m_A} \theta_B$, то, вводя приведенную температуру $U = \Theta/T$ получим:

$$\ln \left(\frac{P_{A_2}}{P_{B_2}} \right)^{1/2} = \frac{(\mu_{B_2} - \mu_{A_2})}{2RT} + 3 \ln \left[e^{U_{A/2}} - e^{U_{A/2}(m_B/m_A)^{1/2}} \right] + 3 \ln \left[\frac{1 - e^{-U_A}}{1 - e^{-U_A/(m_B/m_A)^{1/2}}} \right]. \quad (20)$$

Второй член в правой части уравнения (20) может быть записан с помощью гиперболического синуса $sh = (1 - e^{-U}) / 2e^{-U/2}$, тогда имеем:

$$\ln \left(\frac{P_{A_2}}{P_{B_2}} \right)^{1/2} = \frac{(\mu_{B_2} - \mu_{A_2})}{2RT} + 3 \ln \left\{ \frac{Sh[U_{B/2}]}{Sh[U_{A/2}(m_A/m_B)^{1/2}]} \right\}. \quad (21)$$

Для переходной области (см. уравнение 5), используя аналогичный подход и уравнение (10), получим с учетом ранее сделанных допущений

$$\ln \left(\frac{P_{A_2}}{P_{B_2}} \right)^{1/2} = \frac{1}{RT} [\Delta H_{\alpha-\beta}^A - \Delta H_{\alpha-\beta}^B] - \frac{1}{2R} [S_{A_2}^0 - S_{B_2}^0]. \quad (22)$$

Второй член правой части уравнения отражает разность энтропий изотопных разновидностей газообразного водорода и может быть определен по табличным данным [например, $(S_{T_2}^0 - S_{D_2}^0) / 2R = -0,50381$]. Представим правую часть уравнения (22) в виде двух членов, относящихся к газовой и твердой фазам. Для этого воспользуемся уравнениями (7–8) поделив их на 2, в которых H_{α} , H_{β} и S_{α} , S_{β} – парцально-молярные энтальпии и энтропии гидридов MeH_{α} и MeH_{β} соответственно.

Используя уравнения Гиббса–Дюгема, можно записать

$$S_i = n_i \bar{S}_i^H + \bar{S}_i^{Me}, \quad (23)$$

$$H_i = n_i \bar{H}_i^H + \bar{H}_i^{Me}. \quad (24)$$

Принимая, что для любой пары изотопов водорода $(n_{\beta} - n_{\alpha})^A = (n_{\beta} - n_{\alpha})^B$ и $[\bar{H}_i^{Me}]^A = [\bar{H}_i^{Me}]^B$, $[\bar{S}_i^{Me}]^A = [\bar{S}_i^{Me}]^B$, а также $n_{\beta} \gg n_{\alpha}$, получим для отношения давлений легкого изотопа A_2 к тяжелому B_2 в переходной области следующее выражение, аналогичное уравнению (17)

$$\ln \left(\frac{P_{A_2}}{P_{B_2}} \right)^{1/2} = \left[\frac{1}{2RT} (H_{B_2}^0 - H_{A_2}^0) - \frac{1}{2R} (S_{B_2}^0 - S_{A_2}^0) \right] + \left[\frac{1}{RT} (H_{\beta}^A - H_{\beta}^B) - \frac{1}{R} (S_{\beta}^A - S_{\beta}^B) \right]. \quad (25)$$

Значения H_{β}^A , H_{β}^B и S_{β}^A , S_{β}^B могут быть оценены с использованием модели решеточного газа [2], что позволяет представить уравнение (25) аналогично уравнению (21), отличающемуся тем, что значения U_A связаны с частотами колебаний атомов водорода в междоузлиях металла в β -фазе гидрида.

В тех случаях, когда $U_A^{\alpha} > U_A^{\beta}$, как, например у Pd [5, 6], величина $\ln P_{A_2}/P_{B_2}$ уменьшается в β -фазе.

Для большинства металлов $U_A^{\alpha} \approx U_A^{\beta}$ и значения $\ln P_{A_2}/P_{B_2}$ примерно одинаковы для α - и β -фаз.

Экспериментальные данные по фазовому равновесию изотопов водорода, в основном дейтерия, с металлами (ИМС) имеются для незначительного количества систем.

Трудности, связанные с созданием установки позволяющей проводить эксперименты с радиоактивным тритием и, в частности, с большим количеством трития $\sim 500-1000$ Ки, которое необходимо для изучения равновесия в области β -фазы, ограничили число работ по сорбции чистого трития.

Единственной системой, для которой имеются воспроизводимые данные по фазовому равновесию всех изотопов, является система Pd-H₂. Обобщенные результаты изучения системы изотопы водорода-палладий представлены в работах [7–10].

На рис. 1 представлены изотермы десорбции всех трех изотопов водорода.

Как видно из рис. 1, в изученном интервале температур $P_{T_2} > P_{D_2} > P_{H_2}$ при одинаковой емкости и $n_T < n_D < n_H$ при одинаковом давлении, что говорит о концентрировании тяжелых изотопов в газовой фазе.

Обобщенные литературные данные по взаимодействию изотопов водорода с металлами и ИМС приведены в табл. 1 и 2 [11].

Таблица 1

Термодинамические характеристики растворения изотопов водорода в металлах и ИМС

Me (ИМС)	$-\Delta\bar{H}_H^0$, кДж/моль	$-\Delta\bar{H}_D^0(-\Delta\bar{H}_T^0)$, кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_H^0$, Дж/моль · К	$-\Delta\bar{S}_D^0(-\Delta\bar{S}_T^0)$, Дж/моль · К
Pd	19,3	15,3	107,1	106,2
	18,8	15,7	105,0	105,5
	–	(13,8)*	–	(103,8)*
V	54,2	(63,4)*	135,4	(152,4)*
	63,4	65,6	149,0	152,6
	60,4	63,2	145,4	150,2
Ta	72,0	79,2	100,0	112,0
Ti	88,8	84,6	54,5	74,6
	89,7	83,0	–	–

Окончание табл. 1

Me (ИМС)	$-\Delta\bar{H}_H^0$, кДж/моль	$-\Delta\bar{H}_D^0(-\Delta\bar{H}_T^0)$, кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_H^0$, Дж/моль · К	$-\Delta\bar{S}_D^0(-\Delta\bar{S}_T^0)$, Дж/моль · К
Zr	103,9 116,5	103,9 121,5	99,6 –	– –
Nb	71,8	79,7	68,0	72,2
La	154,2	159,8 (142,5)*	–	–
TiCr _{1,8}	70,0	75,3	144,5	158,8
TiMo	86,5	97,5	–	–

Примечание: (*) – значения для трития.

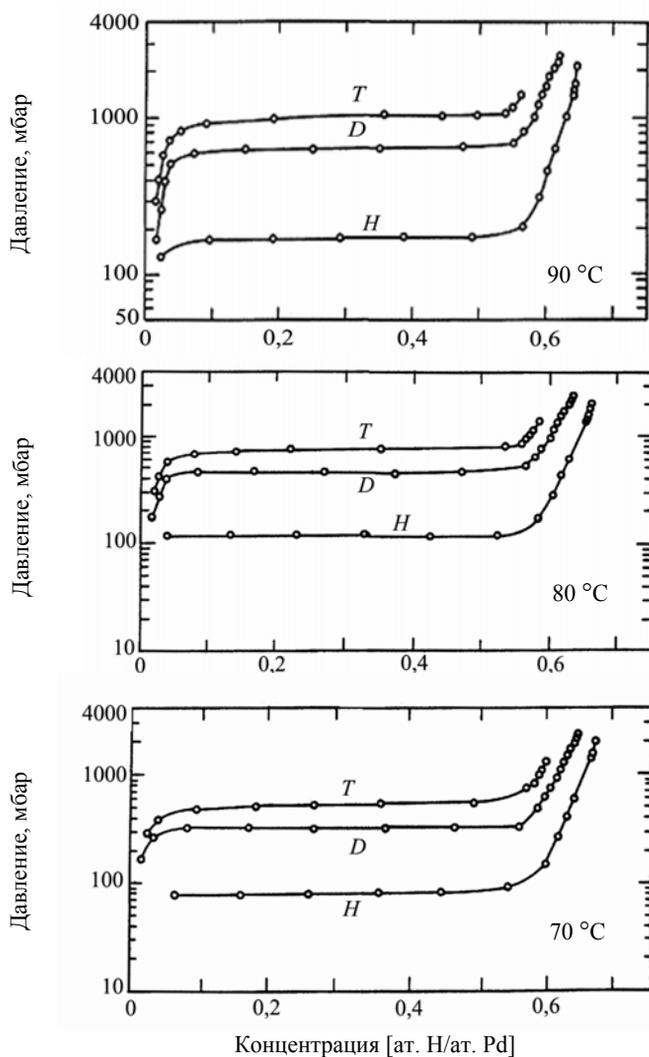


Рис. 1. Изотермы десорбции изотопов водорода на палладии [7]

Таблица 2

Термодинамические характеристики сорбции изотопов водорода металлами и ИМС

Me (ИМС)	$-\Delta\bar{H}_H^0$, кДж/моль	$-\Delta\bar{H}_D^0(-\Delta\bar{H}_T^0)$, кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_H^0$, Дж/моль · К	$-\Delta\bar{S}_D^0(-\Delta\bar{S}_T^0)$, Дж/моль · К
Pd	39,0	37,2	91,2	97,8
	39,0	35,4 (33,3)*	92,5	93,4 (91,7)*
V	40,2	50,3	140,8	164,3
Nb	40,2	41,1	131,6	132,4
Ta	96,2	100,0	–	–
U	86,8	88,8 (90,7)*	116,2	116,2 (116,2)*
	125,3	132,0	179,3	196,1
La	199,0	203,2 (206,6)*	142,5	148,3 (153,4)*
LaNi ₅	30,9	35,2	109,2	122,9
	20,9	33,5 (34,4)*	108,0	125,0 (130,0)*
CaNi ₅	33,5	33,5	–	–
ZrCo	89,8	95,9	148,0	163,0
	116,4	84,5	–	–
ZrNi	47,3	48,7	–	–
	95,3	71,5	–	–

Примечание: (*) – значения для трития.

Можно видеть, что представленные табл. 1 и 2 термодинамические параметры сорбции изотопов водорода металлами и ИМС во всех случаях, кроме Pd, $|\Delta H_B| > |\Delta H_A|$ и всегда $|\Delta S_B| > |\Delta S_A|$. Необходимо отметить, что величины ΔS определялись графически в соответствии с уравнениями (4; 6), что, как правило, дает значительную погрешность. У разных авторов она колеблется от ± 1 до 5 Дж/моль · К, что подчас перекрывает разницу $|\Delta S_B| > |\Delta S_A|$. В соответствии с уравнением (13) во всех случаях, когда $\frac{\Delta\bar{H}_A - \Delta\bar{H}_B}{T} > \Delta\bar{S}_A - \Delta\bar{S}_B$, тяжелый изотоп концентрируется в твердой (конденсированной) фазе, и имеет место нормальный изотопный эффект; а когда $\frac{\Delta\bar{H}_A - \Delta\bar{H}_B}{T} < \Delta\bar{S}_A - \Delta\bar{S}_B$, легкий изотоп концентрируется в твердой фазе, и имеет место аномальный изотопный эффект. При равенстве этих величин изотопный эффект равен 1.

Таким образом, в области существования гидридов возможна температурная инверсия изотопного эффекта. Температурная инверсия экспериментально может быть определена по пересечению прямых для легкого и тяжелого изотопов, построенных в координатах $\ln P_{A_2(B_2)}$ от $1/T$. В случае Pd в широком температурном интервале имеет место аномальный изотопный эффект,

так как значения $\ln(P_{A_2}/P_{B_2})^{1/2}$ всегда отрицательны, то есть давление гидридообразования тяжелого изотопа всегда выше давления гидридообразования легкого изотопа при одинаковой емкости по водороду.

Связь фазового равновесия с термодинамическим изотопным эффектом (ТИЭ) [13–16]

Различие изотерм сорбции изотопов водорода на твердой фазе связано с ТИЭ. Количественной характеристикой ТИЭ является коэффициент разделения бинарной изотопной смеси, который представляет собой отношение относительных концентраций разделяемых изотопов в двух находящихся в равновесии фазах

$$\alpha = \frac{x/1-x}{y/1-y}, \quad (26)$$

где x, y – атомные доли тяжелого изотопа (дейтерия или трития) в гидридной и газовой фазах соответственно. В отличие от наиболее известного случая фазового равновесия в системе жидкость-пар, имеющей только одну степень свободы, в системе водород-гидридная фаза температура и давление являются независимыми параметрами сорбционного равновесия, и коэффициент разделения α может зависеть от количества сорбированного газа. Поэтому, учитывая, что сорбция водорода сопровождается диссоциацией на атомы, введем понятие дифференциального (характеризующего разделение на данном участке изотермы сорбции) коэффициента разделения, равного

$$\alpha_{\text{диф}} = (P_1/P_2)_n^{1/2}, \quad (27)$$

где P_1 и P_2 – равновесные давления чистых компонентов при одинаковом его заполнении, равном n .

Учитывая заполнение всех предыдущих участков изотермы, включая данный, можно получить следующее выражение для коэффициента разделения

$$\ln \alpha_{A-B}^0 = \frac{1}{n} \int_0^n \ln \alpha_{\text{диф}} dn = \frac{1}{2n} \int_0^n \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)_n dn, \quad (28)$$

где α_{A-B}^0 – коэффициент разделения при одинаковом соотношении изотопов водорода A и B (например, H и D) в газовой фазе.

С помощью соотношения (28) при наличии экспериментальных изотерм сорбции путем графического интегрирования можно определить α . Когда для изотерм сорбции имеются аналитические выражения, расчет α упрощается из-за возможности вычисления входящего в соотношение (28) интеграла. Особенностью рассматриваемых систем является явление гистерезиса, которое может осложнять расчет коэффициентов разделения.

Рассмотрим коэффициенты разделения, отвечающие трем характерным участкам изотермы сорбции: α -фазе, $\alpha - \beta$ – переходу и β -фазе.

α -фаза. В области малых концентраций водорода, когда растворение атомов не сопровождается существенным изменением кристаллической решетки, зависимость равновесного давления от состава описывается законом Сивертса:

$$\sqrt{P_{H_2}} = K_{S, H_2} n, \quad (29)$$

где K_S – константа Сивертса, n – концентрация водорода в гидридной фазе, выражаемая через атомное отношение H/Me.

Из соотношения (28) получаем, что в области α -фазы независимо от давления коэффициент разделения остается постоянным

$$\alpha_{\text{диф}} = \alpha_{A-B}^0 = K_{S, A_2} / K_{S, B_2}, \quad (30)$$

$\alpha - \beta$ – переход. В этой области отношение давлений изотопных форм водорода даже в широком интервале заполнений, как правило, изменяется незначительно. Если можно пренебречь этим изменением, то дифференциальный коэффициент разделения определяется по уравнению

$$\alpha_{\text{диф}, A-B} = \sqrt{P_{A_2} / P_{B_2}}, \quad (31)$$

где P_{A_2} и P_{B_2} – равновесное давление, отвечающее горизонтальному участку, на изотерме сорбции молекул водорода A_2 и B_2 (например, изотерм H_2 и D_2 для $\alpha_{\text{диф}, H-D}$, т.е. при определении дифференциального коэффициента разделения изотопов $H-D$, соответствующего их одинаковому содержанию в газовой фазе).

В случае незначительного содержания водорода при заполнении α -фазы коэффициент разделения α_{A-B}^0 можно оценить, исходя из уравнения (31).

При заметных различиях коэффициентов разделения в α - и β -фазах в переходной области эффективный коэффициент разделения $\bar{\alpha}$ может быть найден с учетом количеств атомов водорода в фазах этой области по уравнению

$$\bar{\alpha}_{A-B}^0 = \alpha_{A-B, \alpha}^0 \varphi + \alpha_{A-B, \beta} (1 - \varphi), \quad (32)$$

где φ – доля атомов водорода, остающихся в α -фазе гетерогенной области, от общего количества атомов водорода в области $\alpha - \beta$ – перехода.

β -фаза. Для этой области, представляющей наибольший интерес для разделения изотопов, характерно разнообразие видов зависимостей $n = f(P)$. Поэтому наиболее универсальным является использование при расчете $\bar{\alpha}$ графического интегрирования изотерм сорбции изотопных форм молекулярного водорода.

Изложенная связь между α и изотермами сорбции водорода позволяет, в случае определения α_{A-B}^0 экспериментальным методом, при наличии одной из изотерм определить давление $\alpha - \beta$ – перехода других изотопов. Например, имея значения α_{H-D}^0 и зная давление гидридообразования, можно определить давление дейтеридообразования. Особенно интересно рассчитать давление тритидообразования и зависимость его от температуры, поскольку прямое определение этих величин, как уже отмечалось выше, представляет трудную и дорогостоящую задачу, а оценка их необходима при расчетах хранилищ для трития и установок разделения изотопов.

Исследование фазового равновесия в системах изотопы водорода – гидриды ИМС [13–21]

Используя термодинамические параметры сорбции протия и дейтерия можно оценить температуру инверсии ($T_{\text{ИНВ}}$) изотопного эффекта для 50 % смеси $H_2 - D_2$ при уравнивании с гидридами ИМС, используя условие инверсии $|\Delta H_D - \Delta H_H| = T|\Delta S_D - \Delta S_H|$. Значения $T_{\text{ИНВ}}$ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Термодинамические параметры сорбции протия и дейтерия

ИМС	$-\Delta H_H$, кДж/моль	$-\Delta H_D$, кДж/моль	$-\Delta S_H$, Дж/моль	$-\Delta S_D$, Дж/моль	$ \Delta H_D - \Delta H_H $, кДж/моль	$ \Delta S_D - \Delta S_H $, Дж/моль	$T_{\text{ИНВ}}$, К
LaNi ₅	29,2	33,5	108,0	125,0	4,3	17,0	253 (301)
SmCo ₅	30,2	33,1	113,1	121,0	2,9	7,9	367 (203)
LaNi ₄ Cu	32,0	36,0	112,0	126,0	4,0	14,0	286
LaNi ₄ Cr	33,0	38,0	112,2	126,2	5,0	14,0	357
LaNi ₃ Cu ₂	31,0	38,0	96,0	124,0	7,0	28,0	250
TiMn _{1,5}	23,5	28,1	99,5	112,5	4,6	13,0	353
TiMn _{1,4} Ni _{0,1}	26,2	30,2	103,3	113,0	4,0	9,7	442
TiCrMn	20,5	25,1	64,3	76,8	4,6	12,5	368
Ti _{0,8} Zr _{0,2} Cr _{1,8}	21,1	25,1	85,4	99,5	4,0	14,1	284
Ti _{0,8} Zr _{0,2} CrMn	28,2	32,5	116,1	126,1	4,3	10,0	430
ZrCr ₂	44,8	48,0	110,3	117,4	3,2	7,1	450
ZrMn ₂	30,5	32,8	82,6	88,0	2,3	5,4	426
ZrMn _{2,8}	25,7	28,5	80,1	86,6	2,8	6,5	431
ZrMn _{3,8}	22,1	24,6	77,8	83,3	2,5	5,4	463

Несмотря на оценочный характер значений $T_{\text{ИНВ}}$ (ошибка составляет ± 20 К), можно отметить, что в изученном нами интервале температур и давлений ($T \leq 300$ К, $P \leq 2$ МПа) инверсия изотопного эффекта наблюдается только у соединений АВ₅. При использовании уравнения (10) получим для оценки температуры инверсии

$$T_{\text{ИНВ}} = \Delta H_D - \Delta H_H / S_{D_2}^0 - S_{H_2}^0 = 0,07 |\Delta H_D - \Delta H_H|. \quad (33)$$

Из уравнения (33) видно, что в общем случае, чем больше разница теплот гидридо- и дейтеридообразования, тем больше изотопный эффект и выше температура инверсии. Величины $S_{D_2}^0$ и $S_{H_2}^0$ табличные [22], и их разница в интервале от 200 до 400 К изменяется незначительно и равна при 298,15 К 14,3 Дж/моль · К. Таким образом, имея более точно определенные, например, калориметрическим методом, значения ΔH_H и ΔH_D можно предварительно оценить величины ТИЭ и $T_{\text{ИНВ}}$.

Расчет коэффициентов разделения по индивидуальным изотермам сорбции протия и дейтерия

Анализ изотерм сорбции и десорбции протия и дейтерия в системах водород-ИМС в изученном интервале температур показывает, что дейтериды перечисленных ИМС более стабильны. Это значит, что при сорбции смеси изотопов водорода тяжелый изотоп будет концентрироваться в твердой фазе. Располагая индивидуальными изотермами сорбции различных изотопных разновидностей, можно рассчитать коэффициенты разделения, используя уравнения (27) и (28). Изотермы сорбции и десорбции водорода в системах водород-металл не имеют аналитического выражения зависимости заполнения от равновесного давления вплоть до предельной емкости, поэтому расчет коэффициентов разделения по уравнению (28) возможен только путем графического интегрирования. Рассчитанные значения α_{H-D}^0 в системах водород-ИМС приведены в табл. 4. Для сравнения в этой таблице приведены значения коэффициентов разделения некоторых металлов, рассчитанные по уравнению (27). Давления гидридо- и дейтеридообразования взяты из работ [23, 24].

Как видно из табл. 4, значения α_{H-D}^0 , определенные графическим интегрированием для всех изученных ИМС, кроме TiMn_{1,5}, удовлетворительно совпадают с величинами, полученными по уравнению (27). Основной причиной расхождений значений α_{H-D}^0 может быть заполнение с ростом давления междоузлий другого типа. Например, у TiMn_{1,5} до середины плато заполняются только междоузлия Ti₂Mn₂, а с ростом давления и TiMn₃. Таким образом, графическое интегрирование отражает реальную картину. Расчет по уравнению (27) будет оправдан, если известно, что атомы водорода на всем протяжении $\alpha \rightarrow \beta$ перехода и в β -фазе занимают один тип междоузлий или если при локализа-

ции атомов водорода в разных междоузлиях энергетическое состояние атомов меняется незначительно. Надежность и достоверность рассчитанных значений α_{H-D}^0 можно проверить экспериментально методом однократного уравнивания. Однако необходимо отметить, что литературные данные для металлов завышают значения α_{H-D}^0 по сравнению с полученными методом изотопного уравнивания и хроматографическим методом. Так, например, для ванадия значения колеблются от 1,1 до 1,5, что связано как раз с заполнением как тетраэдрических, так и октаэдрических междоузлий в зависимости от состава $VH_n (D_n)$.

Таблица 4

Расчет α_{H-D}^0 по индивидуальным изотермам сорбции противя и дейтерия-ИМС и металлами

ИМС	T, K	α_{H-D}^0 по (28)	α_{H-D}^0 по (27)
LaNi ₅	273	1,03	1,03
	253	1,07	1,06
	236	1,11	1,10
	218	1,25	1,21
	195	1,32	1,26
SmCo ₅	273	1,23	1,18
LaNi ₄ Cu	273	1,03	1,03
LaNi ₄ Cr	273	1,10	1,17
LaNi ₃ Cu ₂	233	1,16	1,15
TiMn _{1,5}	273	1,27	1,60
	228	1,49	1,96
	273	1,37	1,34
TiMn _{1,4} Ni _{0,1}	250	1,45	1,49
	195	1,85	1,88
TiCrMn	273	1,30	1,33
	250	1,49	1,58
	228	1,56	1,68
Ti _{0,8} Zr _{0,2} Cr _{1,8}	273	1,28	1,12
	228	1,49	1,33
Ti _{0,8} Zr _{0,2} CrMn	273	1,36	1,42
	228	1,68	1,71
ZrCr ₂	323	1,14	1,18
	293	1,20	1,25
ZrMn ₂	323	1,13	1,11
	293	1,21	1,16
ZrMn _{2,8}	323	1,16	1,13
	293	1,21	1,19
ZrMn _{3,8}	323	1,20	1,16
	293	1,24	1,21
V	313	–	1,73
Nb	333,6	–	1,15
Nb _{0,2} V _{0,8}	313,5	–	1,45
U	600	–	1,34

Данные, приведенные в табл. 3 и 4, позволяют сравнить между собой разные группы изученных ИМС.

1. Коэффициенты разделения α_{H-D}^0 при одинаковых температурах существенно выше у соединений AB_2 , чем у соединений AB_5 .

2. Температурная инверсия изотопного эффекта может наблюдаться у всех изученных ИМС, однако в практически значимом для разделения изотопов интервале температур (200–300 К) и давлений (0,1–1 МПа) это имеет место лишь для соединений AB_5 , что также подчеркивает преимущества ИМС типа AB_2 .

3. Теплоты гидридо- и дейтеридообразования ИМС AB_2 существенно ниже аналогичных величин ИМС AB_5 .

4. Емкость по водороду ИМС AB_2 выше ИМС AB_5 .

Таким образом, изучение фазового равновесия позволяет оценить перспективность использования тех или иных ИМС в качестве рабочих тел при разделении изотопов водорода.

Список литературы

1. Ivey D. G., Nortwood D. O. Review storing energy in metal hydrides: a review of the physical metallurgy // *J. Mater. Sci.* 1983. Vol. 18. P. 321.
2. Griessen R., Riesterer T. Heat of formation models // in *Topics Appl. Phys.* Vol. 63. Springer, Berlin, Heidelberg. 1988. P. 219.
3. Wang Y.-B., Nortwood D. O. Calculation of enthalpy of metal hydride formation and prediction of hydrogen site occupancy // *Mat. Sci. and Techn.* 1988. Vol. 4. P. 97.
4. Rudman P. S., Sandrock G. // *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1982. Vol. 12. P. 271.
5. Drexel W., Murani A., Tocchetti, Kley W., Sosnowska I., Ross D. K. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1976. Vol. 37. P. 1135.
6. Hunt D. G., Ross D. K. // *J. Less-Common Met.* 1976. Vol. 49. P. 169.
7. Lasser R., Klatt K.-H. Solubility of hydrogen isotopes in palladium // *Phys. Rev. B.* 1983. Vol. 28. P. 748.
8. Lasser R. Tritium in metals // *Z. Phys. Chem. N. F.* 1985. Bd. 143. S. 23.
9. Trentin V., Brossard Ph., Schweich D. // *Chem. Eng. Sci.* 1993. Vol. 48. P. 873.
10. Вике Э., Бродовский Х. Водород в палладии и сплавах палладия // *Водород в металлах. Т. 2.* – М.: "МИР", 1981. С. 91.
11. Andreev B. M., Magomedbekov E. P., Sicking G. H. Interaction of hydrogen isotopes with transition metals and intermetallic compounds // *S. T. M. P., Springer, Berlin Heidelberg.* 1996. Vol. 132. P. 168.
12. Sicking G., Magomedbekov E., Hempelmann R. Tracer experiments on the exchange equilibrium of tritium between hydrogen gas and the hydrogen-storage material $TiMn_{1,5}$ -hydride // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1981. Bd. 85. S. 686.
13. Andreyev B., Shitikov V., Magomedbekov E., Shafiev A. Isotopic effects in hydrogen-intermetallic compound systems // *J. Less-Common Met.* 1983. Vol. 90. P. 161.

14. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Шитиков В. В. Изотопное равновесие в системах водород-гидриды интерметаллических соединений // Атомная энергия. 1983. Т. 55. Вып. 2. С. 102.
15. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Шитиков В. В. Изотопные эффекты в системах водород-LaNi₅, SmCo₅ // Журн. Физ. Хим. № 10, 1984. Т. 58. С. 241.
16. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Полевой А. С. Изотопные эффекты водорода в системе газ-твердое тело // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1984. Вып. 130. С. 45.
17. Андреев Б. М., Добрянин О. В., Магомедбеков Э. П., Пак Ю. С., Шитиков В. В. Изучение взаимодействия водорода с интерметаллическим соединением TiMn_{1,5} // Журн. физ. хим. № 2, 1982. Т. 56. С. 463.
18. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Иванов С. М., Пак Ю. С. Изучение взаимодействия водорода с интерметаллическим соединением TiCrMn // Деп. ВИНТИ 4310-82. С. 11.
19. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Пак Ю. С., Заглиев М. Г. Влияние циркония и никеля на фазовое и изотопное равновесие в системах водород-гидриды ИМС на основе титана // Журн. физ. хим. № 10, 1984. Т. 58. С. 284.
20. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Заглиев М. Г., Никольский С. Ф. Фазовое и изотопное равновесие в системе водород-TiMn_{1,4}Ni_{0,1} // Деп. ВИНТИ 5292-83. С. 13.
21. Крупенченко А. В., Магомедбеков Э. П., Ведерникова И. И. Калориметрическое исследование термодинамических свойств системы ZrCr₂-водород // Журн. физ. хим. № 11, 1990. Т. 64. С. 2897.
22. Haar L., Fridman A. S., Beckett C. W. Ideal Gas Thermodynamic Functions and Isotope Exchange Functions for the Diatomic Hydrides, Deuterides, and Tritides // National Bureau of Standards, Monograf 20. 1961.
23. Wiswall R. H., Reilly J. J. Inverse hydrogen isotope effects in some metal hydride systems // Inorg. Chem. 1972. Vol. 11. P. 1691.
24. Tanabe T., Miura S., Imoto S. Isotope effect in dissociation of uranium // J. Nucl. Sci. Technol. 1979. Vol. 16. P. 690.

ДИАГНОСТИКА ВОДОРОДОМ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ СТАЛИ X18H10T

И. М. Неклюдов, А. Н. Морозов, В. Г. Кулиш, В. И. Журба, П. А. Хаймович,
А. Г. Галицкий

ННЦ "Харьковский физико-технический институт", г. Харьков, Украина
morozov@kipt.kharkov.ua

Представлены результаты исследования методом термодесорбционной спектрометрии (ТДС) поведения водорода в нержавеющей стали X18H10T, подвергнутой различного рода структурным воздействиям: имплантации ионами химически активных элементов N^+ и O^+ , низкотемпературной квазигидроэкструзии. Установлена зависимость характера спектра выделения тестирующей дозы водорода, как от рода, так и степени структуроизменяющего воздействия. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования термодесорбционной спектрометрии для "водородной диагностики" структурного состояния материалов и, на данном этапе развития метода, качественной оценки результата воздействия на их структуру.

Введение

Метод термодесорбционной спектрометрии традиционно используется для определения температурных интервалов и температуры максимума десорбции, в нашем случае, водорода из металлов. Обработка полученных спектров термоактивированного выделения водорода позволяет вычислить термодинамические параметры десорбции (энергию активации десорбции, порядок реакции). В работах [1–3] установлена корреляция между пиками в спектрах термодесорбции дейтерия из Ti, Pd и Zr, соответственно, и фазовыми превращениями в системе металл-водород, что значительно увеличивает возможности метода термодесорбционной спектрометрии в изучении структурных состояний материалов. Водородная диагностика структурного состояния стали X18H10T, предварительно имплантированной ионами гелия, показала ступенчатый характер смещения верхнего предела температурного диапазона удержания тестирующей дозы дейтерия в зависимости от концентрации внедренного гелия [4], что свидетельствует об образовании последовательных квантовых состояний системы металл–гелий.

С целью расширения возможностей водородной диагностики в настоящей работе проведены исследования влияния различного рода воздействий на структуру нержавеющей стали X18H10T, а именно, имплантацией ионов химически активных элементов и низкотемпературной квазигидроэкструзией.

Экспериментальная процедура

Для исследований использовались образцы стали X18H10T, прошедшей гомогенизирующий отжиг путем нагрева до 1320 К и выдержки при этой температуре в течение 1 ч.

Облучение и термодесорбционные исследования проводились на многоцелевой ускорительной установке "СКИФ" [5]. Введение химически активных элементов в образцы стали X18H10T осуществлялось имплантацией ионов N_2^+ или O_2^+ с энергией 28 кэВ при $T \sim 300$ К в интервале доз $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ – $2,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. После достижения заданной имплантационной дозы образец охлаждался до температуры ~ 140 К, и затем ионной имплантацией вводился дейтерий (D_2^+) энергией 14–24 кэВ плотностью тока $\sim 5 \text{ мкА/см}^2$. После введения тестирующей дозы изотопа водорода образцы нагревались до температуры ~ 1700 К со средней скоростью 5–8 К/с. В процессе нагрева осуществлялась регистрация десорбции дейтерия.

Результаты и обсуждение

Важным аспектом проведения "водородной диагностики" является выбор тестирующей имплантационной дозы водорода, не влияющей на структурное состояние материала. Превышение тестирующей дозы приводит к характерным изменениям в виде спектра термодесорбции водорода, которые проявляются в появлении дополнительных пиков десорбции, наличие которых свидетельствует о влиянии водорода на структуру материала. Эксперименты по изучению влияния водорода на структуру нержавеющей стали X18H10T были призваны выполнить эту задачу. На рис. 1 приведены наиболее характерные спектры термодесорбции дейтерия из нержавеющей стали X18H10T, позволяющие проследить эволюцию спектра с ростом дозы облучения.

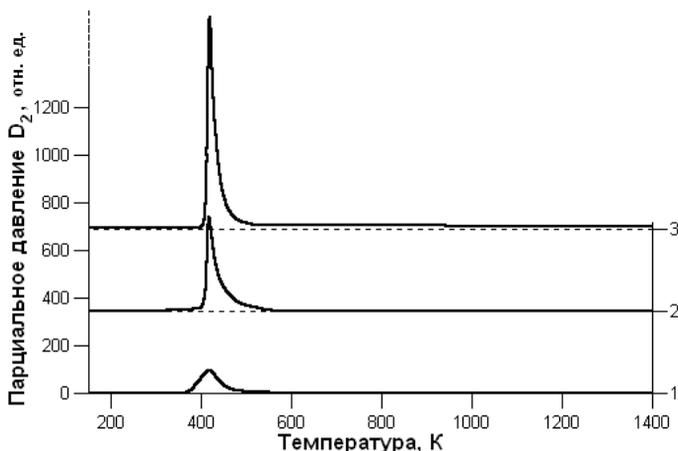


Рис. 1. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь X18H10T при $T_{\text{обл}} \sim 140$ К, полученные для доз облучения: 1 – $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 2 – $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 3 – $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

При имплантационной дозе дейтерия $\sim 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ спектр термодесорбции имеет простейшую структуру: единственный пик с максимумом при $T_M \sim 410 \text{ K}$ характеризует выделение данного количества дейтерия. С увеличением количества внедренного дейтерия максимум пика десорбции сохраняет свое положение на температурной шкале. При этом наблюдается рост его амплитуды пропорционально увеличению имплантационной дозы. Простейшая структура спектра термодесорбции дейтерия из стали X18H10T, прошедшей гомогенизирующий отжиг, в интервале доз $1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17} \text{ D/см}^{-2}$ свидетельствует не только об однородности структуры нержавеющей стали X18H10T и, соответственно, о качественно проведенном гомогенизирующем отжиге, но и об отсутствии влияния имплантации водорода в этом диапазоне доз на структуру стали. Подобный вид спектра служит подтверждением выделения дейтерия из одного и того же фазового состояния, т.е. фазы твердого раствора дейтерия в нержавеющей стали X18H10T. Очевидно, что требованиям тестирующей дозы соответствуют значения в интервале $1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17} \text{ D/см}^{-2}$.

Характерной особенностью гомогенизированной стали X18H10T является склонность к инициируемому деформацией превращению исходного γ -аустенита с ГЦК-решеткой в α -мартенсит с ОЦК-решеткой, что определило случайный выбор в качестве одного из структуроизменяющих воздействий низкотемпературную деформацию. В свою очередь, наличие примеси внедрения приводит к структурным изменениям, обусловленным их химической активностью. Использование ионной имплантации для введения атомов внедрения с различной химической активностью, наряду с возможностью дозированного введения структурообразующей компоненты, совместно с масс-сепарацией исключает неконтролируемое введение побочных примесей.

На рис. 2 приведены наиболее характерные кривые термодесорбции тестирующей дозы дейтерия из образцов стали X18H10T, предварительно имплантированных ионами азота. Как видим, введение азотной примеси внедрения сопровождается существенными изменениями в спектре термодесорбции дейтерия, зависящими от дозы предварительно внедренного азота.

В отличие от исходного пика выделения тестирующей дозы дейтерия из необлученного образца (см. кривая 1) имплантация азота до доз $3,5 \cdot 10^{16} \text{ N/см}^2$ (см. кривая 2) и $5 \cdot 10^{16} \text{ N/см}^2$ (кривая 3) приводит к его размытию и уширению в направлении повышения температуры. На современном этапе развития материаловедения никель, в отношении исследования различных свойств, считается классической моделью нержавеющей сталей и, соответственно, наиболее документированным объектом. Проведенные ранее исследования [6, 7] структурных изменений никеля, облученного различными дозами ионов азота, показали, что в электронограммах никелевых пленок, облученных дозами $3 \cdot 10^{16} \text{ N/см}^2$ и $5 \cdot 10^{16} \text{ N/см}^2$ наблюдаются только кольца ГЦК решетки никеля, которые слегка размыты в результате дробления зерен металла при ионной бомбардировке. Никаких рефлексов других фаз не обнаружено. Как следствие, уширение пика в спектре термодесорбции тестирующей дозы дейтерия свидетельствует о радиационной природе структурных изменений стали X18H10T и связано с дроблением зерен металла при ионной бомбардировке.

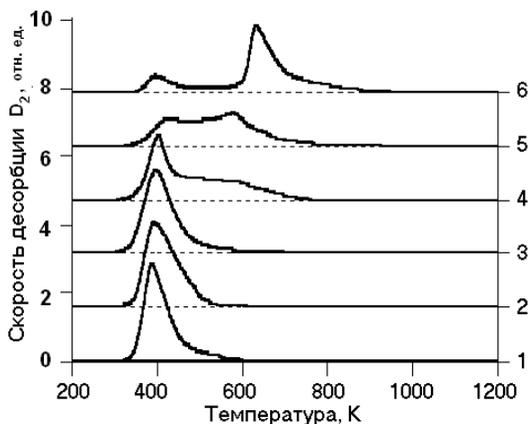


Рис. 2. Спектры термодесорбции дейтерия имплантированного в сталь X18N10T тестирующей дозы $\sim 1,5 \cdot 10^{16}$ D/cm² в зависимости от дозы предварительно внедренного азота: 1 – 0; 2 – $3,5 \cdot 10^{16}$ N/cm²; 3 – $5 \cdot 10^{16}$ N/cm²; 4 – $6,5 \cdot 10^{16}$ N/cm²; 5 – $1,1 \cdot 10^{17}$ N/cm²; 6 – $1,8 \cdot 10^{17}$ N/cm²

В той же работе [6, 7] установлено, что повышение дозы внедренного азота до значения $1,5 \cdot 10^{17}$ N/cm² стимулирует образование нитрида никеля из аморфизованной структуры сильно разупорядоченной матрицы никеля. При нагреве азотированных образцов до температуры 670 K ослабевает система дифракционных рефлексов фазы нитрида никеля Ni₃N. Дальнейшее повышение температуры до 780–830 K приводит к полному восстановлению исходной структуры никеля. Кривые 4 и 5, характеризующие термодесорбцию тестирующей дозы дейтерия из образцов стали X18N10T, предварительно имплантированных ионами азота до значений $\sim 6,5 \cdot 10^{16}$ N/cm² и $\sim 1,1 \cdot 10^{17}$ N/cm², демонстрируют высокую чувствительность водородной диагностики и дают представление о виде термодесорбционного спектра дейтерия из аморфизованной структуры. Спектр термодесорбции тестирующей дозы дейтерия из стали, предварительно облученной ионами азота дозой $\sim 1,8 \cdot 10^{17}$ N/cm² (кривая 6), качественно отличается от предыдущих и состоит из двух хорошо разделенных по температуре пиков, а также небольшой по скорости десорбции протяженной области выделения дейтерия между ними. Уровень концентраций внедренного азота и корреляция с температурным диапазоном развала нитрида никеля, свидетельствует об образовании в стали X18N10T стехиометрической структуры на основе азота. Неопровержимым подтверждением наличия упорядоченного структурного состояния системы металл-азот служит четко выраженный отдельно стоящий высокотемпературный пик с температурой максимума ~ 630 K. Таким образом, водородная диагностика выявила наличие в имплантационном профиле дейтерия двух составляющих: упорядоченной структуры на основе азота в профиле залегания азота и исходной ГЦК-структуры стали X18N10T вне этого профиля, что вызвано большей глубиной профиля залегания дейтерия.

Предварительное облучение образцов стали X18H10T ионами кислорода дозой $\sim 1,1 \cdot 10^{17}$ O/cm² проявилось, как и в случае азота, в незначительном высокотемпературном расширении пика термодесорбции тестирующей дозы дейтерия (кривая 2 на рис. 3), что с ростом количества внедренного кислорода трансформировалось в пологий затянутый участок спектра выделения дейтерия (кривая 3).

Схожесть эволюции спектра термодесорбции тестирующей дозы дейтерия, в случае азота и кислорода, выявляет общие закономерности кинетики внедрения химически активных элементов в сталь X18H10T. Следовательно, облучение ионами кислорода до дозы $\sim 2,3 \cdot 10^{17}$ O/cm² приводит к разупорядочению матрицы металла, с последующей аморфизацией структуры. С большой степенью вероятности можно утверждать, что дальнейший рост имплантационной дозы кислорода приведет к образованию упорядоченной структуры на основе кислорода.

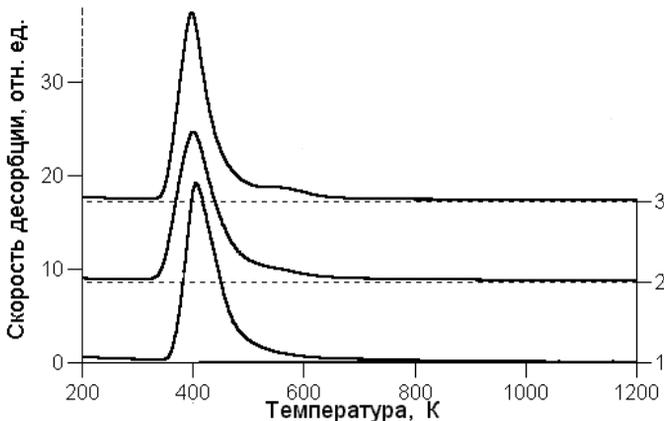


Рис. 3. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь X18H10T тестирующей дозы $\sim 1,5 \cdot 10^{16}$ D/cm², полученные для образцов, предварительно облученных разными дозами ионов кислорода: 1 — 0; 2 — $1,1 \cdot 10^{17}$ O/cm²; 3 — $2,3 \cdot 10^{17}$ O/cm²

Как отмечалось выше, характерной особенностью гомогенизированной стали X18H10T является вызванное деформацией превращение исходного γ -аустенита с ГЦК-решеткой в α -мартенсит с ОЦК-решеткой. При этом объемное содержание и морфология мартенситной фазы зависят как от степени деформации, так и от температуры деформации. Существенную роль понижения температуры деформирования в интенсификации мартенситного превращения подтверждают результаты металлографических исследований [9]. Магнитометрические и рентгеновские исследования фазового состава свидетельствуют, что деформация квазигидроэкструзией при комнатной температуре с $\delta = 25\text{--}45\%$ обуславливает переход в мартенсит $20\text{--}40\%$ исходной аустенитной фазы. В то же время в образцах, деформированных с такой же степенью при 77 К, концентрация мартенсита достигает 90% и более. При этом степень экструзии $\delta = 45\%$ приводит почти к полному превращению аустенита в мартенсит.

Несомненный интерес представляет водородная диагностика подобных квазигидроэкструдированных образцов с установленными в работе [9] изменениями структуры в зависимости от степени деформации. После гомогенизирующей обработки образцы имели достаточно однородную аустенитную структуру с размером зерна ~ 50 мкм. Водородная диагностика также свидетельствует об однородности структуры образца, что отражает присутствие единственного пика в спектре термодесорбции тестирующей дозы дейтерия (см. рис. 4, кривая 1).

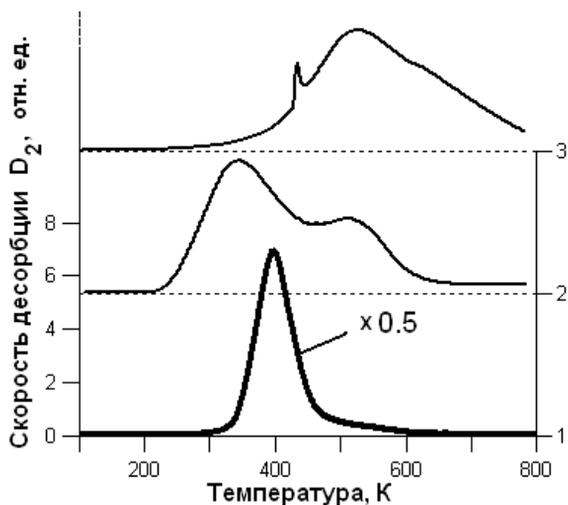


Рис. 4. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в образцы стали X18N10T прошедшие экструзию при ~ 78 К со степенями обжатия $\delta \sim 16$ % (кривая 2) и ~ 44 % (кривая 3). Доза облучения для всех образцов $5 \cdot 10^{16}$ D/cm². Спектр исходного образца – кривая 1

Низкотемпературное квазигидроэкструдирование стали X18N10T сопровождается фазовыми превращениями, протекающими по схеме $\gamma \Rightarrow \varepsilon \Rightarrow \alpha$, где γ -аустенит с ГЦК-решеткой, α -мартенсит с ОЦК-решеткой, ε -мартенсит, который является промежуточной фазой с ГПУ-решеткой. После деформации с $\delta = 16$ % в структуре стали наблюдаются пластины ε -мартенсита, чередующиеся с кристаллами α -фазы, а также некоторое количество остаточного аустенита. В термодесорбционном спектре тестирующей дозы дейтерия, имплантированного в образцы стали X18N10T, прошедших низкотемпературную экструзию со степенью обжатия $\delta = 16$ % (рис. 4, кривая 2), присутствуют два разнесенных по температуре пика десорбции, несовпадающие с пиком выделения дейтерия из аустенизированной стали (кривая 1), что подтверждает отсутствие либо незначительное количество остаточного γ -аустенита. Увеличение степени обжатия до $\delta = 33$ % приводит к практически полному превращению ε -фазы в α -мартенсит. Наглядным подтверждением присутствия только одной фазы при обжатия $\delta = 44$ %, в нашем случае, служит вид термодесорбционного спектра тестирующей дозы дейтерия с хорошо выраженным максимумом выделения при $T_m \sim 520$ К (рис. 4, кривая 3). Другими словами, водо-

родная диагностика с высокой степенью надежности показывает однофазность структурного состояния стали X18H10T, которое, согласно структурным исследованиям, соответствует α -мартенситу. Как следствие, пик десорбции дейтерия с температурой максимума ~ 350 К соответствует выделению из промежуточной фазы ϵ -мартенсита (рис. 4, кривая 2).

Выводы

Примечательным результатом проведенного исследования методом термодесорбционной спектроскопии поведения водорода в нержавеющей стали X18H10T, подвергнутой различного рода структурным воздействиям, несомненно, выступает "водородная диагностика" структурных состояний материалов. Корреляция спектра выделения тестирующей дозы водорода с изменениями структуры исследуемого материала расширяет возможности термодесорбционной спектроскопии до уровня структурной методики.

Список литературы

1. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г. Температурные диапазоны стабильности гидридных фаз системы TiD // *Материаловедение*. № 11, 2005. С. 45–56.
2. Rybalko V. F., Morozov A. N., Neklyudov I. M., Kulish V. G. Observation of new phases in Pd-D systems // *Phys. Lett.* 2001. 287A. P. 175–182.
3. Неклюдов И. М., Рыбалко В. Ф., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Борц Б. В., Черняева Т. П. Накопление и выделение ионно-имплантированного дейтерия из циркония // *Материаловедение*. № 10, 2002. С. 51–55.
4. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Журба В. И., Галицкий А. Г. Удержание изотопов водорода в стали X18H10T, имплантированной ионами гелия // *Вопросы атомной науки и техники, Сер. Термоядерный синтез*. 2008. Вып. 2. С. 41–46.
5. Ружицкий В. В., Грибанов Ю. А., Рыбалко В. Ф., Хазан С. М., Морозов А. Н., Мартынов И. С. Многоцелевая экспериментальная установка "СКИФ" // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 1989. Вып. 4/51/. С. 84–89.
6. Neklyudov I. M., Morozov A. N. Formation and Decay Kinetics of Nickel Nitrides Resulting From Nitrogen Ion Implantation. The Nickel-Nitrogen Phase Diagram // *Physica B*. 2004. Vol. 350. P. 325–337.
7. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г. Структурные превращения в никеле при имплантации ионов N^+ и постимплантационных отжигах // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*. 2006. Вып. 1/15/. С. 3–14.
8. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Брык В. В., Журба В. И. О высокотемпературной компоненте газовой выделению водорода из хромистой и аустенитной Cr-Ni сталей // *ФХОМ*. № 1, 2003. С. 29–32.

9. Брык В. В., Неклюдов И. М., Соколенко В. И., Стародубов Я. Д., Хаймович П. А. Низкотемпературная квазигидроэкструзия как способ упрочнения конструкционных материалов // Металлофиз. новейшие технол. № 4, 2005. Т. 27, С. 551–562.

HYDROGEN DIAGNOSTICS OF STRUCTURAL STATES IN STEEL 18Cr10NiTi

*I. M. Neklyudov, O. M. Morozov, V. G. Kulish, V. I. Zhurba, P. A. Khaimovich,
A. G. Galitskiy*

National Science Center "Kharkov Institute of Physics & Technology",
Kharkov, Ukraine

The results obtained in the studies suggest the conclusion that the thermal desorption spectroscopy technique can be related to the methods enabling the estimation of the structural state of materials. The present paper reports the results from studies (*hydrogen diagnostics*) of structural states of materials, using 18Cr10NiTi steel as an example, the structure of which has been subjected to various actions such as reactive-element ion (N^+ , O^+) implantation, cold extrusion deformation. The present results indicate that the use of thermodesorption spectrometry of hydrogen holds promise for estimating the structural condition of the metal and its changes under various actions.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ НА ИХ ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВОДОРОД

М. А. Мурзинова

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН (ИПСПМ РАН), г. Уфа
mma@imsp.da.ru

Кратко рассматриваются традиционные представления о влиянии элементов структуры (плотности дислокаций, концентрации твердого раствора, размера зерен, фазового состава) на прочности и пластичности сплавов. Анализируются основные причины, приводящие к изменению свойств сплавов под действием внешней нагрузки и температуры. Влияние структурных факторов на прочность и пластичность проиллюстрировано на примере сплавов титана с разным содержанием водорода.

Представление о прочности и пластичности

Прочность – свойство твердых тел сопротивляться изменению размеров, формы и разрушению под действием нагрузок¹. Прочность характеризуют величиной силы P , действующей на единицу площади F – напряжением (σ , τ , s), и измеряют в Паскалях. Пластичность – свойство твердых тел под действием внешних сил изменять, не разрушаясь, форму и размеры и сохранять ее после устранения этих сил. Изменение формы и размеров тела называют деформацией [1]. Различают упругую деформацию и пластическую. После устранения внешнего воздействия упругая деформация исчезает, а пластическая – остается. Для определения характеристик прочности и пластичности материалы подвергают механическим испытаниям. Условия испытаний (геометрия образцов, схема нагружения, температура, скорость приложения нагрузки и т. д.), а также порядок обработки первичных данных, регламентируются соответствующими ГОСТами. Для инженерных расчетов используют величины условных напряжений и деформаций, которые наиболее просто определяются в случае одноосного растяжения цилиндрического стержня [2]. При расчете условного напряжения измеренное при испытании усилие относят к площади исходного поперечного сечения стержня, не учитывая изменение этой площади в ходе испытаний. При определении условных деформаций находят отношение величины изменения длины или площади сечения стержня после испытаний к его исходным размерам.

Более корректными характеристиками, которые используют при анализе физических процессов, протекающих при нагружении, являются величины истинных напряжений и деформаций. Для этого при испытаниях необходимо

¹Или других воздействий: температурных, магнитных, электрических и др. полей, неравномерному протеканию физико-химических процессов в разных частях тела и т. д. [1]

в каждый момент времени i определить действующую на стержень силу P_i , площадь его сечения F_i и длину² l_i , тогда истинные напряжение s_i и деформацию e_i можно рассчитать по (1) и (2):

$$s_i = P_i / F_i, \quad (1)$$

$$e_i = \ln l_i / l_0. \quad (2)$$

Связь между напряжением и деформацией различается в зависимости от условий испытаний, исходной структуры материала и ее изменений в процессе деформации. Последнее важно, как минимум, по двум причинам. Во-первых, при получении деформированных полуфабрикатов и изделий режимы обработки должны обеспечивать формирование регламентированной (по ГОСТ, ОСТ, ТУ) структуры, которая обеспечивает заданный комплекс свойств. Во-вторых, именно структурные изменения, протекающие в нагруженном материале, даже при напряжениях меньше предела текучести часто приводят к катастрофическому падению его свойств и авариям. Сегодня накоплено значительное количество экспериментальных и теоретических данных, на основе которых можно спрогнозировать поведение материала с известным типом структуры под действием внешних нагрузок и при различных условиях. Важную информацию для такого прогноза содержат кривые "истинное напряжение – деформация" ($s-e$).

Упругие модули

Основные соотношения, описывающие связь между истинным напряжением и деформацией, содержат упругие модули. Поведение материала при упругой деформации с хорошим приближением описывается законом Гука (1678 г.), который устанавливает прямую пропорциональность между напряжением и деформацией. Коэффициентами пропорциональности являются модули упругости: E – модуль нормальной упругости (модуль Юнга), G – модуль сдвига, K – модуль объемной упругости³. Поскольку металлы – это кристаллические тела, т.е. имеют пространственную решетку с закономерным расположением атомов, упругая деформация металла представляет собой *сумму упругих смещений атомов* из положения равновесия в узлах кристаллической решетки ненагруженного тела. Причем эти смещения обратимы. Так как атомы в кристаллической решетке могут упруго смещаться лишь на малую долю межатомного

²До тех пор пока деформация однородна в макро-масштабе (сечение стержня уменьшается одинаково по всей длине), P_i и l_i можно определить по диаграмме растяжения $P-\Delta l$, а F_i рассчитать из условия постоянства объема $V = F_0 l_0 = F_i l_i$. Локализация деформации (образование "шейки") начинается при максимальном значении P на диаграмме растяжения. На стадии локализации l_i и F_i необходимо измерять при помощи специальных датчиков.

³Упругие модули связаны между собой через коэффициент Пуассона μ , который при одноосном растяжении характеризует отношение поперечной относительной деформации к продольной. Для большинства металлов коэффициент Пуассона близок к 0,3.

расстояния, величина упругой деформации в металлах обычно не превышает 0,001 [3, 4]. Модули упругости характеризуют силы сопротивления смещению атомов из положений равновесия в решетке и связаны с величиной сил межатомного взаимодействия. Модули упругости уменьшаются с повышением температуры от 0 К до $T_{пл}$ в 2–2,5 раза, что связывают с увеличением равновесного межатомного расстояния из-за термического расширения. Если в металле при повышении температуры происходит полиморфное превращение (меняется кристаллическая решетка), то наблюдают скачкообразное изменение модулей [4]. При постоянных температуре и давлении модули упругости выбранного материала принимают постоянными, т. к. они слабо зависят и от истории обработки материала, и от количества примесей. Например, холодная прокатка со степенью обжатия $e \approx -2$ (85–90 %) приводит к снижению модулей упругости на ~ 1 % [3, 4]. Модули нормальной упругости конструкционных углеродистых и легированных сталей, существенно отличающихся по составу и структуре, различаются не более чем на 10–12 % [3, 4]. Увеличение концентрации цинка в меди до 40 % снижает модуль упругости всего на 5–6 % [5]. В общем случае, растворенные элементы могут, как повышать, так и понижать упругие модули металла-основы. При этом наиболее часто наблюдается прямая пропорциональность между величинами упругих модулей и концентрацией элемента [4].

Пластическая деформация

Развитие пластической деформации приводит к необратимому смещению атомов. Несмотря на то, что размеры образца после деформации могут измениться в сотни раз, смещения индивидуальных атомов обычно не превышают нескольких межатомных расстояний. Направление и величина смещения атомов определяются типом кристаллической решетки данного материала, размерами кристаллов, чистотой материала и т. д. Вспомним, что любой реальный сплав – это поликристаллический агрегат, состоящий из монокристаллических зерен (пока речь идет об однофазном сплаве). Зерна произвольно ориентированы в пространстве друг относительно друга и разделены границами⁴. В теле зерен есть дислокации, вакансии и межузельные атомы. Границы зерен, дислокации, вакансии и межузельные атомы являются дефектами кристаллического строения [6–11]. *Под воздействием внешней силы происходит направленное перемещение дефектов кристаллического строения и их взаимодействие между собой, что обеспечивает пластическую деформацию материала.* Возможность и скорость протекания элементарных (атомарных) механизмов перемещения и взаимодействия дефектов определяются энергией активации процессов и развитием диффузии, которые, в свою очередь, зависят от гомо-

⁴Граница зерна представляет собой поверхность, шириной 2–3 межатомных расстояния, на которой нарушено характерное для кристалла регулярное расположение атомов. Границы зерен часто называют высокоугловыми границами, т. к. смежные кристаллы развернуты в пространстве друг относительно друга на большие углы, обычно более 15° [6–8].

логической⁵ температуры испытаний. Поэтому деформацию обычно подразделяют на холодную, теплую и горячую, а кривые $s-e$ могут качественно меняться с изменением температуры испытаний одного и того же материала.

Основными "носителями" пластической деформации при любой температуре являются *скользящие* дислокации⁶. Одно из простейших определений дислокации звучит так: "Дислокация – это линия в плоскости скольжения (кристалла), отделяющая область, в которой скольжение произошло, от области, где его еще не было" [8] (рис. 1 а–в). Дислокацию представляют в виде цепочки "оборванных" атомов на краю одной из плоскостей кристалла. Существует множество более или менее удачных модельных изображений дислокаций [6–11] (рис. 1). В простейшем случае их изображают в виде отрезков, выходящих на поверхность кристалла. Если дислокация находится внутри кристалла, то – это замкнутая кривая. Кристаллическая решетка вблизи линии дислокации искажена, и, следовательно, с дислокацией связано поле внутренних упругих напряжений. Т.о. дислокация подобна упругой петле. Эта петля может расширяться, сжиматься, переходить из одной плоскости в другую. Под действием внешней силы в кристаллах возникают новые дислокационные петли. Упругие поля дислокаций взаимодействуют, в результате образуются запутанные петли, неподвижные "узлы", скопления, подобные клубкам.

Чтобы описать поведение дислокаций, петлю разбивают на отрезки, а затем отрезки раскладывают на направления: параллельное смещению в кристалле и перпендикулярное ему (рис. 1 а–в). Смещение, которое создает дислокация, характеризуется вектором Бюргерса \mathbf{b} . Вектор Бюргерса совпадает с кратчайшим межатомным расстоянием в кристаллической решетке – наиболее плотно упакованным направлением. Величина вектора Бюргерса в металлах равна периоду решетки (в ГПУ кристаллах) или меньше его (в ГЦК и ОЦК кристаллах) [8]. Направление (прямая), содержащее вектор \mathbf{b} , одновременно принадлежит набору кристаллографических плоскостей, пересекающихся по этой прямой. Однако скольжение наиболее часто происходит по плоскостям, расстояние между которыми наибольшее, и возможно только в том случае, если линия дислокации и вектор Бюргерса лежат в одной плоскости, а вектор внешней силы имеет компоненту, параллельную вектору Бюргерса.

На начальных стадиях деформации поликристалла дислокации быстро образуются (генерируются), перемещаются в плоскостях скольжения, тормозятся препятствиями⁷ и накапливаются (рис. 2 а, точка с). Эти процессы приводят к быстрому росту s с увеличением e и большим значениям коэффициента деформационного упрочнения $\theta = ds/de$ (рис. 2 а, точка с). Показано [10], что

⁵Гомологическая температура определяется в долях от температуры плавления ($T_{пл}$), измеренной по шкале Кельвина.

⁶При определенных условиях пластическая деформация может развиваться только за счет направленной миграции вакансий и межузельных атомов, или путем взаимного смещения зерен по границам. В данной статье эти виды деформации (ползучести) не рассматриваются.

⁷Препятствиями являются границы зерен, дислокации, скользящие в других плоскостях, и т. д.

$$s \sim Gb\sqrt{\rho}, \quad (3)$$

где ρ – плотность дислокаций⁸

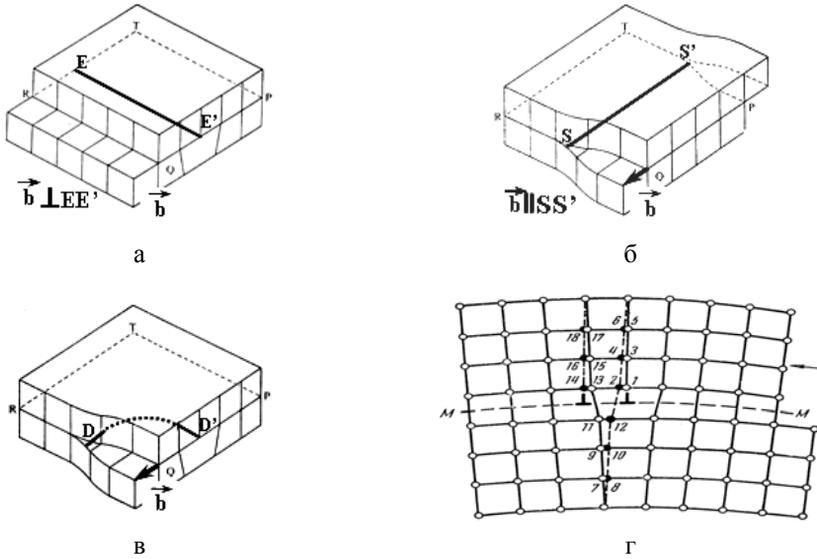


Рис. 1. Модели дислокаций, расположенных в плоскости скольжения: а – краевая дислокация; б – винтовая дислокация; в – смешанная дислокация: вблизи D – винтовая компонента, вблизи D' – краевая; [8]; г – смещение атомов при скольжении краевой дислокации справа налево на одно межатомное расстояние. Атомы в новых положениях черные и находятся на пунктирных линиях [6]

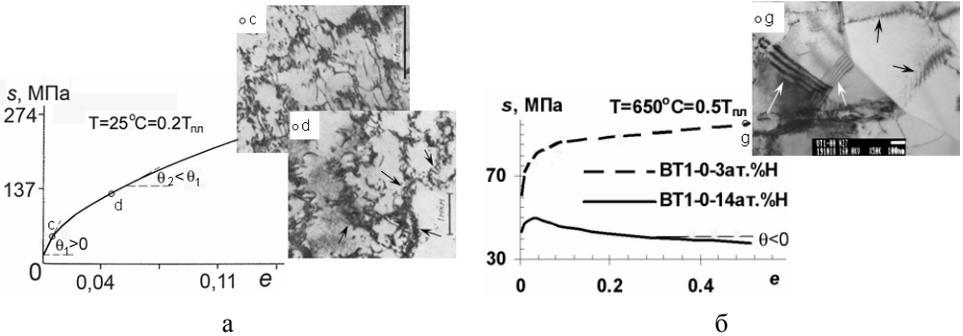


Рис. 2. Кривые s – e и структура, полученная после деформации при разных условиях: а – Cu (Cargrker R. P., Hibbard R. H.), и дислокационная структура после холодной деформации на разную степень (Swann P. R.): $e \sim 0,01$ (точка с) и $e \sim 0,05$ (точка d); б – Ti-3ат. %Н, субзерна и зерна, сформировавшиеся при горячей деформации, $e \sim 0,7$. Черные стрелки указывают границы дислокационных скоплений (d) и стенки краевых дислокаций, ограничивающих субзерно (g), белыми стрелками показаны границы зерен

⁸Под плотностью дислокаций понимают суммарную протяженность линий дислокаций в единице объема материала и обычно измеряют в см^{-2} .

При $\rho \approx 10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$ расстояние между дислокациями становится соизмеримым с межатомным. При этом упругие поля дислокаций перекрываются и частично компенсируют друг друга, т. е. начинаются процессы взаимодействия, приводящие к перераспределению и взаимному уничтожению (аннигиляции) дислокаций. Внутренняя энергия системы снижается, и образовавшиеся группировки дислокаций становятся относительно устойчивыми (рис. 2а, точка d). При холодной деформации ($T \leq 0,2T_{\text{пл}}$) скорость перераспределения и аннигиляции намного меньше скорости генерации дислокаций под действием внешней силы. Поэтому s продолжают увеличиваться с ростом e , но θ несколько уменьшается (рис. 2а).

При горячей деформации ($T \geq 0,5T_{\text{пл}}$) дислокации не только быстро перестраиваются, образуя упорядоченные стенки (субграницы)⁹ и/или участвуя в построении границ новых зерен¹⁰, но и взаимодействуют с границами зерен¹¹, которые тоже способны к миграции при этих температурах. Движущаяся граница зерна захватывает дислокации, встречающиеся на ее пути. В результате развития этих процессов скорость генерации дислокаций может быть близкой или меньшей, чем скорость их перераспределения и аннигиляции. В этих случаях при увеличении деформации напряжения могут оставаться неизменными ($\theta = 0$) или уменьшаться ($\theta < 0$) (рис. 2б). При таких условиях деформации в исходных кристаллитах образуются новые границы зерен или субзерен¹² (рис. 2б, точка g). Для огромного количества металлов и сплавов показано [11–13], что размеры новых зерен/субзерен тем меньше, чем выше напряжения течения на установившейся стадии деформации. При теплой деформации ($0,2T_{\text{пл}} < T < 0,5T_{\text{пл}}$) дислокации способны к быстрому перераспределению (образованию субзерен), но границы зерен остаются практически неподвижными. Скорость генерации дислокаций остается несколько выше скорости их перераспределения, поэтому после быстрого роста s на начальной стадии деформации наблюдается его увеличение и в дальнейшем ($\theta > 0$). При этом величина коэффициента θ снижается и значительно меньше, чем при холодной деформации. Классические представления об изменении структуры металлов и сплавов при пластической деформации формировались в первой половине 20 века и подробно описаны в специальной и учебной литературе¹³ [3–11].

⁹Этот процесс называют динамической полигонизацией [13].

¹⁰Этот процесс называют динамической рекристаллизацией [13].

¹¹В результате такого взаимодействия и дислокационных реакций в границе зерна могут смещаться вдоль границы относительно друг друга. Этот механизм деформации называется зернограничным проскальзыванием (ЗГП) [7].

¹²Граница субзерна представляет собой стенку (сетку) дислокаций, расположенных друг относительно друга в определенном порядке и называется субграницей или малоугловой границей. При переходе через субграницу ориентировка кристалла в пространстве изменяется на малый угол, обычно до 10 градусов [6–8].

¹³В данной статье не рассматривается влияние скорости нагружения на вид кривой s – e и структурные изменения. В литературе этому вопросу уделяется важное внимание.

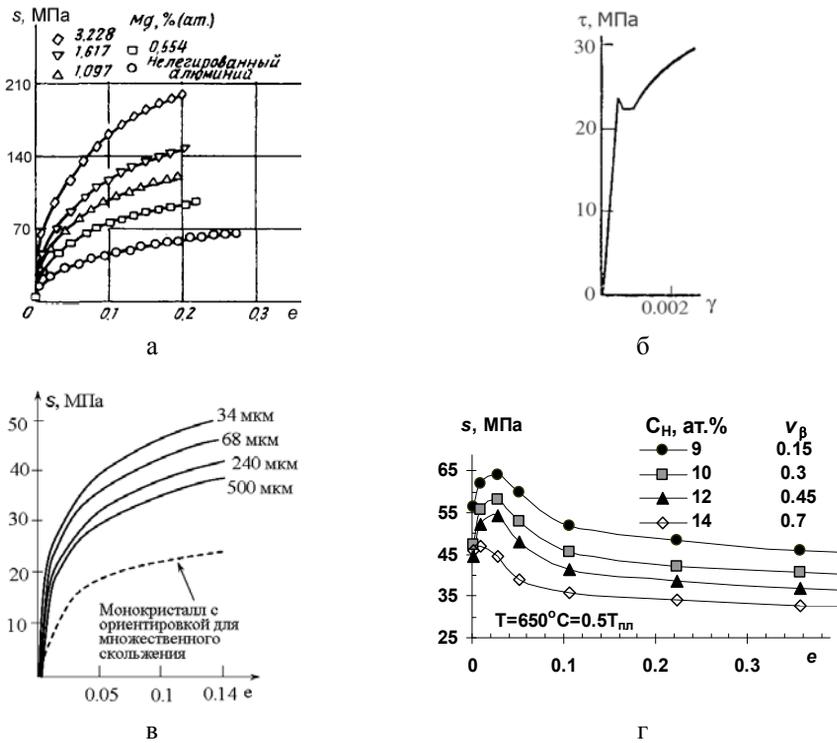


Рис. 3. Кривые s – e , иллюстрирующие: а – эффект твердорастворного упрочнения Al атомами Mg [5]; б – текучесть монокристалла β -латуни, содержащего азот ([10], по G. Ardley); в – эффект зернограничного упрочнения (на примере Al, [9]); г – влияние доли второй фазы на прочность титана с водородом

Структурное упрочнение

Если на пути скользящей дислокации встречается препятствие, то для его преодоления (при неизменной температуре испытаний) необходимо дополнительное напряжение. Для получения высокопрочного состояния промышленных сплавов различными методами легирования, термической и/или деформационной обработки "специально создают" препятствия для скольжения дислокаций. Пластичность материала при этом, в большинстве случаев, снижается. Препятствием для скользящей дислокации являются другие дислокации, например, пересекающие плоскость скольжения. Величина дислокационного упрочнения описывается выражением (3).

Другим препятствием – являются атомы примесей и легирующих элементов, растворенные в решетке металла-основы. Инородные атомы изменяют силы связи (модули упругости), отличаются от атомов основного металла размерами, поэтому вблизи них кристаллическая решетка искажена, и возникают поля упругих напряжений, которые, взаимодействуя с полем дислокации, мешают ее движению. Кроме того, между атомами металла и инородными атомами может возникать не только металлическая связь, но и с долей направленной ковалент-

ной составляющей¹⁴, что также затрудняет движение дислокаций. Величину твердорастворного упрочнения (рис. 3 а) обычно описывают выражением:

$$\Delta\sigma \sim KC^m, \quad (4)$$

где K и m эмпирические коэффициенты, $m = 1/2 \dots 1$; C – атомная концентрация растворенного элемента [11].

Другой важнейшей причиной упрочнения твердых растворов, особенно при добавлении элементов внедрения, таких как углерод в железе, или при наличии неизбежных примесей кислорода, азота, является блокировка дислокаций скоплениями примесных атомов. Поскольку вблизи линии дислокации решетка кристалла искажена, то инородные атомы часто располагаются именно там – при этом не надо создавать дополнительные искажения в решетке. Концентрация примесных атомов вблизи линии дислокации зависит от энергии связи и температуры. Блокировка подвижных дислокаций атмосферами примесных атомов приводит к появлению на кривой σ – ϵ "зуба текучести"¹⁵ (рис. 3 б). Закрепленной дислокации для начала скольжения необходимо повышенное напряжение. При некотором значении напряжения (вершина зуба) дислокация отрывается от атмосферы и может скользить при меньшем, практически постоянном напряжении (площадка текучести), после чего начинается обычное упрочнение. При повышении температуры примеси "размываются", и зуб текучести не обнаруживается. Если испытания вести с малой скоростью, так, чтобы примесные атомы сначала отрывались от дислокации, а затем вновь блокировали ее, то может наблюдаться несколько "зубьев"¹⁶.

Движению дислокаций препятствуют границы дислокационных скоплений, границы зерен, границы кристаллов других фаз¹⁷, которые присутствуют во многих легированных сплавах. Влияние этих поверхностных дефектов непосредственно связано с расстоянием между ними или размерами соответствующих элементов структуры (субзерен, зерен и т. д.). Торможение разными границами сильно зависит от температуры.

При холодной деформации ($T < 0,2 T_{пл}$) границы зерен являются непроходимыми барьерами для движения дислокаций. С уменьшением размера зерен прочность сплава возрастает (рис. 3 в). Для широкого круга материалов влияние размера зерен на напряжение течения описывается уравнением Холла-Петча (1951–1953 гг.):

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + K_y d^{-1/2}, \quad (5)$$

¹⁴Наиболее вероятно появление ковалентной составляющей при растворении неметаллов (O_2 , N_2 , H_2 , C , S , P и др.), которые являются неизбежными примесями металлургического происхождения во многих промышленных сплавах.

¹⁵В общем случае появление "зуба текучести" объясняется отсутствием в кристалле достаточного количества **подвижных** дислокаций. Например, "зуб и площадка текучести" наблюдаются при деформации бездислокационных кристаллов – "усов".

¹⁶Этот эффект называют динамическим деформационным старением и он часто наблюдается при повышенных температурах в разбавленных твердых растворах замещения.

¹⁷Эти границы называют межфазными.

где s_0 – напряжение, необходимое для перемещения дислокаций внутри зерна; K_y – коэффициент, характеризующий напряжения, необходимые для передачи деформации от зерна к зерну; d – средний размер зерен.

Если внутри зерен присутствуют дислокационные скопления и стенки, расположенные на среднем расстоянии L друг от друга, то напряжение течения материала увеличится пропорционально $\sim L^{-1}$.

Свойства многофазных сплавов зависят как от собственных свойств фаз, так и от их взаимного расположения в структуре сплава. Если свойства двух фаз близки¹⁸, а их кристаллы образуют однородную смесь, то напряжение сплава определяется по (6). Например, с увеличением доли более пластичной β -фазы в титане напряжения течения сплава снижаются (рис. 3 г).

$$s = s_\alpha v_\alpha + s_\beta v_\beta, \quad (6)$$

где s_α и s_β – напряжения течения α и β -фаз; v_α и v_β – объемные доли каждой фазы.

Мелкие частицы вторых фаз, расположенные внутри зерен металла-основы¹⁹ на небольшом расстоянии друг от друга, могут сильно повышать прочность сплава. Во многих случаях величина упрочнения дисперсными частицами определяется расстоянием между ними:

$$s \sim Gb/l, \quad (7)$$

где G и b – модуль сдвига и вектор Бюргерса кристаллов матричной фазы; l – расстояние между частицами.

Это уравнение Орована (1947 г.) было получено из предположения о том, что частицы настолько прочнее матрицы, что сами почти не деформируются, а дислокация, скользящая в матрице, может "пройти" между частицами, обогнув их (рис. 4 а). "Огибание" происходит тем легче, чем больше расстояние между частицами. Если частицы вторых фаз выделяются вдоль плоскостей скольжения дислокаций или границ зерен, то прирост прочности сплава обычно сопровождается резким падением пластичности. Такие частицы блокируют скольжение дислокаций, часто являются концентраторами напряжений, поэтому вблизи них легко зарождаются трещины. С этим, в частности, связывают гидридное охрупчивание титана.

Повышение температуры испытаний сопровождается увеличением диффузионной подвижности легирующих элементов. При этом мелкие частицы могут растворяться, а более крупные – увеличиваться в размерах²⁰, расстояние между частицами возрастает, и их упрочняющее действие снижается. Однако, это не единственная причина. Развитие диффузии обеспечивает возможность перехода дислокаций, остановленных препятствиями, в другую плоскость

¹⁸ Например, α и β -фазы в титановых сплавах, α и β -фазы в латуни.

¹⁹ Такие зерна называют зернами матричной фазы или матрицей.

²⁰ Этот процесс называют коагуляцией или коалесценцией частиц. В результате укрупнения частиц снижается энергия системы за счет уменьшения протяженности удельной межфазной поверхности.

скольжения²¹. Одна из схем такого перехода показана на рис. 4б–в. Видно (рис. 4б), что для смещения линии краевой дислокации вверх на одно межатомное расстояние необходимо удалить ряд атомов с линии дислокации или подвести к ней ряд вакансий. А это возможно только диффузионным путем. Заметное (за время эксперимента) перераспределение дислокаций обычно наблюдается после обработки металлов при температурах $T > 0,3T_{пл}$. Несмотря на то, что на дислокации образуются "пороги" (рис. 4в), для движения которых необходимы большие напряжения, чем для скольжения дислокации, преодоление многих препятствий происходит легче.

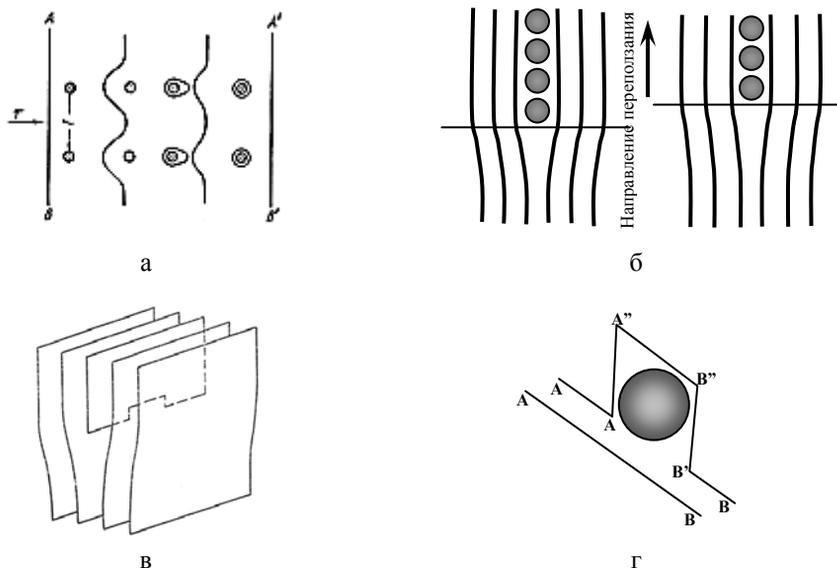


Рис. 4. Схемы движения дислокаций: а – дислокация, огибающая частицы [6]; б – переползание краевой дислокации [10]; в – образование "порогов" (ступенек) в результате переползания фрагмента дислокации [6]; обход дислокацией частицы путем переползания

Дислокации получают возможность относительно быстро перестраиваться, поэтому их плотность может уменьшаться. Встречаясь в пересекающихся плоскостях скольжения, дислокации уже не образуют неподвижные узлы, а, перегруппировавшись, могут продолжить скольжение. После встречи с частицей другой фазы, дислокация может обойти ее по другой плоскости скольжения (рис. 4г).

При $T > 0,5T_{пл}$ и границы зерен перестают быть для дислокаций непреодолимым барьером. Дислокации начинают взаимодействовать с границами, что приводит к направленному взаимному смещению (проскальзыванию)

²¹Переход винтовой дислокации в другую плоскость скольжения возможен и без развития диффузии [10]. Для перехода краевой дислокации в другую плоскость скольжения, диффузия необходима. Т. к. большинство дислокаций являются смешанными, то скорость их перераспределения часто контролируется наиболее медленным диффузионным процессом.

зерен вдоль общей границы [7]. Чем мельче зерна, тем большая их доля участвует в проскальзывании, обеспечивая пластическую деформацию поликристалла. Особенно эффективно этот механизм деформации действует при небольших скоростях нагружения, когда диффузионные процессы, обеспечивающие взаимодействие решеточных дислокаций с границей, успевают пройти полностью. При $T \approx 0,7 T_{пл}$ и размере зерен менее 10 мкм вклад проскальзывания по границам зерен становится настолько большим, что истинная деформация сплавов может превышать 2,5, что соответствует 10-кратному удлинению образца. Это явление назвали сверхпластической деформацией [14, 11].

Прочность и пластичность сплавов определяются одновременным влиянием разных структурных факторов. Это влияние не аддитивно и зависит от условий испытаний. Наиболее заметно изменяются свойства металла при введении легирующего элемента. Рассмотрим, например, как изменяются напряжения течения титана технической чистоты в зависимости от содержания водорода. При комнатной температуре растворимость водорода в титане крайне мала, и при его содержании более 0,25 ат. % в ГПУ решетке титана выделяются прочные и хрупкие частицы гидридов. В соответствии с общими закономерностями упрочнения сплавов частицами второй фазы, присутствие в титане гидридов приводит к повышению его прочности и уменьшению величины однородной деформации²² (рис. 5). Если методами деформационной обработки измельчить размер α -зерен (при этом неизбежно уменьшится размер гидридов, и увеличится плотность дислокаций в α -фазе, что усилит эффект зернограницного упрочнения), прочность сплавов дополнительно возрастет, а стадия однородной деформации сократится (рис. 5, три кривые сверху).

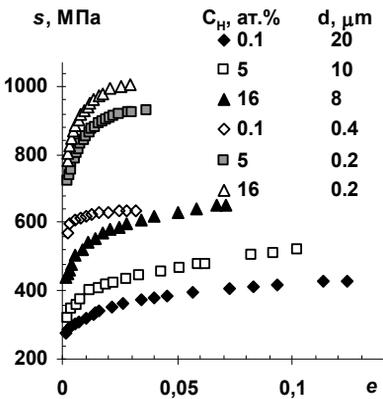


Рис. 5. Кривые $s-e$ титана с разным содержанием водорода и размером зерен²³, $T = 25^\circ\text{C} = 0,15 T_{пл}$

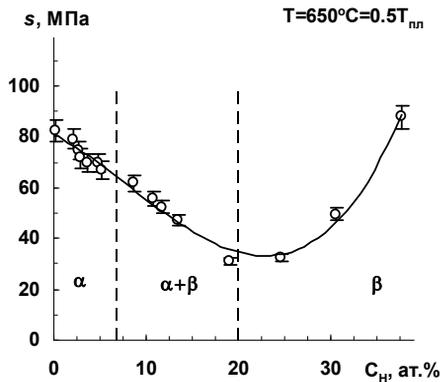


Рис. 6. Влияние растворенного водорода на напряжение течения титана ($e = 0,02$)

²²Приведенные на рис. 5 кривые $s-e$ построены по результатам обработки кривых растяжения $P-\Delta l$. Стадия локализованной деформации на них отсутствует, т. к. испытания проводились без использования тензодатчиков.

²³Кривая для состояния $C_H = 0,1$ ат. %, $d = 0,4$ мкм построена по данным С. П. Малышевой.

При температурах выше 300 °С гидриды в титане растворяются, и появляется возможность оценить влияние растворенного водорода на свойства α -фазы титана (с ГПУ решеткой), β -фазы (с ОЦК решеткой) и свойства двухфазных ($\alpha + \beta$)-сплавов с разной объемной долей фаз [15, 16]. В хорошем соответствии с общими правилами оказались только результаты исследования ($\alpha + \beta$)-сплавов. Действительно, с добавлением водорода увеличивается объемная доля менее прочной β -фазы, и напряжения течения двухфазной смеси уменьшаются (рис. 3 г, б). Вместо ожидаемого эффекта твердорастворного упрочнения, увеличение содержания водорода в α -фазе титана приводит к снижению напряжений течения (рис. 6). В тоже время, β -фазу титана растворенный водород упрочняет аномально сильно. Величина этого упрочнения пропорциональна квадрату атомной концентрации ($\sim C_H^2$) [15], тогда как обычно для растворов внедрения показатель степени m в уравнении (4) равен 1/2 [11]. Одна из причин столь необычного влияния водорода на напряжения течения α - и β -фаз титана связана с изменением упругих модулей этих фаз при растворении водорода [17]. Экспериментально показано, что 4 ат. % водорода, растворяясь в α -фазе титана, снижают ее упругие модули на ~ 10 –12 %, модули упругости β -фазы возрастают более чем на 40 % при увеличении в ней содержания водорода от 0,05 до 22 ат. %. Подобно напряжениям течения, модули упругости β -фазы титана увеличиваются пропорционально квадрату атомной концентрации водорода. На фоне многочисленных данных о слабом влиянии растворенных элементов на модули упругости эти экспериментальные данные выглядят очень неожиданно и заслуживают внимания. Еще одна возможная причина разупрочнения α -титана при растворении водорода рассматривается в работе [18]. Авторы обнаружили, что торможение подвижных дислокаций атмосферами атомов O, C, Fe, которые присутствуют в технически чистом титане в виде примесей, ослабляется при растворении 4,7 ат. % H, т. е. водород снижает эффект динамического деформационного старения в α -титане. Эти примеры подчеркивают, что аномальное поведение материалов под нагрузкой, наблюдаемое в эксперименте, часто не противоречит общим принципам структурного упрочнения.

Для объяснения и прогнозирования особенностей поведения материала в конкретных условиях необходим всесторонний анализ многообразных факторов, влияющих на его свойства.

Автор благодарит за финансовую поддержку РФФИ, проект №09-02-92666-ИНД-а.

Список литературы

1. Политехнический словарь. Гл. ред. И. И. Артоболевский. – М.: "Советская энциклопедия", 1976.
2. Металлы. Методы испытаний на растяжение. ГОСТ 1497-84. – М.: ИПК Издательство стандартов.

3. Золоторевский В. С. Механические свойства металлов. – М.: Металлургия, 1983.
4. Бернштейн М. Л., Займоский В. А. Механические свойства металлов. – М.: Металлургия, 1979.
5. Чалмерс Б. Физическое металловедение. Пер. с англ. В. А. Алексеева, В. К. Григоровича. Под ред. А. К. Натансона. – М.: ГНТИЛ по черной и цветной металлургии, 1963.
6. Новиков И. И. Дефекты кристаллического строения металлов. Учебное пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1983.
7. Штремель М. А. Прочность сплавов. Часть I. Дефекты решетки. Учебник для вузов. – М.: МИСИС, 1999.
8. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. Пер. с англ. С. Н. Горина, О. М. Кутаенко, В. С. Савченко. Под ред. М. П. Шаскольской. – М.: Мир, 1974.
9. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. Пер. с англ. Под ред. Б. Я. Любова. – М.: Мир, 1972.
10. Коттрел А. Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. Пер. с англ. М. А. Штремеля. Под ред. А. Г. Рахштадта. – М.: ГНТИЛ по черной и цветной металлургии, 1958.
11. Штремель М. А. Прочность сплавов. Часть II. Деформация. Учебник для вузов. – М.: МИСИС, 1997.
12. Derby B. The dependence of grain size on stress during dynamic recrystallization // Acta. mater. N 5, 1991. Vol. 39. P. 955–962.
13. Мекинг Х., Готштейн Г. Возврат и рекристаллизация в процессе деформации. В кн. "Рекристаллизация металлических материалов". Пер. с англ. Под ред. Ф. Хесснера. – М.: Металлургия, 1982.
14. Бочвар А. А. Изв. АН СССР. ОТН. № 5, 1946. С. 743–752.
15. Senkov O. N. and Jonas J. J. Effect of Phase Composition and Hydrogen Level on the Deformation Behavior of Titanium-Hydrogen Alloys // Metallurgical and Materials Transaction A. 1996. Vol. 27A, July. P. 1869–1876.
16. Мурзинова М. А., Салищев Г. А., Афоничев Д. Д., Мазурский М. И., Мальшева Д. А. Влияние концентрации водорода на преобразование микроструктуры сплава ВТ1-0 при горячей деформации // Металлы. № 6, 2000. С. 73–79.
17. Senkov O. N., Dubois M., Jonas J. J. Elastic Moduli of Titanium-Hydrogen Alloys in the Temperature Range 20 to 1100 °C // Metallurgical and Materials Transactions A. 1996. Vol. 27A, December. P. 3963–3970.
18. Senkov O. N., Jonas J. J. Dynamic Strain Aging and Hydrogen-Induced Softening in Alpha Titanium // Metallurgical and Materials Transactions A. 1996. Vol. 27A, July. P. 1877–1887.

**BASIC RELATIONSHIPS BETWEEN ALLOY COMPOSITION
AND STRUCTURE AND ITS STRENGTH AND DUCTILITY.
MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM ALLOYS
CONTAINING HYDROGEN**

M. A. Murzinova

Institute for Metals Superplasticity Problems Russian Academy of Sciences
(IMSP RAS)

The paper considers classical relationships between some of the structure features of commercial alloys and their strength and ductility, namely: dislocation density, concentration of solid solution, average grain sizes and phase composition of the alloy. Main reasons leading to change the mechanical properties of the alloys subjected to loading at different temperatures are analysed. General features of structure influence on mechanical properties are briefly reviewed based on the data represented for titanium alloys containing hydrogen.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ВАКУУМНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КОНСТРУКТИВНЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*И. А. Хазов^{1,а}, Б. В. Бушмин¹, Э. М. Глаговский², Е. А. Денисов³,
Ю. В. Дубровский¹, С. В. Иванова², А. Я. Колпаков⁴, Л. В. Селезнева¹*

¹НПЦ "ИНТЕКО" ФГУП "Красная Звезда", г. Москва

³ОАО "ВНИИНМ", г. Москва

³Санкт-Петербургский Государственный Университет (Физический факультет)

⁴Белгородский Государственный Университет

^аinfo@redstaratom.ru

В НПЦ "ИНТЕКО" ФГУП "Красная Звезда" проводятся работы по совершенствованию вакуумной дуговой ионно-плазменной технологии нанесения на различные конструкционные материалы защитных покрытий, которые в зависимости от поставленных задач должны обладать функциональными возможностями такими, как защита конструктивных элементов от водорода, высокая коррозионная стойкость в пароводяной среде и износостойкость. Эти работы проводились при активном содействии коллектива из СПбГУ во главе с А. А. Курдюмовым и коллектива из БелГУ во главе с А. Я. Колпаковым. Результаты этих работ отражены в основном в работах [1–8].

Из наработанного опыта следует особо отметить решение принципиальной проблемы – нанесение на "легкоокисляемые" циркониевые сплавы покрытий с хорошей адгезией и равномерностью. Специалистами НПЦ "ИНТЕКО" была разработана и запатентована технология очистки и защиты поверхности циркониевых сплавов, обеспечивающая высокую адгезию и ресурс покрытий в пароводяной среде [9]. На рис. 1 представлены кривые концентрации водорода до и после автоклавных испытаний длительностью 72 и 144 ч циркониевых образцов без покрытия и с покрытиями Cr, TiN и Cr-TiN, нанесенными по типовой технологии, прошедшей апробацию на нержавеющей стали, и по новой, запатентованной технологии.

На рис. 2 представлены кривые коррозионных привесов по данным автоклавных испытаний циркониевых образцов без покрытия и с покрытием Cr по типовой и по новой технологиям. По данным, представленным на рис. 1–2, видно, что применение новой технологии существенно повышает коррозионную стойкость (~ в 8–10 раз), снижает уровень наводороживания более чем на порядок величины и приводит к принципиальному изменению кинетики наводороживания, которое может привести к увеличению времени достижения равновесия на порядки величины.

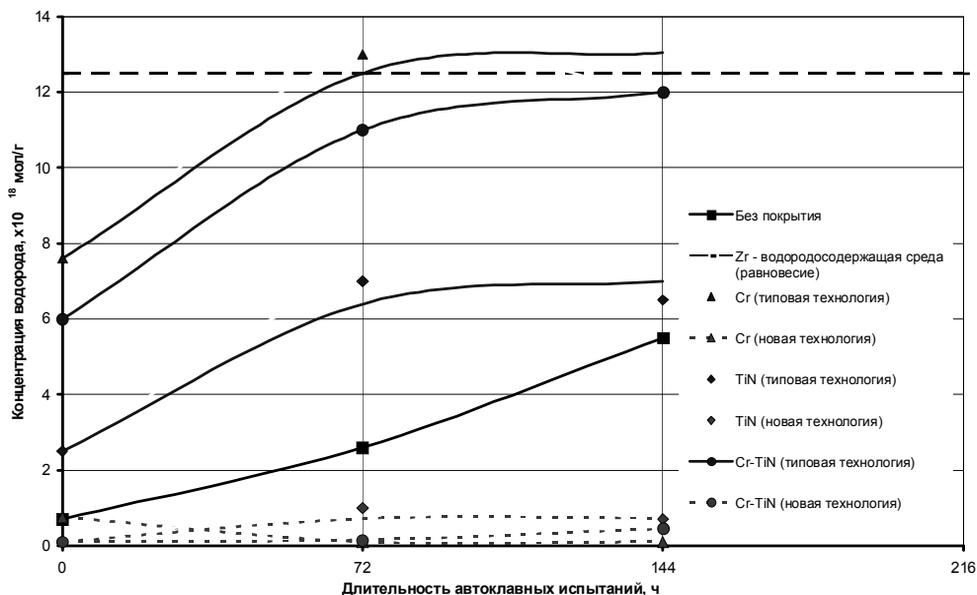


Рис. 1. Исследования по наводороживанию в автоклаве циркониевых образцов без покрытия и с покрытиями Cr, TiN и Cr-TiN, нанесенных по типовой (сплошная линия) и по новой (штриховая линия) технологиям. Режим в автоклаве: $T = 400$ °C, $P = 200-220$ атм., $O_2 = 0,005-0,007$ мас. %, pH = 7

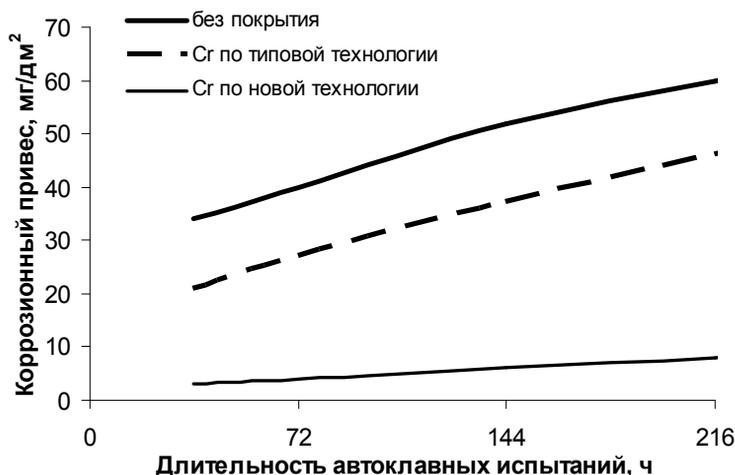


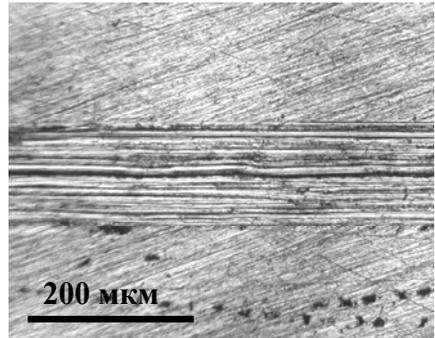
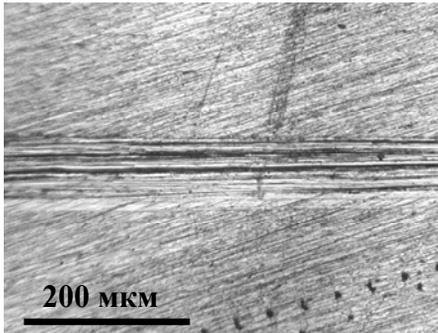
Рис. 2. Исследования коррозионной стойкости циркониевых образцов без покрытия и с покрытием хром, нанесенного по типовой и по новой технологиям. Режим в автоклаве: $T = 400$ °C, $P = 200-220$ атм., $O_2 = 0,005-0,007$ мас. %, pH = 7

Износ исследовался на циркониевых образцах с покрытием Cr разной толщины. Результаты представлены на рис. 3 и в табл. 1. Исследование внешнего вида дорожек износа провели при нагрузках 100 и 150 г, так как при нагрузке

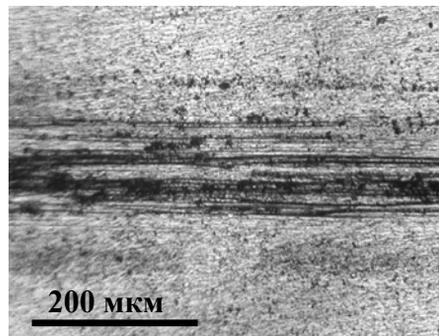
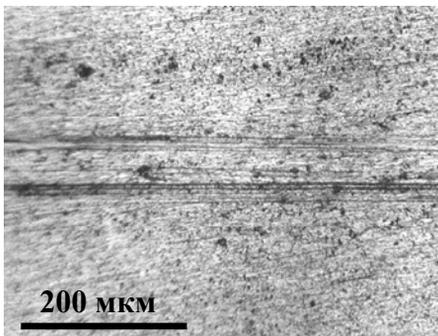
50 г на микрофотографии следа на образце ПКО¹ № 247 практически не было видно. Но даже при нагрузках 100 и 150 г для образца ПКО № 247 износ наблюдается очень слабо, происходит своего рода выглаживание поверхности.

Из результатов исследований износостойкости покрытий вытекают два основных вывода:

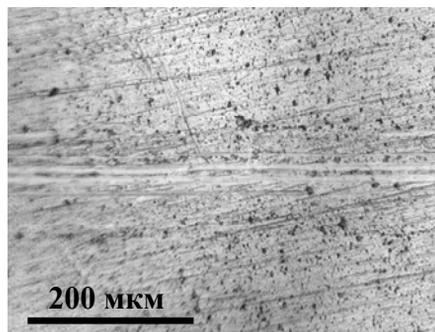
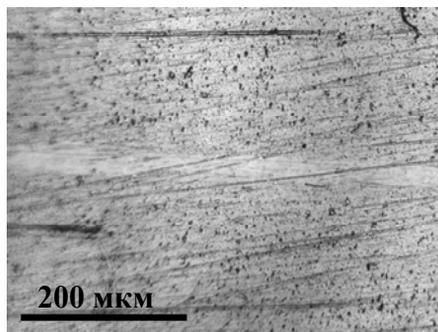
1). покрытие Cr существенно уменьшает износ;



а



б



в

Рис. 3. Микрофотографии образцов после испытаний на износ (микротвердость циркониевого образца без покрытия составляет 2 ГПа): а – циркониевый образец без покрытия; б – циркониевый образец с покрытием Cr (ПКО № 244); в – циркониевый образец с покрытием Cr (ПКО № 247)

¹Здесь и далее: ПКО – паспорт контроля образца.

Таблица 1

Результаты анализа процентного содержания химических элементов на поверхности циркониевых образцов с покрытием Cr, нанесенным по двум различным технологическим режимам

Исследуемая поверхность	Микротвердость HV ₅₀ , ГПа	Толщина покрытия, мкм	Процентное содержание		
			Zr	Cr	O
Поверхность образца ПКО № 244 вне дорожки трения	3,12	1,9	17,9	73,8	8,3
Поверхность образца ПКО № 244 на дорожке трения при нагрузке 50 г	3,12	1,9	18,2	75	6,8
Поверхность образца ПКО № 244 на дорожке трения при нагрузке 100 г	3,12	1,9	22	76,5	1,5
Поверхность образца ПКО № 247 вне дорожки трения	3,4	2,2	7,7	86,2	6,1
Поверхность образца ПКО № 247 на дорожке трения при нагрузке 50 г	3,4	2,2	8,7	86,1	5,3
Поверхность образца ПКО № 247 на дорожке трения при нагрузке 100 г	3,4	2,2	8,8	86,7	5,09

2). при исследовании покрытий на трение и износостойкость глубина следов износа является комплексной характеристикой, учитывающей микротвердость, площадь взаимодействия и добавочное давление, вызванное силами молекулярного притяжения и коэффициентом трения (вывод методического плана).

С 2008 г. НПЦ "ИНТЕКО" ФГУП "Красная Звезда" совместно с ОАО "ВНИИНМ", СПбГУ и БелГУ проводит работу по решению проблемы снижения или предотвращения поглощения водорода циркониевыми конструктивными элементами активной зоны реактора.

Непосредственно НПЦ "ИНТЕКО" решает задачу по разработке составов и технологий нанесения защитных покрытий, которые должны наряду с возможностью защиты циркониевых конструктивных элементов от водорода, обладать другими функциональными возможностями, такими, как высокая коррозионная стойкость в пароводяной среде и износостойкость.

Эта задача является достаточно сложной и многофакторной. Поэтому в НПЦ "ИНТЕКО" была разработана и применена матричная модель исследований (рис. 4), позволяющая последовательно и логично построить порядок изысканий [1].

Разработанная система планирования исследований с помощью многоуровневой параметрической матрицы обеспечила проведение комплексного анализа наработанного опыта по выбору материала, структур и разработке технологий нанесения вакуумных ионно-плазменных покрытий. Основываясь на опыте по исследованию на водородопроницаемость в системе сталь – покрытие (рис. 5), пришли к выводу, что следует начать изыскания по разработ-

ке покрытий на базе нитрид титана и его композитов, продолжив исследования покрытий на базе хрома, ниобия, алюминия, нитрида хрома и их различных композитов, а так же исследования нанослойных покрытий, технология формирования которых была отработана и исследована в 2008 году.



Рис. 4. Модель многоуровневой параметрической матрицы испытаний и исследований

Покрытия на основе TiN на циркониевой подложке показывают хорошие показатели по защите от водорода и износостойкости, но при этом обладают низкой коррозионной стойкостью при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 200\text{ атм.}$. Из-за этого покрытия на основе TiN не могут рассматриваться при разработке защитных покрытий на циркониевые конструктивные элементы [1, 10]. Поэтому были проведены исследования по выявлению функциональных возможностей различных покрытий на базе сплавов хрома в процессах уменьшения поглощения водорода циркониевыми изделиями, поскольку покрытия должны иметь хорошую адгезию с подложкой, быть прочными и пластичными, не взаимодействовать либо слабо взаимодействовать с кислородом и водородом при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 200\text{--}220\text{ атм.}$, $C[\text{O}_2] = 0,005\text{--}0,007\text{ мас. \%}$.

На данном этапе образцы с нанесенными покрытиями на базе хрома испытывались на взаимодействие с водородом и кислородом в пароводяной среде. Для этого разработаны и изготовлены два вида образцов:

- лопаточный (пластинки), для коррозионных испытаний и исследований физико-химических и механических свойств;
- цилиндрический (проволока), для коррозионных испытаний на термодесорбцию с прямым нагревом со скоростью $0,2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$;

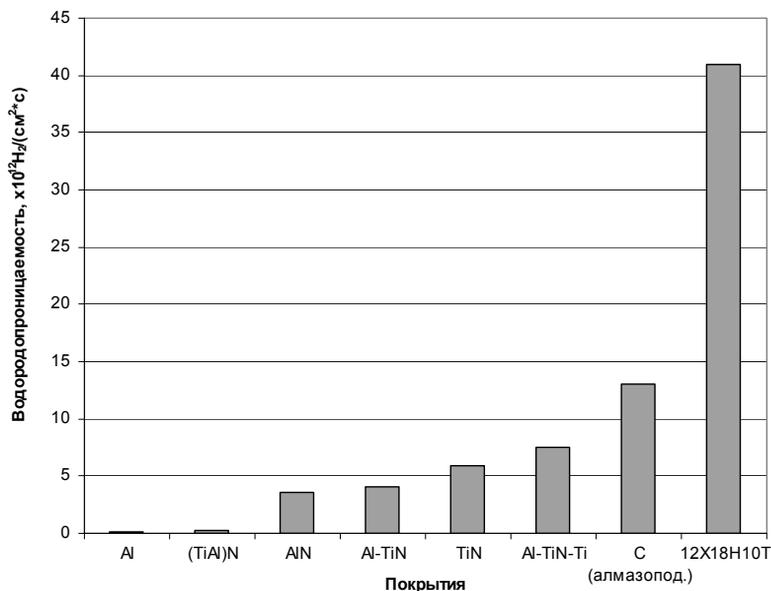


Рис. 5. Диаграмма влияния различных покрытий на водородопроницаемость мембраны из стали 12X18H10T (0,2 мм) при 400 °С и входном давлении 20 тор [4]

Образцы подвергаются наводороживанию в автоклаве в пароводяной среде высоких параметров как по температуре, так и по кислороду ($T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 200\text{--}220 \text{ атм.}$, $C[\text{O}_2] = 0,005\text{--}0,007 \text{ мас. \%}$, $\text{pH} = 7$, время 72 и 144 ч). Коррозионные испытания проводятся в автоклаве в пароводяной среде при тех же параметрах в течении 72 и 144 ч для проволочных образцов и в течении 144 ч для пластин. После чего образцы взвешиваются и определяются коррозионные привесы.

Ниже приводятся полученные результаты по исследованиям коррозии и наводороживания (табл. 2, 3).

Таблица 2

Результаты исследования до и после автоклава циркониевых образцов (проволочки) без покрытия, с двумя видами поверхности (исходная – поверхность при поставке и полированная), и с покрытием хром, нанесенным по двум различным технологическим режимам²

№ п/п	№ ПКО	Вид исследуемой поверхности	Площадь образца, см^2	Удельная масса покрытия, $\text{мг}/\text{см}^2$	Коррозионный привес, $\text{мг}/\text{дм}^2$	Время экспозиции в автоклаве
1	742	исходная	3,75	–	–	0 ч
2	797	полированная	3,75	–	–	

²Номер технологического режима обозначен цифрой после наименования сплава хрома.

Окончание табл. 2

№ п/п	№ ПКО	Вид исследуемой поверхности	Площадь образца, см ²	Удельная масса покрытия, мг/см ²	Коррозионный привес, мг/дм ²	Время экспозиции в автоклаве
3	712	ЭРХ-1	3,75	0,85	–	
4	721	ЭРХ-2	3,75	0,83	–	
5	786	Исходная	3,75	–	57,38	72 ч
6	751	Полированная	3,75	–	48,04	
7	715	ЭРХ-1	3,75	0,81	10,68	
8	724	ЭРХ-2	3,75	0,84	8,01	
9	705	Исходная	3,75	–	93,41	144 ч
10	702	Полированная	3,75	–	76,06	
11	718	ЭРХ-1	3,75	0,81	17,35	
12	727	ЭРХ-2	3,75	0,87	14,68	

Полученные данные (см. табл. 2) показывают, что применение покрытия Cr значительно повышает коррозионную стойкость (коррозионные привесы более чем в 7 раз ниже, чем у Zr без покрытия). Следует также отметить роль оксидной пленки на цирконии: образцы с предварительно полированной поверхностью имеют коррозионный привес меньший, чем образцы с исходной поверхностью. Видимо оксидная пленка, образуемая на полированных образцах в сравнении с окисной пленкой на исходных образцах, плотнее и обладает меньшим количеством структурных дефектов.

В табл. 3 приведены интегральные значения удельного содержания водорода в различных типах образцов. Там же приводятся величины изменения содержания водорода в автоклавированных образцах по сравнению с содержанием в образцах, не проходивших обработку в водяном паре. Данные, приведенные в табл. 3, графически представлены на рис. 6.

Таблица 3

Удельное содержание водорода в образцах с различным состоянием поверхности до и после автоклавных испытаний (* 10^{18} H₂/г)

№	Вид исследуемой поверхности	Количество водорода в образце до автоклавных испытаний, Q ₀	Количество водорода в образце после 72 ч автоклавных испытаний, Q ₇₂	Увеличение содержания водорода, Q ₇₂ -Q ₀	Количество водорода в образце после 144 ч автоклавных испытаний, Q ₁₄₄	Увеличение содержания водорода, Q ₁₄₄ -Q ₀
		0 ч	72 ч		144 ч	
1	Без покрытия	4,2	9,4	5,2	19,0	14,8

Окончание табл. 3

№	Вид исследуемой поверхности	Количество водорода в образце до автоклавных испытаний, Q_0	Количество водорода в образце после 72 ч автоклавных испытаний, Q_{72}	Увеличение содержания водорода, $Q_{72}-Q_0$	Количество водорода в образце после 144 ч автоклавных испытаний, Q_{144}	Увеличение содержания водорода, $Q_{144}-Q_0$
		0 ч	72 ч		144 ч	
2	Без покрытия, полированный	5,1	8,6	3,5	12,3	7,2
3	Cr (ТК.№ 245-09Б)	4,5	3,6	-0,9	5,2	0,7
4	Cr (ТК.№ 246-09Б)	5,0	4,0	-1,0	5,9	1,0

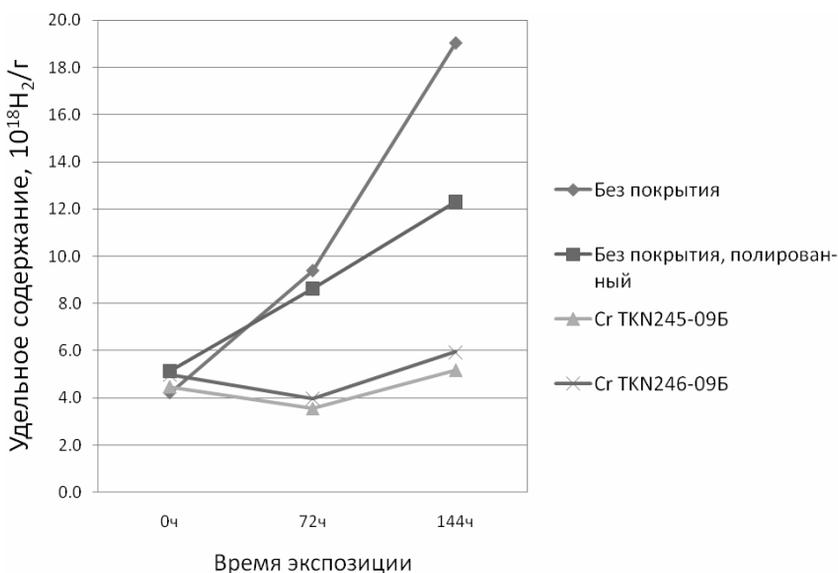


Рис. 6. Удельное содержание водорода, выделившееся из образцов с покрытиями Cr, исходного образца и полированного образцов без покрытия при различных временах экспозиции

Из рис. 6 видно, что образцы без покрытия насыщаются водородом в атмосфере водяного пара существенно быстрее, нежели образцы с покрытием, при этом разница в скорости насыщения образцов без покрытия более чем на порядок величины превосходит скорость насыщения образцов с покрытием из хрома. Образцы без покрытия, подвергнутые предварительной полировке, демонстрируют несколько более затянутую кинетику насыщения водородом в атмосфере водяного пара по сравнению с исходными образцами, а образцы с покрытиями хрома, нанесенными по различным технологиям, незначительно отличаются по содержанию в них водорода (см. табл. 3).

В образцах с покрытиями хрома, не проходивших обработку в автоклаве, количество водорода несколько больше, чем в образцах без покрытия. Подобная картина, только намного более ярко выраженная, наблюдалась и ранее на образцах с покрытием из хрома. Такое поведение можно объяснить тем, что в процессе нанесения покрытия на поверхности образцов осаждается водород из атмосферы камеры установки, поскольку давление остаточных газов в ней составляет примерно 10^{-5} Торр. Далее в процессе автоклавирования накопленный в покрытии водород частично десорбируется, и суммарное количество водорода в образце снижается.

Полученные результаты коррозионных испытаний и автоклавного наводороживания проволоочных образцов с покрытием Cr свидетельствуют о том, что найдена область оптимальных технологических режимов нанесения хрома, допускающая варьирование значений параметров (в диапазонах: по току $\pm 10\%$ и по напряжению $\pm 25\%$) и не являющаяся предельной для оборудования.

Образцы с покрытием хрома, нанесенные по оптимальному режиму, были подвергнуты исследованиям на качество покрытия (его бездефектность). Комплексным критерием бездефектности покрытия выбрали определение микротвердости по Виккерсу с ее распределением по поверхности образца и определение элементного состава покрытий. Исследования проводили на образцах-пластинах с покрытием, нанесенным по тем же оптимальным технологическим режимам, что и на образцы-проволочки. Исследования проводились до и после автоклавных испытаний. На рис. 7 представлены кривые распределения микротвердости. Изменение микротвердости по длине образца небольшое, что говорит о равномерности и сплошности покрытия. На рис. 8 представлены результаты рентгеноспектрального микроанализа элементного состава покрытий.

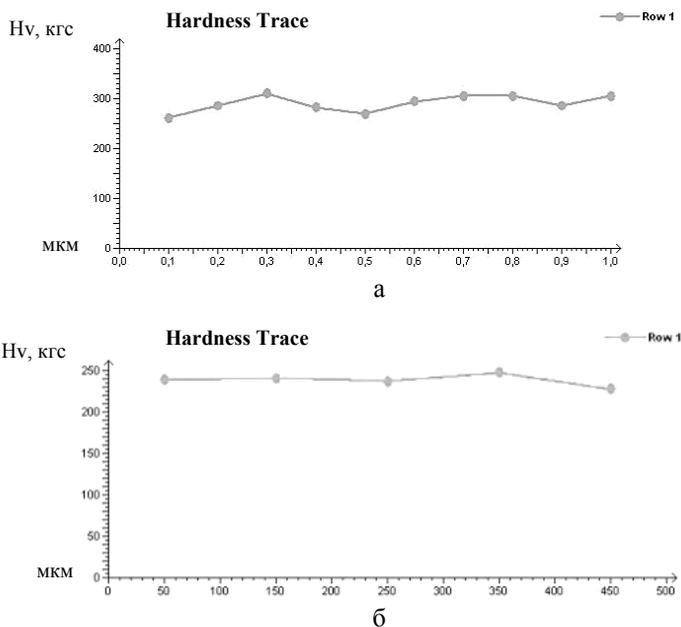


Рис. 7. Распределение величины микротвердости по поверхности циркониевых образцов с покрытием Cr: а – до испытаний в автоклаве; б – после испытаний в автоклаве (144 ч)

Коррозионный привес образца-пластины с покрытием Cr после испытаний в автоклаве в течение 144 ч ($T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 200\text{ атм.}$, $\text{pH} = 7$, концентрация кислорода 0,005–0,007 масс. %) составил 3,59 мг/дм², а на образце-пластине без покрытия – 126,92 мг/дм². Следует также отметить, что на образцах с покрытием Cr процесс окисления идет очень медленно.

Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
O K	6.90	19.45	O K	12.03	30.91
CrK	89.67	77.77	ZrL	1.34	0.60
FeK	3.43	2.77	CrK	86.63	68.49
Total	100.00	100.00	Total	100.00	100.00

а

б

Рис. 8. Элементный состав покрытия Cr на циркониевых образцах: а – до испытаний в автоклаве; б – после испытаний в автоклаве (144 ч)

Данные исследования микротвердости и элементного состава циркониевых образцов с покрытиями подтверждают качество покрытий из хрома, хорошую адгезию, сплошность, отсутствие каких либо примесей из остаточной атмосферы в камере.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Покрытия на основе TiN показывают хорошие показатели по защите от водорода и износостойкости, но из-за низкой коррозионной стойкости при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 200\text{ атм.}$ не могут рассматриваться при разработке защитных покрытий на циркониевые конструктивные элементы.

2. Хром может рассматриваться как базовый элемент защитных покрытий на циркониевые конструктивные элементы ТВС активной зоны реактора.

3. Применение новой технологии подготовки поверхности циркониевого сплава Э110 перед нанесением покрытия хрома приводит к тому, что покрытия обеспечивают снижение уровня наводороживания в пароводяной среде на порядок и более, уменьшают скорость насыщения более чем на порядок, а коррозионные привесы уменьшаются в 8–10 раз.

4. Найдена и отработана область оптимальных технологических режимов нанесения покрытия из хрома, допускающая варьирование значений параметров (в диапазонах: по току $\pm 10\%$ и по напряжению $\pm 25\%$) и не являющаяся предельной для оборудования.

5. Рентгеноспектральный микроанализ покрытия Cr подтверждает отсутствие каких-либо примесей из остаточной атмосферы вакуумной камеры.

6. Экспериментально показано, что при исследовании покрытий на трение и износостойкость глубина следа износа может рассматриваться как комплексный показатель, учитывающий и микротвердость, и коэффициент трения, и площадь взаимодействия, и добавочное давление, вызванное силами молекулярного притяжения.

Список литературы

1. Исследование материалов покрытий и определение по результатам исследований наиболее оптимальных их составов, отработка технологических режимов вакуумного ионно-плазменного способа формирования защитных покрытий. Научно-технический отчет по договору № 84-02-07/940-3/3-4 от 04 марта 2008 г. НПЦ "ИНТЕКО" ГП "Красная Звезда". – М., 2008. С. 71.
2. Антимонова А. А., Габис И. Е., Дубровский В. А., Денисов Е. А., Компаниец Т. Н., Курдюмов А. А., Полонский К. Я., Хазов И. А. Кинетика взаимодействия водорода с плазмонапыленным нитридом титана // Аннотации докладов международного семинара "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-01". – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2001. С. 43–45.
3. Разработка и выбор состава коррозионностойкого в водородосодержащих средах покрытия для легкоокисляющихся материалов. Технический отчет по договору № 84-02-2002/800-26 от 19 марта 2002 г. НПЦ "ИНТЕКО" ГП "Красная Звезда". – М., 2002. С. 52.
4. Определение на мембранных узлах газовой водородной проницаемости защитных нитридных покрытий. Научно-технический отчет по договору № Д 84-08-2004/Ц.07.044 от 26.01.2004. НИИФ СПбГУ им. А. А. Фока. – М., 2004. С. 16
5. Дубровский Ю. В., Хазов И. А., Калантаров В. Д., Шаров Б. В. Защита циркония от наводораживания // VII Российская конференция по реакторному материаловедению. Сб. докладов. Димитровград: ФГУП "ГНЦ РФ НИИАР", 2004. Т. 2. Ч. 4. С. 16–20.
6. Горчаков А. А., Дубровский Ю. В., Калантаров В. Д., Хазов И. А., Шаров Б. В. Предупреждение водородной деградации циркония путем формирования на поверхности вакуумных ионно-плазменных защитных покрытий // Водородная обработка материалов: Труды Четвертой Международной конференции "ВОМ-2004". Донецк: ДонНТУ, ДонИФЦ ИАУ, 2004. С. 526–530.
7. Карпов Д. А., Кислов И. Ф., Мазаев С. Н., Моисеев В. Я., Шабанов А. П., Дубинин Г. В., Дубровский В. А., Хазов И. А. Исследование возможности применения защитных покрытий для уменьшения проникновения водорода через конструкционные материалы // Вакуумная наука и техника: Материалы VIII Научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов. Под ред. д.т.н., проф. Д. В. Быкова. – М.: МГИЭМ, 2001. С. 45–50.
8. Бушмин Б. В., Васильковский В. С., Дубровский Ю. В., Дубинин Г. В., Хазов И. А., Колпаков А. Я., Васильченко И. Н., Кобелев С. Н., Макаров В. В. Разработка технологий повышения эксплуатационных свойств циркониевых конструкционных элементов ядерных энергетических реакторов // Сборник докладов 5-я международной научно-технической конференции "Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР", ФГУП ОКБ "Гидропресс". – Подольск, 2007. Материалы конференции на CD, f44.
9. Патент на изобретение Способ диффузионной сварки деталей из химически активных металлов и сплавов (варианты) / № 2354518 от 10.05.2009 г., РФ.
10. Исследования процессов водородопроницаемости и наводораживания многослойных покрытий и модифицированных слоев на поверхности циркониевых изделий, полученных разными методами. Технический отчет по договору № ХД.07.034/09-940-3/3-53 от 10.06.2009 г. СПбГУ. – М., 2009. С. 20.

ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА СО СПЛАВАМИ ПАЛЛАДИЯ

В. А. Пивень, В. А. Куракин¹, Н. И. Сидоров²

Краснодарское высшее военное авиационное училище летчиков, г. Краснодар

¹ЗАО "Прибор-Сервис", г. Москва

²ГУ Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург

piven-avia@yandex.ru

Представлены результаты исследования объемных (коэффициенты диффузии, квазиравновесной проницаемости) и поверхностных (коэффициент прилипания) характеристик взаимодействия водорода с рядом бинарных и многокомпонентных сплавов на основе палладия. Показано, что многокомпонентные сплавы на основе палладия могут быть использованы в качестве высокотемпературных мембранных материалов для получения особо чистого водорода. Данные приводятся на основании исследований, проведенных авторами в течение двух десятков лет.

Введение

Аппараты для диффузного выделения особо чистого водорода (ОЧВ) из водородосодержащих газовых смесей в установках большой производительности являются в настоящее время весьма перспективными для использования в различных отраслях промышленности. Одним из основных принципов при создании такой аппаратуры является использование фильтрующих элементов из сплавов палладия, обладающих высокой селективной способностью по отношению к водороду. Базовыми считаются разработанные и освоенные ранее мембранные сплавы серии "В" [1–3], которые имеют достаточную водородопроницаемость и механическую прочность до 600 °С и давлениях до 30 МПа.

Необходимость повышения рабочих температур при газоразделении выше 600 °С с целью увеличения производительности фильтрующих аппаратов и разработка новых технологий с применением ОЧВ требуют создания и исследования на водородопроницаемость новых мембранных материалов, определения как объемных, так и поверхностных характеристик взаимодействия водорода в одном комплексе экспериментов. В настоящей статье рассмотрены результаты экспериментов водородопроницаемости сплавов на основе палладия, в которых был определен достаточно полный набор параметров взаимодействия водорода с исходным материалом.

Образцы исследований

В качестве легирующих добавок к палладию, приводящих к росту прочностных характеристик металла, в том числе при повышенных температурах, как правило, используются элементы платиновой группы. Эти металлы по сравнению

с благородными являются наиболее стойкими при нагреве в различных газовых средах. Проведение исследования влияния водорода на механические свойства ряда сплавов (Pd–Pt [4], Rd–Rh [5]) показали, что платина и родий являются легирующими элементами, увеличивающими прочность и пластичность при наводороживании. Это позволяет утверждать о целесообразности использования указанных систем для разработки высокотемпературных мембранных материалов.

Для того, чтобы избежать гидридообразования, приводящего к потере пластичности материала, особенно при больших концентрациях водорода, необходимо увеличивать содержание легирующего элемента в сплаве. С целью уменьшения водородного охрупчивания часто используется комплексное легирование палладия платиной и родием с добавками рутения и рения, которые благоприятно влияют на технологичность сплавов, практически не изменяя содержание дорогостоящих платины и родия [6]. Добавка иттрия также увеличивает прочностные характеристики сплава, особенно при высоких температурах [7]. Легирование палладий-платинового сплава вольфрамом и молибденом также приводит к значительному повышению прочностных характеристик при сохранении достаточной пластичности [8].

Объектами исследований являлись следующие сплавы (содержание легирующих элементов указано в весовых процентах):

№ 1. Сплав В-1 (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.) $L = 1$ мм;

№ 2. Сплав В-3 (Ag 18,2; Au 2; Ru 0,9; Pt 0,8; Al 0,1; Pd 79,11) $L = 1$ мм;

№ 3. Сплав PdPt9 (Pd 91; Pt 9) $L = 1$ мм;

№ 4. Сплав PdPt24 (Pd 76; Pt 24) $L = 1$ мм;

№ 5. Сплав PdRhReY (Pd 87,8; Rh 10; Re 2; Y 0,2) $L = 1$ мм;

№ 6. Сплав PdPtRuReY (Pd 87,8; Pt 8; Ru 2 Re 2; Y 0,2) $L = 1$ мм;

№ 7. Сплав PdRu (Pd 4; Ru 6) $L = 1$ мм;

№ 8. Сплав PdPtW (Pd 84; Pt 8; W 8) $L = 1$ мм;

№ 9. Сплав PdPtMo (Pd 87; Pt 9; Mo 4) $L = 0,5$ мм;

№ 10. Сплав PdInRu (Pd 93,5; In 6; Ru 0,5) $L = 0,01$ мм.

Исследуемые сплавы выплавляли в индукционной печи в атмосфере аргона, ковкой и прокаткой получали мембраны различной толщины. Сплавы представляют собой однородные твердые растворы, сохраняющие кристаллическую структуру растворителя – ГЦК-решетку, при этом наблюдается незначительное уменьшение параметра решетки (сжатие) по сравнению с решеткой чистого Pd [5, 8].

Аппаратура и методика исследований

Объемные характеристики (коэффициент диффузии D , растворимость G , квазиравновесная проницаемость J_R) не в полной мере описывают сложный многостадийный процесс проникновения водорода сквозь однородную металлическую подложку, включающий в себя также процессы адсорбции-десорбции. При низких давлениях и температурах и отсутствии воздействий, активирующих поверхность металла, именно адсорбционно-десорбционные

процессы могут стать лимитирующими стадиями проникновения водорода. Поэтому для изучаемых многокомпонентных сплавов важно оценить в одном комплексе экспериментов, в неизменных вакуумных условиях, и объемные параметры (коэффициент диффузии, квазиравновесную проницаемость, энергии активации процессов), и поверхностные параметры (коэффициент прилипания, энергия активации адсорбции). На основе этих данных можно установить интервалы давлений, температур и толщин мембран, в которых могут осуществляться диффузионный, адсорбционный, либо диффузионно-адсорбционный режим проникновения водорода сквозь мембрану. Подобные сведения представляют интерес для практических расчетов производительности аппаратов получения особо чистого водорода.

Исследования проводились на цельнометаллических автоматизированных установках [9, 10]. Измерение констант взаимодействия водорода со сплавами Pd проводили с использованием методики, основанной на анализе изотерм водородопроницаемости [11] для определения коэффициента прилипания S и квазиравновесной проницаемости J_R , метода спрямления кинетической кривой потока водорода в функциональном масштабе [12] и метода концентрационных волн (МКВ) водорода [13] для расчета коэффициентов диффузии. В методе МКВ скачок концентрации водорода на входной стороне мембраны создавался с помощью прямокального вольфрамового катода, расположенного в нескольких миллиметрах от мембраны.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Результаты измерений представлены в таблице. Эти данные получены из линейных участков политеерм коэффициентов прилипания, диффузии и квазиравновесной проницаемости, т. е. участков, достаточно хорошо описываемых арениусовскими зависимостями.

Таблица

Параметры взаимодействия водорода со сплавами на основе палладия

	Pd	B-1	B-3	PdPt ₉	PdPt ₂₄	PdRhReY	PdPtRuReY	PdRu	PdPtW (600– 800 °C)	PdPtMo (650– 850 °C)	PdInRu
Адсорбция											
S_0	0,1	0,13	0,6	0,3	0,05	–	–	–	$5,4 \cdot 10^{-3}$	-	–
E_A , кДж/моль	0	25,7	48	39,5	38	–	–	–	25,4	-	30
Диффузия											
D_0 , см ² /с	$2,83 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-3}$	$9,8 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,23 \times 10^{-3}$	$2,75 \times 10^{-3}$	$2,37 \cdot 10^{-3}$	$3,86 \times 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	-	-
E_D , кДж/моль	21,7	22,1	24,3	20	22	25,1	24,4	16,4	15	-	-

Окончание таблицы

	Pd	B-1	B-3	PdPt ₉	PdPt ₂₄	PdRhReY	PdPtRuReY	PdRu	PdPtW (600– 800 °C)	PdPtMo (650– 850 °C)	PdInRu
Растворимость											
Γ_0 , ат./($\text{см}^3 \times$ $\times \text{Па}^{1/2}$)	$8,16 \times$ $\times 10^{17}$	$1,8 \times$ $\times 10^{18}$	$2,1 \times$ $\times 10^{18}$	$2,19 \times$ $\times 10^{19}$	$1,07 \times$ $\times 10^{19}$	$3,55 \times$ $\times 10^{18}$	$3,59 \cdot 10^{17}$	$7,85 \times$ $\times 10^{17}$	–	–	–
H_S , кДж/моль	–1,2	–8,3	–7,6	10,3	11,2	1,7	–7,8	6,2	–	–	–
Квазиравновесный поток											
J_R , $\text{см}^{-1} \text{с}^{-1} \text{Па}^{-1/2}$	$2,31 \times$ $\times 10^{15}$	$2,3 \times$ $\times 10^{15}$	$2,06 \times$ $\times 10^{15}$	$2,85 \times$ $\times 10^{16}$	$1,32 \times$ $\times 10^{16}$	$9,76 \times$ $\times 10^{15}$	$8,5 \cdot 10^{14}$	$3,03 \times$ $\times 10^{15}$	–	$1,98 \times$ $\times 10^{16}$	$1 \cdot 10^{15}$
E_J , кДж/моль	20,5	13,8	16,7	30,3	33,2	26,8	16,6	22,6	–	26,9	16

Из таблицы видно, что для большинства сплавов предэкспоненциальный множитель S_0 имеет порядок величины 10^{-1} – 10^{-2} , за исключением сплава № 8 (PdPtW), имеющего значение $\sim 10^{-3}$, что говорит о достаточно хорошей поверхностной активности сплавов № 1–№ 7, в первую очередь атомов Pd на поверхности сплава. В табл. 1 для сравнения приведены параметры взаимодействия водорода с поликристаллическим палладием, взятые из работ [14, 15]. Более низкое значение S_0 для сплава № 8 связано, вероятно, с наличием на поверхности сплава атомов вольфрама, которые обладают низкой адсорбционной способностью к водороду.

На рис. 1 представлены температурные зависимости коэффициентов прилипания водорода на некоторых сплавах палладия. Видно, что для многокомпонентных сплавов № 5, № 6, № 7 наблюдаются отличающиеся от линейных зависимости в координатах $\lg S = f(1/T)$. Это может быть связано с изменением элементного состава поверхности в процессе эксперимента. При температурах выше 700 °C для сплава PdRu (№ 7) наблюдается определенная стабилизация (независимость от температуры) коэффициента прилипания. Это может служить косвенным подтверждением изменения элементного состава поверхности сплава PdRu – на поверхности увеличивается число атомов Pd, для которого энергия активации адсорбции равна нулю. Из представленных зависимостей можно заключить, что легирование рутением улучшает адсорбционную активность поверхности сплава, в то время как замена платины родием ухудшает адсорбционную активность поверхности. Бинарные сплавы Pd-Pt имеют меньший коэффициент прилипания даже по сравнению со сплавом B-1. На графиках (рис. 1) можно видеть, что с ростом содержания платины коэффициент прилипания уменьшается, в то время как энергия активации адсорбции остается для обоих сплавов практически одинаковой. Значения коэффициентов прилипания для сплава PdPtMo (№ 9) в настоящее время не определены, т. к. эти исследования еще не завершены.

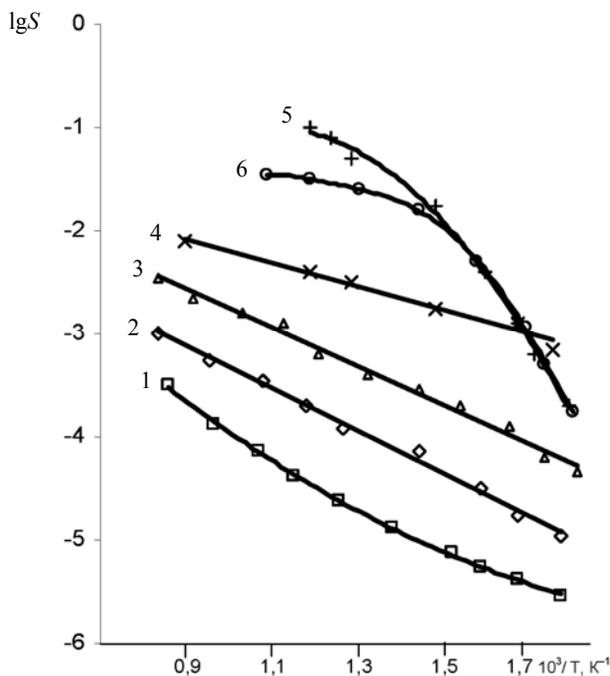


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов прилипания водорода на сплавах Pd: 1 – Сплав PdRhReY (№ 5); 2 – Сплав PdPt₂₄ (№ 4); 3 – Сплав PdPt₉ (№ 3); 4 – Сплав В-1 (№ 1); 5 – Сплав PdPtRuReY (№ 6); 6 – Сплав PdRu (№ 7)

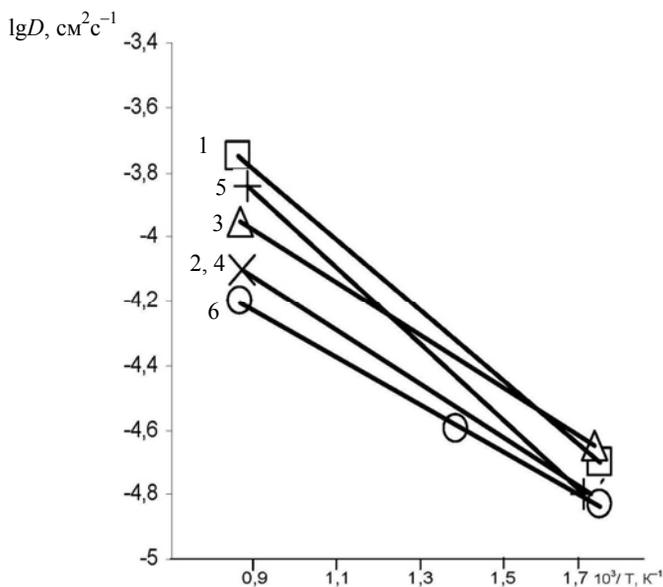


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов диффузии водорода в сплавах Pd: 1 – Сплав PdRhReY (№ 5); 2 – Сплав PdPt₂₄ (№ 4); 3 – Сплав PdPt₉ (№ 3); 4 – Сплав В-1 (№ 1); 5 – Сплав PdPtRuReY (№ 6); 6 – Сплав PdRu (№ 7)

Несколько особняком выглядят результаты по сплаву PdInRu (№ 10), имеющим наименьшую толщину $L = 0,01$ мм. Уменьшение толщины было выбрано с целью усиления влияния адсорбционных процессов на скорость проникновения водорода. Эксперименты с данным сплавом очень малой толщины еще не завершены, но, тем не менее, некоторые результаты уже можно обсудить.

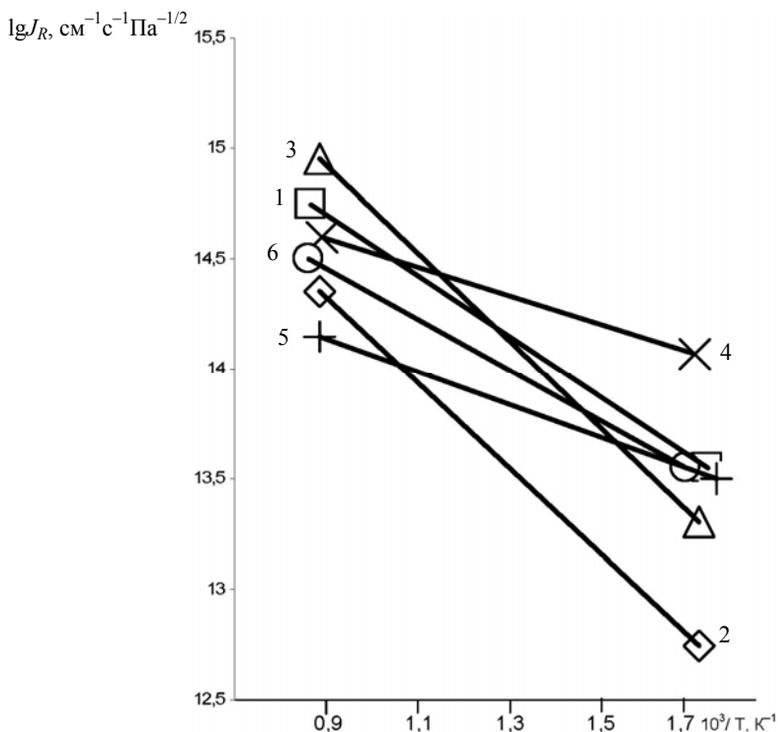


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов квазиравновесной проницаемости водорода в сплавах Pd: 1 – Сплав PdRhReY (№ 5); 2 – Сплав PdPt₂₄ (№ 4); 3 – Сплав PdPt₉ (№ 3); 4 – Сплав В-1 (№ 1); 5 – Сплав PdPtRuReY (№ 6); 6 – Сплав PdRu (№ 7)

На рис. 4 представлены политермы проницаемости сплавов В-1 (сплав сравнения) и PdInRu (№ 10). Из графика 1 видно, что, во-первых, водопроницаемости указанных сплавов практически одинаковы. Во-вторых, на политерме (при давлении водорода на входной стороне мембраны $P = 1$ Па) имеется излом, обусловленный, вероятно, влиянием скорости адсорбции водорода, которая при этом давлении является лимитирующим процессом кинетики проникновения водорода. Оценка энергии активации процесса по низкотемпературному участку кривой 1 для сплава PdInRu дала величину ~ 30 кДж/моль, что удовлетворительно соответствует энергиям активации адсорбции на других сплавах Pd.

Увеличение давления водорода на входной стороне до 530 Па позволило получить аррениусовские зависимости потока водорода от температуры (рис. 4, график 2). Такая зависимость позволяет сделать вывод, что при этом давлении лимитирующим процессом проникновения является диффузия водорода в мембране. Из графика 2 были оценены для PdInRu (№ 10) энергия акти-

вации проницаемости (~ 16 кДж/моль) и предэкспоненциальный множитель арениусовской зависимости квазиравновесного потока – стационарного потока, соответствующего единичной толщине мембраны и единичному давлению водорода на входе ($\sim 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1/2}$). Эти величины находятся в удовлетворительном согласии с данными для других сплавов Pd.

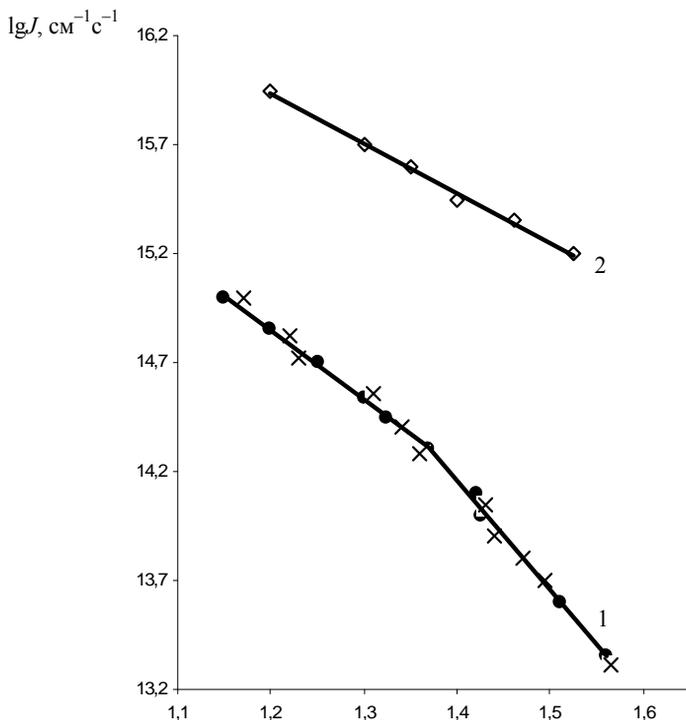


Рис. 4. Политермы водородопроницаемости сплавов Pd: график 1 – $P = 1$ Па, \times – сплав В-1, \bullet – сплав PdInRu (№ 10); график 2 – $P = 530$ Па, сплав PdInRu (№ 10)

Абсолютные значения коэффициентов диффузии и соответствующей энергии активации для всех изученных сплавов оказались близки между собой (таблица 1; рис. 2), за исключением сплавов № 7 и 8. Очевидно, что легирование бинарного сплава PdPt вольфрамом ухудшает диффузионные свойства сплава. Необходимо также отметить наименьший из всех сплавов коэффициент диффузии у сплава PdRu (№ 7).

Изображенные на рис. 3 политермы квазиравновесной проницаемости для всех сплавов достаточно хорошо описываются арениусовскими зависимостями. Необходимо отметить более высокие значения энергии активации проницаемости для сплавов PdPt (№ 3, № 4), сплава PdRhReY (№ 5) и сплава PdPtMo (№ 9, на рис. 3 не представлен), чем для остальных исследованных материалов. Существенно, что при температурах выше 500 °C проницаемость сплава № 3, а при температурах выше 700 °C и проницаемость сплава № 4 (бинарные сплавы PdPt) выше проницаемости сплава В-1. В то же время проницаемость сплава PdRu (№ 7) ниже, чем у сплава В-1 и бинарных PdPt.

Предэкспоненциальный множитель Γ_0 константы растворимости Сивер-тса и теплота растворимости H_S определялись из соотношений: $J_{R0} = \Gamma \cdot D_0$, $E_J = H_S + E_D$.

Полученные значения представлены в таблице.

Заключение

На основании рассмотренных результатов по определению параметров взаимодействия водорода со сплавами палладия можно сделать следующие выводы:

1) сплав PdRu (№ 7) может быть использован как материал водородных фильтров при реализации адсорбционного режима проникновения водорода;

2) сплав PdPtRuReY (№ 6) предпочтительнее использовать в качестве материала фильтра в том случае, если режим работы этого фильтра будет адсорбционным, но при больших температурах;

3) сплавы на основе систем PdPt и PdRh могут быть использованы как фильтры водорода в высокотемпературной области (выше 700 °С), где может быть обеспечена максимальная производительность мембранных аппаратов в диффузионном режиме.

Исследования водородопроницаемости сплавов PdPtW, PdPtMo и PdInRu не завершены и в настоящий момент продолжаются.

Авторы выражают глубокую благодарность В. К. Руденко за подготовку сплавов и изготовление фольги для исследований.

Список литературы

1. Гольцов В. А., Тимофеев Н. И. А.с. 463729(СССР). Сплав на основе палладия. Донецкий политехнический институт. – Заявл. 02.07.73. № 1943941, Б. И. № 10, 1975.
2. Гольцов В. А., Латышев В. В., Тимофеев Н. И., Мачикина И. Ю. Новый сплав В-2 на основе палладия для диффузионных фильтров водорода. – Изв. вузов. Цветная металлургия. № 4, 1977. С. 117–120.
3. Мачикина И. Ю., Баранникова Г. А., Гольцов В. А., Латышев В. В., Курумчина С. Х., Тимофеев Н. И. Механические и диффузионные характеристики фазоупрочняемых сплавов типа В-3 на основе палладия для диффузионных фильтров водорода. – ФХММ. № 1, 1985. Т. 21. С. 98–100.
4. Тимофеев Н. И., Берсенева Ф. Н., Громов В. И. Прочность и пластичность сплавов системы палладий-платина-водород. – ФММ, 1982, 53. Вып. 6. С. 1189–1193.
5. Берсенева Ф. Н., Неуймина С. В., Галошина Э. В. и др. Свойства сплавов системы Pd-Rh-H. – В кн.: Взаимодействие водорода с металлами. Информационные материалы. – Свердловск, УрО АН СССР. 1989. С. 27–28.

6. Куракин В. А., Пивень В. А., Захаров А. Б., Тимофеев Н. И., Берсенева Ф. Н. Объемные и поверхностные параметры взаимодействия водорода со сплавами палладия. – ФММ. № 6, 1991. С. 125–129.
7. Аверцева И. Н., Рошан Н. Р., Мищенко А. П. Влияние легирования РЗМ на свойства палладиевых мембран. – В кн.: Высокочистый водород. Процессы получения и использования. Информационные материалы. – Свердловск, УрО АН СССР. 1989. С. 46–47.
8. Берсенева Ф. Н., Неуймина С. В., Макаров В. М., Захаров А. Б., Соколовская Е. М. Влияние растворенного водорода на свойства сплавов палладий-платина, легированных молибденом и вольфрамом. – В кн.: Взаимодействие водорода с металлами. Информационные материалы. – Свердловск, УрО АН СССР. 1989. С. 29–30.
9. Куракин В. А., Литвиненко В. В., Пивень В. А. и др. Экспериментальная установка для исследования высокотемпературной водородопроницаемости металлов. – Заводская лаборатория. № 5, 1986. С. 34–35.
10. Пивень В. А., Сидоров Н. И., Руденко В. К. и др. Экспериментальная автоматизированная установка для исследования водородопроницаемости металлов, сплавов и неупорядоченных систем. – Физическая химия и технология в металлургии. Сб. трудов конференции. – Екатеринбург, УрО РАН. 2005. С. 66–69.
11. Габис И. Е., Курдюмов А. А., Лясников В. Н. Анализ изотерм водородопроницаемости плоских металлических мембран. – ФХММ. № 5, 1985, 21. С. 120–121.
12. Бекман И. Н., Швыряев А. А. Достоверное детектирование нестационарных концентраций газа. – Вестник МГУ. Сер. 2, Химия. № 5, 1981, 22. С. 467–471.
13. Габис И. Е., Ермаков А. Б. Применение метода концентрационных волн для исследования диффузии и захвата водорода в дефектных средах. – ФХММ, 1989. Т. 25. Вып. 4.
14. Водород в металлах. Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 475.
15. Flanagan T. B., Gross G., Clenley J. D. Absorption and diffusion of hydrogen in palladium. – Hydrogen Metals. Proc. 2-nd Int. Cong. – Paris. 1977, 1. P. 1C3/1–1C3/8.

СЕКЦИЯ 1

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫМ СПЛАВОМ $Nd_{80}Fe_{20}$

А. Е. Дмитренко, А. М. Бовда, Ю. П. Бобров

Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий
Национальный Научный Центр "Харьковский физико-технический институт",
г. Харьков, Украина
dmitrenko@kipt.kharkov.ua

Проведено исследование кинетики сорбции-десорбции водорода быстроокаленным сплавом $Nd_{80}Fe_{20}$. Представлена зависимость изменения давления водорода в процессе наводороживания образца. Определены температурные диапазоны реакции поглощения водорода. Приведены результаты исследования термодесорбции образцов после насыщения водородом. Проведено исследование электрофизических свойств быстроокаленного сплава $Nd_{80}Fe_{20}$ в вакууме и в атмосфере водорода.

Введение

Одним из наиболее перспективных способов хранения водорода в связанном состоянии, является использование различного рода металлогидридов. Это обусловлено тем, что в металлическом гидриде находится больше водорода, чем в том же объеме жидкого водорода, при этом гидридному аккумулятору можно придавать произвольную форму, что значительно упрощает его практическое применение. Существует огромное количество различных металлогидридных систем [1–3]. Сплавы системы Nd–Fe относятся к классу металлогидридов РЗМ – переходной металл и благодаря способности поглощать водород в значительных количествах (свыше 1,5 мас. %) широко исследуются с целью создания эффективного накопителя водорода. Основным недостатком использования металлогидридов на основе РЗМ и переходных металлов, как и большинства металлогидридов, являются достаточно высокие температуры сорбции-десорбции водорода. Важным фактором, который может оказывать значительное влияние на кинетику сорбции-десорбции, является структурно-фазовое состояние поглотителя. В связи с этим, особый интерес представляют материалы в нанокристаллическом и аморфном состоянии, обладающие потенциально высокими характеристиками сорбции водорода.

Материалы и методика исследований

Состав сплава для исследования подбирался исходя из анализа диаграммы состояния Nd–Fe, которая приведена на рис. 1. Считается, что склонность к аморфизации повышается, если при сплавлении двух элементов берутся со-

ставы, которые образуют равновесную диаграмму состояний близкую к эвтектике [4–7]. На основании этого был выбран состав $Nd_{80}Fe_{20}$ находящийся вблизи точки эвтектики.

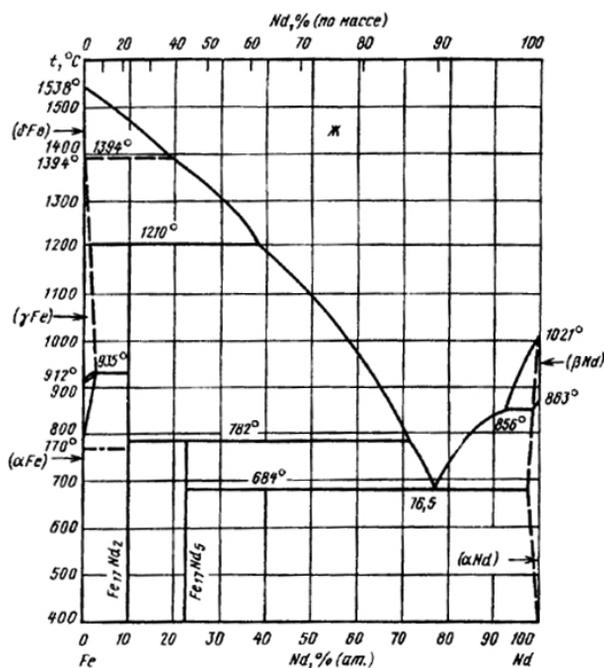


Рис. 1. Диаграмма состояния Nd–Fe

Исходный сплав $Nd_{80}Fe_{20}$ получали в аргонно-дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом из высокочистых компонентов. Быстрозакаленный сплав $Nd_{80}Fe_{20}$ получали в виде ленты шириной ~ 2 мм и толщиной $\sim 30\text{...}50$ мкм методом спиннингования расплава в атмосфере очищенного аргона на установке "Лента". Схема установки "Лента" приведена на рис. 2.

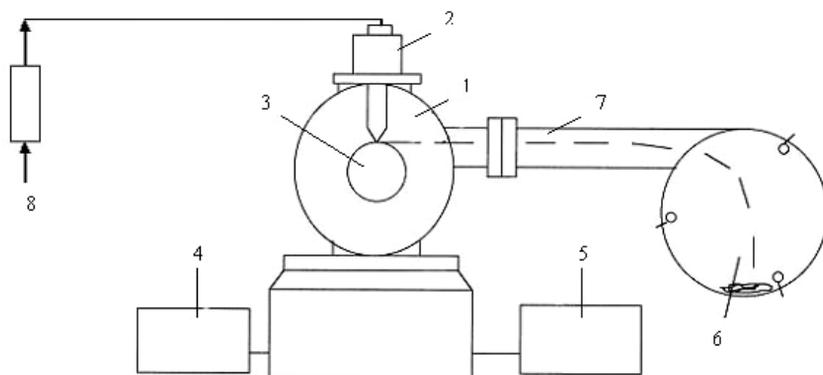


Рис. 2. Схема установки "Лента": 1 – закалочная камера; 2 – плавильный узел; 3 – закалочный барабан; 4 – вакуумная система; 5 – блок управления; 6 – приемная камера; 7 – закаленная лента; 8 – защитная атмосфера

Для экспериментов по закалке были выплавлены слитки массой по 20 г. Далее слиток помещался в плавильную камеру устройства "Лента", где он расплавлялся в атмосфере очищенного аргона. Расплавленный материал выливается на барабан и закаливается в виде лент, или чешуек. Скорость закалки определялась скоростью вращения массивного медного барабана и составляла $\sim 10^5$ К/с.

Насыщение образцов водородом проводилось из газовой фазы, на навесках 1 г в камере объемом 300 см^2 , при давлении водорода 1 атм в течение 1 ч и температуре 400°C . Для недопущения интенсивного разогрева образца на начальном этапе поглощения водорода, проводилось постепенное напускание водорода до указанного значения. Количество водорода, поглощенного образцами, определялось по общему привесу, прецизионным взвешиванием образцов до и после процесса насыщения водородом.

Десорбция насыщенных образцов исследовалась на установке с масс-спектрометром MX7203 при нагреве их в вакууме, в диапазоне температур $0 \dots 800^\circ\text{C}$. Масс-спектрометр MX7203 предназначен для определения водорода, находящегося в сплавах, и состава газовой фазы выделяющейся из материала при нагреве в вакууме. Принцип работы масс-спектрометра основан на измерении количества водорода, экстрагированного из образца, с помощью масс-спектрометрического анализатора. Масс-спектрометр работает в динамическом режиме, т. е., экстрагированные газы непрерывно откачиваются диффузионным насосом с постоянной скоростью, которая при необходимости может быть застabilизирована ограничением проходного сечения вакуумпровода в области анализатора.

Конструктивно масс-спектрометр состоит из системы аналитической, стойки измерительной, системы автоматической обработки информации. В состав масс-спектрометра входит программируемый регулятор температуры, предназначенный для программного подъема температуры и обеспечения изотермических выдержек.

Методика измерения заключается в следующем. Небольшие навески, порядка $0,1 \dots 0,2$ г, исследуемого вещества сбрасываются в предварительно обезгаженную камеру экстрактора. Все время проведения исследования термодесорбции, проводится непрерывная откачка камеры экстрактора до давления $10^{-5} \dots 10^{-6}$ ммрт.ст. С помощью программного регулятора температуры производится повышение температуры (со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$), при этом экстрагированные газы поступают в анализатор, где в условиях высокого вакуума осуществляется ионизация газового потока. Затем происходит формирование ионного пучка оптической системой источника ионов и разделение пучка ионов, образованного из ионов различных масс. В аналитической системе происходит формирование сигнала, несущего информацию о составе газа, который затем усиливается и фиксируется измерительной частью прибора.

Температурные диапазоны структурных превращений происходящих в быстрозакаленном сплаве $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ при нагреве и насыщении водородом, определялись путем измерения электросопротивления в процессе нагрева $R(T)$, по четырехточечной схеме измерения электросопротивления. Устройство для измерения $R(T)$ состоит из: измерительной ячейки, электрической печи, вакуумной системы и системы оцифровки данных.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 3 представлен график изменения давления водорода в камере с образцами закаленного сплава $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$, в процессе наводороживания (при нагреве от 20 до 800 °С, со скоростью нагрева 10 °С/мин). Из графика на рис. 2 видно, при температуре 290 °С наблюдается резкое падение давления водорода в камере, прекращающееся при температуре 350 °С. Дальнейший нагрев не сопровождается падением давления и зависимость изменения давления от температуры приобретает линейный ход. Из данного наблюдения можно сделать предположение о том, что в диапазоне температур 290...350 °С происходит поглощение водорода образцами.

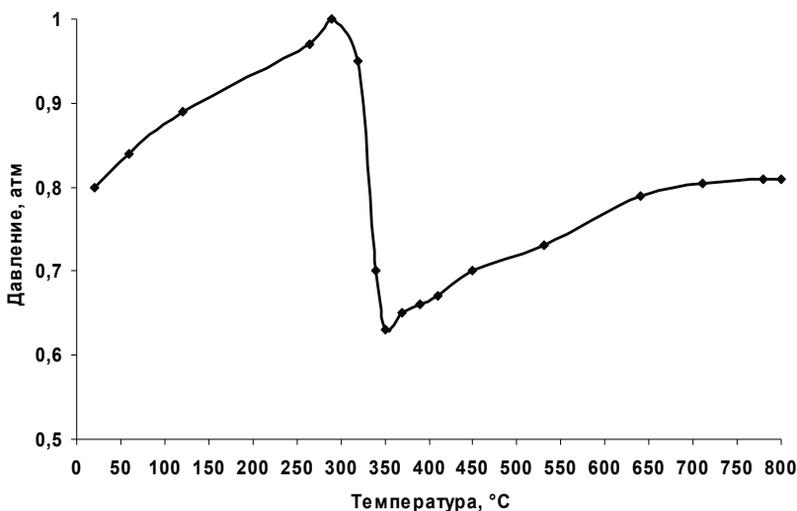


Рис. 3. График изменения давления в камере с водородом и образцами в процессе наводороживания

Температурная зависимость электрического сопротивления быстрозакаленного сплава $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ при нагреве в вакууме и в атмосфере водорода представлена на рис. 4. Обнаружено, что при нагреве в вакууме, в диапазоне температур 460...490 °С происходит существенное падение электросопротивления, характеризующее переход материала из аморфного состояния в кристаллическое. Это подтверждает линейный ход изменения зависимости $R(T)$, при дальнейшем нагреве. Измерение в водороде показало, что при температуре 350 °С происходит резкое увеличение удельного электросопротивления, которое достигает значений $50 \cdot 10^{-6}$ Ом · м, что более чем в 20 раз превышает исходное значение. Дальнейшее увеличение температуры приводит к разрушению образца. Такое поведение зависимости $R(T)$ можно объяснить структурно-фазовым превращением, вызванным интенсивным поглощением водорода. А так, как образование гидридов в интерметаллических системах сопровождается внедрением водорода в междоузлия (пустоты) металлической матрицы и значительным расши-

рением кристаллической решетки, наблюдается резкое изменение хода зависимости $R(T)$. Реакция поглощения происходит настолько интенсивно, что приводит к механическому разрушению образца, вследствие его небольших геометрических размеров ($50 \text{ мм} \cdot 2 \text{ мм} \cdot 50 \text{ мкм}$). Дополнительным фактором, способствующим разрушению, является теплота, выделяющаяся при поглощении водорода и приводящая к кратковременному (несколько секунд) сильному разогреву образца.

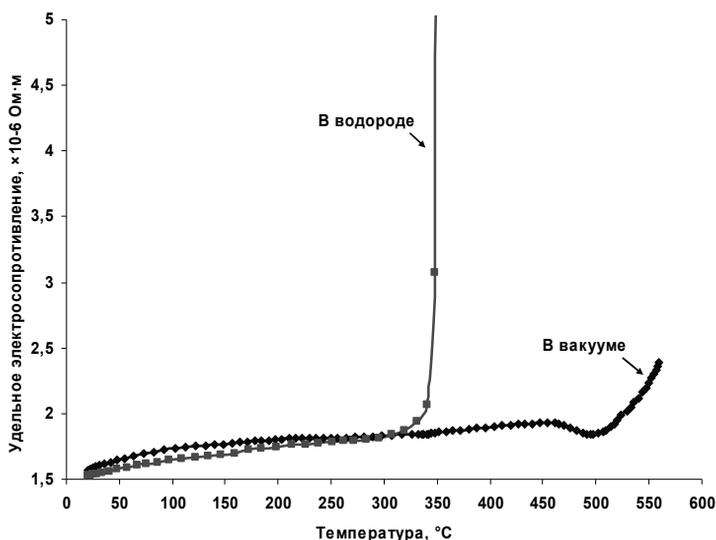


Рис.4. График изменения электросопротивления образцов при нагреве до $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакууме и в атмосфере водорода

Из анализа графиков изменения давления водорода в камере в процессе наводороживания образцов и полученных зависимостей $R(T)$, определены температурные диапазоны реакции поглощения водорода. Поглощение водорода происходит в диапазоне температур $290\text{...}350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, особенно интенсивно оно наблюдается при температурах $320\text{...}330 \text{ }^{\circ}\text{C}$. При нагреве выше $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит насыщение образцов водородом и заметного поглощения не происходит.

На рис. 5 представлен график термодесорбции образцов быстрозакаленного сплава $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ после насыщения водородом в течение 1 ч при температуре $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Выделение водорода происходит в две стадии в узком диапазоне температур: первый "низкотемпературный" пик наблюдается в интервале $350\text{...}450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ с максимумом при $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, второй "высокотемпературный" пик — $650\text{...}750 \text{ }^{\circ}\text{C}$, с максимумом $730 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 5). Данный процесс предположительно, свидетельствует о том, что водород в образцах находится в связанном виде в двух состояниях: насыщенном твердом растворе водорода в матрице сплава (α -фаза) и в виде гидрида (β -фаза), образовавшегося из перенасыщенного твердого раствора. Учитывая высокие температуры термодесорбции водорода, исследуемый быстрозакаленный сплав $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ после насыщения водородом, можно отнести к разряду высокотемпературных металлгидридов.

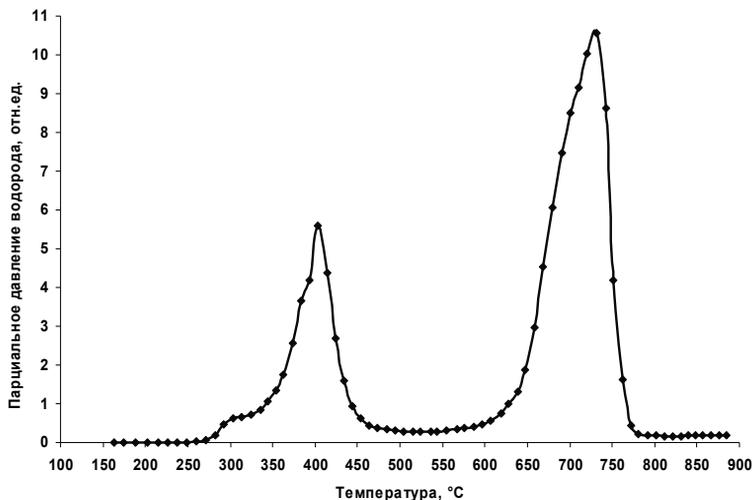


Рис. 5. График изменения парциального давления водорода при нагреве образцов в вакууме

Для установления влияния циклических процессов сорбции-десорбции водорода на свойства быстрозакаленного сплава $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$, были проведены последовательное насыщение и дегазация исследуемых образцов (5 циклов). Результаты эксперимента показали, что образцы сплава $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ сохраняют хорошую поглотительную способность ($\sim 2,4$ мас. %) без изменения температурных диапазонов поглощения водорода, после нескольких циклов сорбции-десорбции.

Выводы

Проведено исследование электрофизических свойств быстрозакаленного сплава $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ в вакууме и в атмосфере водорода. Обнаружено существенное падение электросопротивления при нагреве в вакууме, в диапазоне температур $460\text{...}490$ °C, характеризующее переход материала из аморфного состояния в кристаллическое. Измерение $R(T)$ в водороде, выявило резкое увеличение удельного электросопротивления при температуре 350 °C.

Проведено исследование кинетики сорбции-десорбции водорода быстрозакаленным сплавом $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$. Обнаружено, что поглощение водорода происходит в диапазоне температур $290\text{...}350$ °C, особенно интенсивно оно наблюдается при температурах $320\text{...}330$ °C. Выявлено, что выделение водорода происходит в две стадии в узком диапазоне температур: первый "низкотемпературный" пик наблюдается в интервале $350\text{...}450$ °C с максимумом при 400 °C, второй "высокотемпературный" пик — $650\text{...}750$ °C, с максимумом 730 °C.

Проведено исследование влияния циклических процессов сорбции-десорбции водорода на свойства образцов. Установлено, что образцы сплава $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ сохраняют хорошую поглотительную способность ($\sim 2,4$ мас. %) и температурные диапазоны поглощения водорода.

Список литературы

1. Тарасов Б. П. Проблемы и перспективы создания материалов для хранения водорода в связанном состоянии // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология". № 2(34), 2006. С. 11–17.
2. Тарасов Б. П., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода. // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). № 6, 2006. Т. L. С. 34–48.
3. Гамбург Д. Ю., Семенов В. П., Дубовкин Н. Ф., Смирнова Л. Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справочник. – М.: "Химия", 1989.
4. Золотухин И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов. – М.: "Металлургия", 1986. С. 176.
5. Под ред. Гилмана Дж. Дж. и Лими Х. Дж. Металлические стекла. США, 1978. Пер. с англ. – М.: "Металлургия", 1984. С. 264.
6. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. – М.: "Металлургия", 1982. С. 168.
7. Золотухин И. В., Бармин Ю. В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. – М.: "Металлургия", 1991. С. 158.

RESEARCH OF PROCESSES OF ABSORPTION-DESORPTION HYDROGEN BY THE MELT-SPUN Nd₈₀Fe₂₀ ALLOY

O. E. Dmitrenko, O. M. Bovda, Y.P. Bobrov

The research of the kinetics of hydrogen absorption-desorption by the melt-spun alloy Nd₈₀Fe₂₀ was carried out. The dependence of hydrogen pressure change in hydrogen saturation of the sample is represented. The temperature ranges of hydrogen absorption reaction were defined. The results of the research of the thermal desorption of the samples after hydrogen saturation are resulted. The research of electro-physical properties of the melt-spun alloy Nd₈₀Fe₂₀ in the vacuum and in the hydrogen atmosphere was carried out.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА И РАДИОГЕННОГО ^3He НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ХН40МДТЮ-ИД

*И. П. Максимкин, А. Ю. Баурин, И. Е. Бойцов, С. К. Гришечкин,
И. Л. Малков, Н. Ю. Туманова, А. А. Юхимчук*

РФЯЦ-Всероссийский НИИ Экспериментальной Физики

В статье представлены результаты исследования влияния водорода высокого давления (80 МПа), радиогенного ^3He (концентрация ~ 190 арт) и их совместного воздействия на механические свойства сплава ХН40МДТЮ-ИД в интервале температур от комнатной до 873 К. Показано, что наличие ^3He приводит к существенному снижению пластических свойств сплава, не оказывая при этом значительного воздействия на прочностные характеристики. В среде водорода охрупчивание сплава, содержащего ^3He , еще более усиливается.

Введение

При длительном контакте металлов и конструкционных материалов (КМ) с тритийсодержащими средами в них накапливается радиогенный ^3He , образующийся в результате радиоактивного распада трития, растворенного в металле. При этом помимо водородного охрупчивания добавляется образование специфических дефектных структур, вызванное наличием ^3He .

В данной статье изложены результаты исследований влияния водорода и радиогенного гелия на механические свойства сплава ХН40МДТЮ-ИД в интервале температур от комнатной до 873 К. Данная работа является развитием работы [1].

Методика испытаний

Исследования влияния водорода высокого давления (80 МПа), радиогенного ^3He и их совместного воздействия на механические свойства сплава ХН40МДТЮ-ИД проводились при температурах 293, 573, 873 К на стандартных цилиндрических образцах (тип IV, № 9 ГОСТ 1497-84) с диаметром рабочей части 3 мм и расчетной длиной 15 мм. Образцы изготавливались из аустенитного жаропрочного дисперсионно-твердеющего сплава ХН40МДТЮ-ИД. После изготовления образцы подвергались термообработке по режиму: старение при 873–903 К в течение 5–8 ч, охлаждение на воздухе. Химический состав сплава приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сплава ХН40МДТЮ-ИД (массовая доля элементов, %)

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Ti	Al	Cu
≤ 0,04	≤ 0,5	≤ 0,8	≤ 0,02	≤ 0,035	14–17	39–42	4,5–6	2,5–3,2	0,7–1,2	2,7–3,3

Для накопления ^3He в образцах был использован метод "тритиевого трюка" [2]. Образцы тритировались при давлении трития ≈ 50 МПа и температуре ≈ 770 К. После чего контейнер с образцами охлаждался и вакуумировался, а образцы выдерживались для наработки в них радиогенного ^3He . Затем образцы подвергались процессу детритизации. Удаление трития до радиационно-безопасной концентрации проводилось методом высоковакуумной термодесорбции и методом изотопного замещения трития протием. Расчетная концентрация радиогенного гелия в образцах составляла ~ 190 аррм. Определение фактического содержания наработанного гелия в образцах проводилось методом плавления образца в потоке инертного газа-носителя с помощью модернизированного газоанализатора [3].

Описание установки для испытаний на растяжение образцов в газовых средах высокого давления – ее устройство, технические характеристики, методика и погрешности измерений – представлено в работе [4]. Определялись следующие характеристики сплава: σ_b – временное сопротивление; $\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести; δ_5 – относительное удлинение после разрыва; ψ – относительное сужение после разрыва. Каждая характеристика получена по результатам испытаний двух образцов в одинаковых условиях.

Влияние радиогенного ^3He исследовалось по результатам растяжения образцов, содержащих ^3He , в инертной среде при давлении 80 МПа.

Для исследования совместного воздействия водорода и радиогенного ^3He на механические свойства сплава, испытания на растяжение проходили в среде водорода при давлении 80 МПа. Перед испытаниями на растяжение в среде водорода образцы подвергались предварительному наводороживанию до предельной равновесной концентрации, соответствующей каждой испытательной температуре. Таким образом, оценивалась чувствительность механических свойств сплава к воздействию как внутреннего (растворенного), так и внешнего водорода. Наводороживание образцов проводилось путем их выдержки под давлением водорода при температуре 773 К в течение трех часов. Необходимая концентрация водорода в образцах для заданных условий испытаний достигалась изменением давления водорода при наводороживании. Десорбция водорода из образцов после завершения процесса наводороживания предотвращалась быстрым охлаждением контейнеров (их погружали в воду). Время остывания контейнеров с образцами до комнатной температуры составляло менее 1 мин.

Расчетная равновесная концентрация водорода для каждой испытательной температуры и соответствующая величина давления водорода при предварительном наводороживании определялись по формулам (1) и (2) соответственно [1].

$$S(T) = S_0 \sqrt{P_{\text{исп}}} e^{-H_s/RT_{\text{исп}}}, \quad (1)$$

где $S_0 = 6,6 \text{ см}^3 \text{ Н}_2/\text{см}^3 \text{ Ме} \cdot \text{ати}^{1/2}$ – константа растворимости; $P_{\text{исп}} = 80 \text{ МПа}$ – давление водорода при испытаниях на растяжение; $H_s = 12875 \text{ Дж/г} \cdot \text{ат}$ – теплота растворения; $T_{\text{исп}} = 293, 573, \text{ и } 873 \text{ К}$ – температуры испытаний; $R = 8,31 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$ – универсальная газовая постоянная. Выражение для давления наводороживания получали из преобразования формулы (1):

$$P_{\text{навод}} = \left(\frac{S(T)}{S_0} e^{H_s/RT_{\text{навод}}} \right)^2, \quad (2)$$

где $T_{\text{навод}} = 773 \text{ К}$ – температура при наводороживании образцов.

После проведения испытаний на растяжение определялось фактическое содержание в образцах радиогенного ^3He . Концентрация содержащегося в них ^3He определялась с помощью модернизированного газоанализатора [3]. Для этого от рабочей части обломков образца отрезались пробы длиной $\sim 5 \text{ мм}$.

Фактическое содержание радиогенного ^3He , экспериментально определенное на пяти пробах, составило $C_{\text{He}} = (189 \pm 3) \text{ артм}$. Полученное значение хорошо согласуется с расчетной величиной, полученной из экспериментальных данных при насыщении методом "третиевого трюка" ($\sim 190 \text{ артм}$).

Результаты испытаний

Вначале были проведены испытания исходных образцов. В табл. 2 приведены основные характеристики исходных образцов, полученные при растяжении в инертной среде при давлении $\sim 80 \text{ МПа}$ и температуре 293 К .

Таблица 2

Характеристики механических свойств исходных образцов

$\sigma_b, \text{ МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{ МПа}$	$\delta_5, \%$	$\psi, \%$
1171	756	37	58

Результаты испытаний на растяжение образцов, содержащих ^3He , приведены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики механических свойств образцов, содержащих ^3He

Температура испытаний, К	Образец, содержащий ^3He		Исходный образец, в среде He
	в среде He	в среде H_2	
σ_b , МПа			
293	1164	1154	1171
573	1068	1028	–
873	975	986	–
$\sigma_{0,2}$, МПа			
293	831	832	756
573	761	764	–
873	703	709	–
δ_5 , %			
293	26	23	37
573	28	16	–
873	26	21	–
ψ , %			
293	38	26	58
573	32	21	–
873	37	28	–

Из табл. 3 видно, что при комнатной температуре ^3He не оказывает существенного воздействия на временное сопротивление разрыву. Заметное воздействие водорода на эту величину не проявляется во всем интервале исследуемых температур. Под влиянием ^3He происходит увеличение условного предела текучести на величину $\sim 10\%$, водород же не оказывает практически никакого воздействия на $\sigma_{0,2}$ во всем интервале исследуемых температур.

Наибольшее влияние ^3He и водорода проявляется на изменении пластических характеристик. Наличие ^3He приводит к снижению относительного удлинения после разрыва на 30 %. Водород вызывает дополнительное охрупчивание, причем наибольшее снижение δ_5 , вызванное воздействием водорода, проявляется при 573 К и составляет 43 %. Так же ^3He вызывает снижение относительного сужения после разрыва на величину $\sim 35\%$, водород влияет на данную характеристику во всем интервале исследуемых температур и приводит к ее снижению на 26–33 %.

Выводы

Наиболее чувствительными к воздействию ^3He и водорода оказались характеристики пластичности. Максимальное снижение пластичности, вызванное водородом, проявляется при температуре 573 К.

Прочностные характеристики оказались менее чувствительными к воздействию ^3He и водорода. ^3He приводит к увеличению условного предела текучести на 10 %. Водород и ^3He не оказали заметного воздействия на σ_b во всем интервале температур испытаний.

Список литературы

1. Бойцов И. Е., Гришечкин С. К., Златоустовский С. В., Юхимчук А. А. "Моделирование влияния трития на механические свойства конструкционных материалов методом синергетического воздействия радиогенного ^3He и водорода". Труды РФЯЦ-ВНИИЭФ. Вып. 11. Саров, 2007.
2. Malkov I. L., Klevtsov V. G., Yukhimchuk A. A. Application of the "tritium trick" technique for rapid accumulation of helium-3 in structural materials // Material science. N 5, 2002. P. 34–37.
3. Юхимчук А. А., Златоустовский С. В., Бабушкин П. Л., Polemitis Y. "Установка для определения содержания газообразных компонентов в исследуемом образце", патент РФ на полезную модель № 49273. Бюллетень изобретений и полезных моделей. № 31 от 10.11.2005 г.
4. Basunov A. V., Boitsov I. E., Grishechkin S. K., Ismagilov V. Z., Malkov I. L., Khabarov Yu. A. and Yukhimchuk A. A. Physical and mechanical properties of structural materials in gaseous media containing hydrogen isotopes. J. Moscow Phys. Society. N 3, 1999. Vol. 9. P. 237–243.

RADIOGENIC ^3He AND HYDROGEN INFLUENCE ON MECHANICAL PROPERTIES OF CrNi40MoCuTiAl ALLOY

*I. P. Maksimkin, A. Yu. Baurin, I. E. Boitsov, S. K. Grishechkin,
I. L. Malkov, N. Yu. Tumanova, A. A. Yukhimchuk*

RFNC – All-Russian Research Institute of Experimental Physics

The article presents results of the high-pressure hydrogen (80 MPa), radiogenic ^3He (concentrations ~ 190 appm) and their joint effects on mechanical properties CrNi40MoCuTiAl alloy in temperature range from 293 to 873 K. The presence of ^3He does not markedly affect the strength characteristic, but significantly decreases plasticity of alloy. The presence of hydrogen enhances the embrittlement of alloy containing ^3He .

СЕКЦИЯ 2

**ГИДРИДЫ
И ГИДРИДНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОРТАТИВНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ ВОДОРОДА

О. В. Нецкина, О. В. Комова, А. М. Озерова, В. И. Симагина, Р. В. Фурсенко¹

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

¹Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича
СО РАН, г. Новосибирск
netskina@catalysis.ru

Исследована активность и стабильность моно- и биметаллических катализаторов гидролиза боргидрида натрия в проточном реакторе со структурированным каталитическим слоем. В ходе изучения реакционных свойств монометаллических систем, установлено, что падение их активности в процессе гидролиза боргидрида натрия обусловлено образованием пленки метабората натрия на поверхности катализатора и потерей активного компонента, а также разрушением гранул каталитической системы под действием образующегося водорода и сильнощелочной среды рабочего раствора. Показано, что модифицирование рутениевого катализатора соединениями кобальта влияет не только на его активность, но стабильность.

Введение

Использование водорода в качестве энергоносителя требует решения важной задачи, связанной с созданием компактной системы его хранения и генерации, так как при комнатной температуре и атмосферном давлении водород является газом с очень низкой удельной плотностью. В настоящее время генераторы водорода на основе каталитического гидролиза боргидрида натрия считаются перспективными источниками водорода для компактных топливных элементов и автономных энергопреобразующих систем, включающих термопреобразующее устройство [1, 2].

Главным элементом конструкции портативного генератора водорода является каталитический реактор, где непосредственно осуществляется гидролиз боргидрида натрия. Несмотря на исключительную важность катализаторов в процессе получения водорода путем гидролиза боргидрида натрия, разработка конструкции генератора водорода остается также ключевым вопросом. Обычно каталитический блок генератора представляет собой проточный реактор с зафиксированным слоем катализатора между инертными уплотнениями [3–5]. В работах итальянских исследователей [6, 7] предложено использовать постоянный магнит для удержания магнитных частиц катализатора в зоне реактора. Во всех случаях пространство между гранулами катализатора заполнено щелочным раствором боргидрида натрия, что неизбежно ведет к вспениванию жидкости при бурном выделении водорода и увеличению газо- и гидро-

динамического сопротивления каталитического слоя. Проведенные нами исследования особенностей процесса гидролиза боргидрида натрия позволили предложить оригинальный способ подачи рабочего раствора на структурированный слой катализатора. При этом щелочной раствор боргидрида натрия равномерно распределяется по поверхности гранулы катализатора в виде пленки, толщина которой меньше критического диаметра зародыша образующегося пузырька. Реализовать данный режим можно с помощью пористого материала, который находится в центре каталитического блока и через него осуществляется подвод рабочего раствора к поверхности гранул катализатора. Этот способ подачи позволяет избежать пенообразования и, соответственно, увеличения газо- и гидродинамического сопротивления каталитического слоя.

С учетом предложенного технического решения была создана установка проточного типа для изучения реакционных свойств катализаторов гидролиза NaBH_4 при температурах окружающей среды (рис. 1). Конструкция ее каталитического реактора обеспечивает возможность моделирования реальных условий работы портативного генератора водорода, разрабатываемого в ИК СО РАН.

Целью работы являлось изучение активности и стабильности моно- и биметаллических гранулированных катализаторов гидролиза боргидрида натрия в проточном реакторе со структурированным каталитическим слоем.

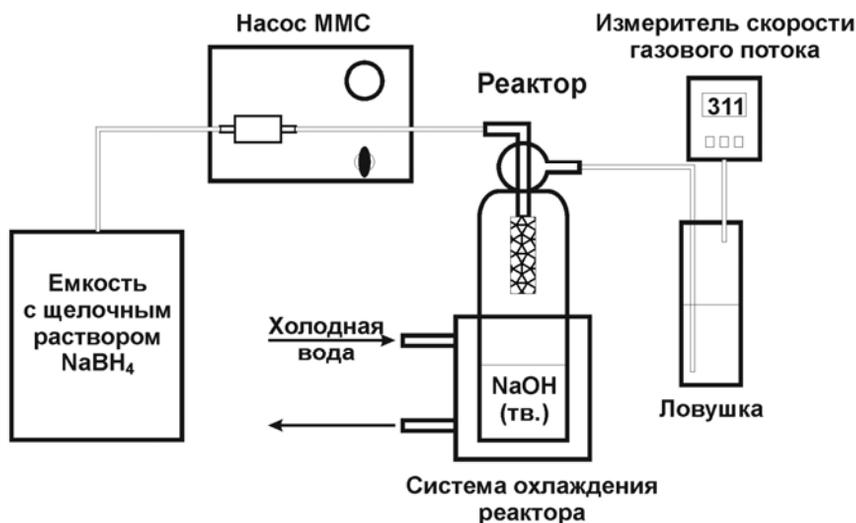


Рис. 1. Схема установки для испытания катализаторов гидролиза боргидрида натрия в проточном режиме

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов. В качестве носителей для приготовления катализаторов использовали диоксид титана (ОАО "Соликамский магниевый завод"), предварительно прокаленный при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч и углеродный материал Сибунит-6 (ИППУ СО РАН), прокаленный при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч.

После прокаливания удельная поверхность образца TiO_2 составила $74 \text{ м}^2/\text{г}$, а углеродного материала Сибунит-6511 $\text{м}^2/\text{г}$. Рентгенофазовый анализ TiO_2 показал, что основной кристаллографической фазой является анатаз (96 %), содержание рутила – 4 %. Область когерентного рассеивания на (101) грани анатаза составила 140 \AA . Химический анализ выявил присутствие следующих примесей: Nb – 0,04 мас. %, S – 0,03 мас. %, Fe – 0,22 мас. %, Ca – 0,58 мас. %.

Для синтеза катализаторов использовали гранулированные носители. Размер гранул TiO_2 составлял 1–0,5 мм, а Сибунит-6 0,25–0,5 мм. Все исследуемые катализаторы были приготовлены методом пропитки носителя по влагоемкости водными растворами соответствующих хлоридов металлов (ОАО "АУРАТ"). После стадии пропитки катализаторы сушили на воздухе под ИК-лампой ($50\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$), а затем в сушильном шкафу при $110\text{--}130 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. При необходимости образцы катализаторов прокаливали при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 4 ч. Содержание металла варьировали от 1 до 7 мас. %. При приготовлении биметаллических катализаторов, носитель пропитывался водным раствором, содержащим одновременно две соли выбранных металлов.

Физико-химические методы исследования. Удельную поверхность определяли по тепловой десорбции аргона.

Химический анализ содержания Nb, Fe, Ca в образце TiO_2 и определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 4300DV (Германия) после растворения навески образца в подобранной смеси кислот. Для определения серы брали кислотную вытяжку пробы в соляной кислоте.

Фазовый анализ образца диоксида титана был исследован на дифрактометре URD-63 (Германия) с использованием $\text{CuK } \alpha$ -излучения. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Шеррера. Количественный анализ содержания отдельных кристаллических фаз в образце был выполнен с использованием программы PCW.

Пористую структуру углеродного носителя в диапазоне радиуса пор от нескольких сотен мкм до $1,5\text{--}2 \text{ нм}$ изучали методом ртутной порометрии. Метод основан на том, что ртуть не смачивает большинство материалов и, чтобы заполнить ртутью объем поры, необходимо приложить избыточное давление P . Каждому радиусу пор соответствует давление, при котором поры заполняются ртутью, таким образом, можно построить кривую распределения объема пор по радиусам. Измерения проводились на приборе фирмы "Микромертикс" – "Автопор 9200", который позволяет определять изменения объема ртути порядка 1 мкм^3 .

Электронно-микроскопические изображения были получены на электронном микроскопе JEM-2010 – ускоряющее напряжение 200 кВ , разрешающая способность 1.4 \AA . Образцы наносили на медную дырчатую подложку.

Испытание катализаторов в реакции гидролиза NaBH_4 в проточном реакторе. Установка для испытания катализаторов гидролиза боргидрида натрия включает узел подачи и дозирования рабочего раствора, реактор, системы охлаждения реактора, ловушки для удаления примеси щелочи из полученного газа, а также измеритель объема образующегося водорода. Схема установки приведена на рис. 1.

Для изучения процесса генерации водорода использовали 20 % (мас.) или 15 % (мас.) раствор боргидрида натрия (Sigma-Aldrich), стабилизированный 5 % (мас.) гидроксида натрия. Катализаторы тестировали на проточной установке при варьировании скорости подачи раствора от 2 мл/мин до 0,5 мл/мин. Все эксперименты были выполнены при комнатной температуре (20–23 °С).

Результаты и их обсуждение

В ранее выполненных работах [8–10], при проведении реакции в статическом реакторе внутреннего перемешивания, было установлено, что самыми активными катализаторами гидролиза боргидрида натрия являются родиевые системы на основе диоксида титана. Тестирование гранулированных катализаторов в проточном реакторе также подтвердило высокую активность 7 % Rh/TiO₂. Однако скорость генерации водорода в присутствии данной системы постепенно снижается (рис. 2). Промывание катализатора дистиллированной водой между циклами приводит к увеличению активности, но ее величина не достигает начального значения, и через 30 мин эксперимента конверсия боргидрида натрия превышает 20 % (рис. 2). Следовательно, отложение метабората натрия на поверхности катализатора [11] не единственная причина дезактивации катализатора.

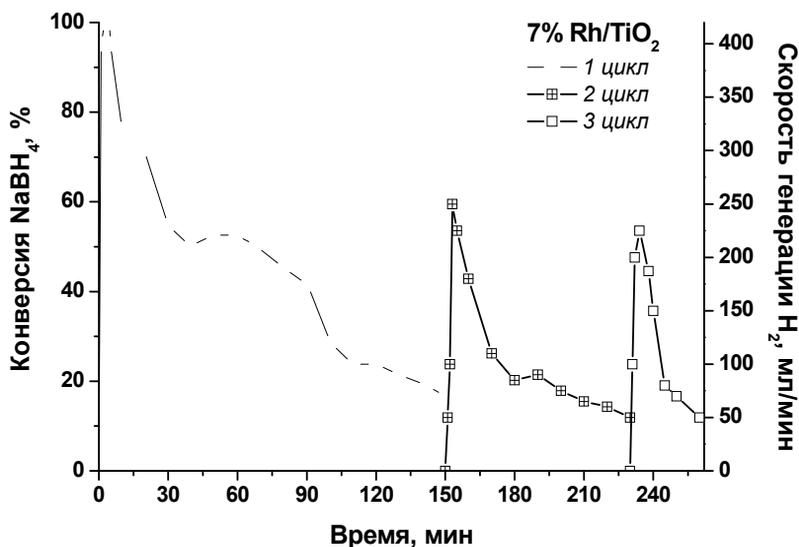


Рис. 2. Зависимость конверсии боргидрида натрия и скорости генерации водорода от времени в присутствии 7 % Rh/TiO₂ катализатора. Масса катализатора 1,7 г. Размер гранул 1–0,5 мм. Скорость подачи раствора 1 мл/мин. Состав раствора: 15 % (мас.) NaBH₄ и 5 % (мас.) NaOH

При выгрузке катализатора из реактора после третьего цикла отмечено, что из-за низкой прочности гранул носителя (прочность на раздавливание исходных гранул TiO₂ – 24,71 кг/см²) в условиях бурного газовыделения разру-

шилось около 70 % (мас.) образца 7 % Rh/TiO₂. Кроме того, согласно данным химического анализа, содержание родия после реакции в составе 7 % Rh/TiO₂ катализатора снизилось до 5,62 %.

Таким образом, падение активности родийтитанового катализатора в процессе гидролиза боргидрида натрия обусловлено образованием пленки метабората натрия на поверхности катализатора, потерей активного компонента и разрушением гранул под действием образующегося водорода и сильнощелочной среды рабочего раствора.

Безусловно, разрушение гранул катализатора обусловлено увеличением давления в порах за счет образования водорода при гидролизе NaBH₄. Так, из 1 мл 15 % раствора боргидрида натрия может образоваться более 400 см³ водорода при комнатной температуре. Кроме того, в условиях интенсивного газообразования поры катализатора будут заполнены водородом и транспорт реагентов к активной поверхности затруднен, поэтому для процесса гидролиза боргидрида натрия наиболее привлекательны прочные носители с наименьшим объемом микропор.

Сравнительные исследования показали, что наиболее перспективным носителем для катализаторов гидролиза боргидрида натрия является углеродный материал Сибунит-6. Прочность на раздавливание его гранул размером 0,25–0,5 мм составляет 144 кг/см². По данным просвечивающей электронной спектроскопии Сибунит-6 представляет собой полые сферические глобулы со средним диаметром 100–200 нм, стенки которых состоят из упорядоченных графеновых слоев (рис. 3). Пористая структура этого углеродного материала представлена в основном макропорами (рис. 4), что должно благоприятно отражаться на процессах переноса реагентов в зерне катализатора при гидролизе боргидрида натрия, сопровождающегося фазовым переходом.

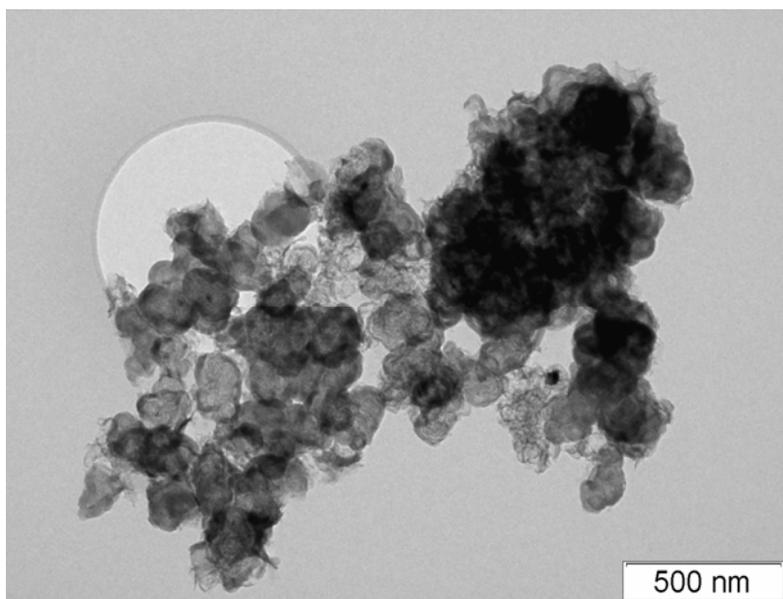


Рис. 3. Микрофотография углеродного материала Сибунит-6

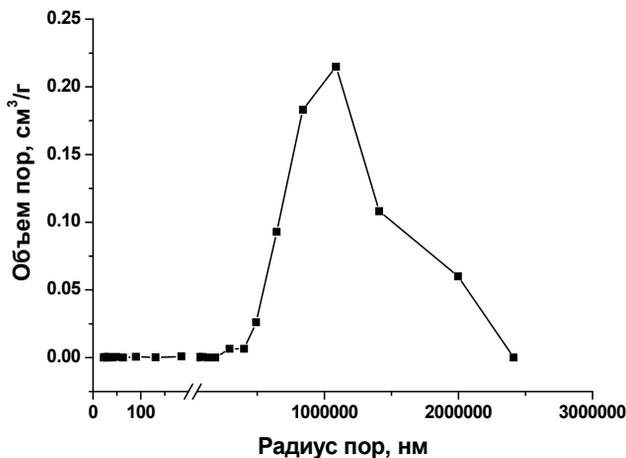


Рис. 4. Пористая структура углеродного материала Сибунит-6 (по данным ртутной порометрии)

Как и ожидалось, родиевый катализатор на основе углеродного материала Сибунит-6 оказался более стабильным по сравнению с родийтитановой системой, даже при уменьшении времени контакта в 2 раза и увеличении концентрации гидрида в рабочем растворе (рис. 5). Так, за 30 мин реакции в присутствии 7 % Rh/Сибунит-6 наблюдалось падение конверсии лишь на 25 %. Промывание катализатора дистиллированной водой привело к увеличению его активности, но достигнуть исходного значения не удалось. Было обнаружено, что разрушение исходных гранул катализатора происходит и в случае 7 % Rh/Сибунита-6 катализатора, однако потеря массы не превысила 15 % из-за более высоких прочностных характеристик углеродного носителя, который инертен по отношению к рН среды.

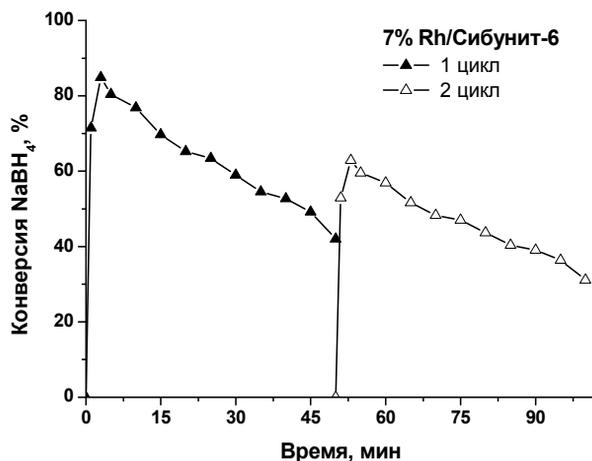


Рис. 5. Временная зависимость конверсии боргидрида натрия в присутствии 7 % Rh/Сибунит-6 катализатора. Масса катализатора 2 г. Размер гранул 0,25–0,5 мм. Скорость подачи раствора 2 мл/мин. Состав раствора: 20 % (мас.) NaBH₄ и 5 % (мас.) NaOH

Повышение температуры предварительной прокалики 7 % Rh/Сибунит-6 катализатора до 300 °С позволила незначительно увеличить активность системы (рис. 6), но при этом наблюдалось более резкое падение скорости гидролиза в ходе эксперимента, чем в случае родийтитановой системы, высушенной при 110–130 °С. Можно предположить, что более высокая начальная активность приводит к быстрому накоплению отложений метабората натрия на поверхности углеродного носителя, снижая скорость генерации водорода.

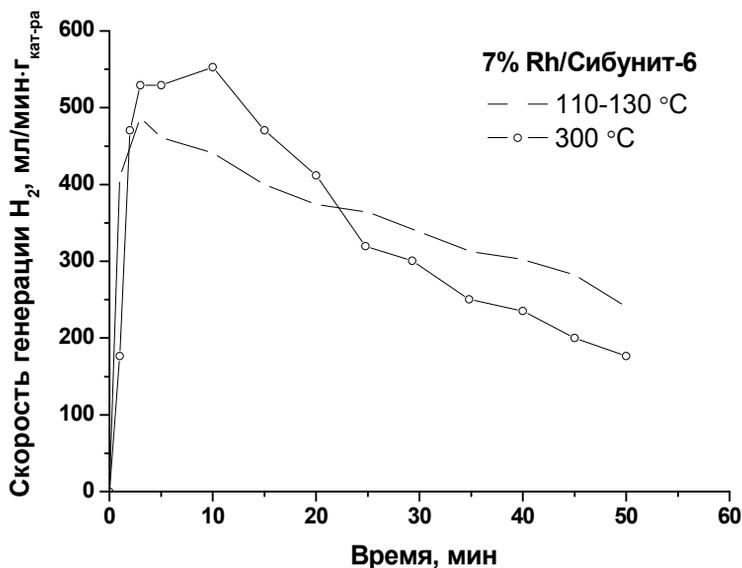


Рис. 6. Влияние температуры предварительной прокалики 7 % Rh/Сибунит-6 катализатора на скорость генерации водорода. Размер гранул 0,25–0,5 мм. Скорость подачи раствора 2 мл/мин. Состав раствора: 20 % (мас.) NaBH₄ и 5 % (мас.) NaOH

Для широкого применения портативных генераторов водорода не приемлемо использование катализаторов с высоким содержанием металлов платиновой группы. Снижение количества родия до 1 % (мас.) в составе катализатора, безусловно, приводит к уменьшению конверсии боргидрида натрия, чтобы ее повысить, необходимо оптимизировать условия проведения процесса. При увеличении времени контакта и снижении концентрации гидрида в рабочем растворе была изучена зависимость реакционных свойств катализаторов на основе углеродного материала Сибунит-6 от природы активного компонента (рис. 7).

Как и ожидалось, самую высокую активность в реакции гидролиза боргидрида натрия проявил родиевый катализатор. Скорость генерации водорода в присутствии 1 % Ru/Сибунит-6 имела более низкое значение, особенно в начальный период, возможно из-за медленного восстановления рутения в реакционной среде. При увеличении длительности испытаний рутенийсодержащей системы в проточном реакторе наблюдается резкое падение ее активности после 100 мин.

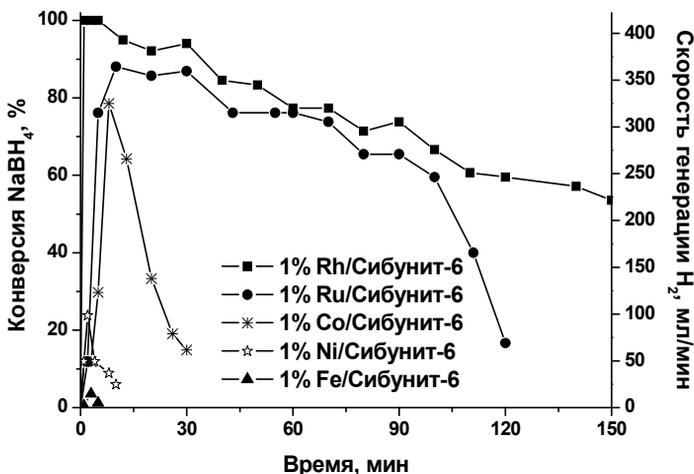


Рис. 7. Зависимость степени конверсии боргидрида натрия и скорости генерации водорода от природы активного компонента катализаторов на основе углеродного материала Сибунит-6. Масса катализатора 2 г. Размер гранул 0,25–0,5 мм. Скорость подачи раствора 1 мл/мин. Состав раствора: 15 % (мас.) NaBH_4 и 5 % (мас.) NaOH

Следует отметить, что среди катализаторов, содержащих металлы подгруппы железа, самым активным был кобальтовый, но он через 30 мин практически полностью дезактивируется. Безусловно, степень конверсии боргидрида натрия, скорость реакции и период относительно стабильной работы катализаторов растет с повышением содержания кобальта (рис. 8). Тем не менее, даже для 7 % $\text{Co}/\text{Сибунит-6}$ катализатора наблюдается резкое падение активности через 1,5 ч проведения процесса.

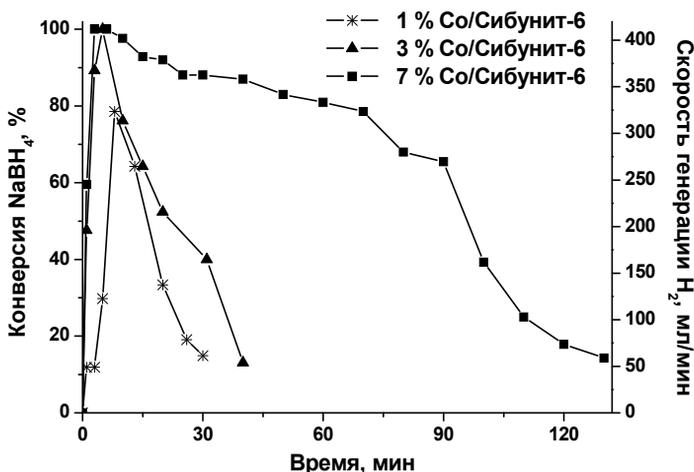


Рис. 8. Влияние содержания металла на активность кобальтсодержащих катализаторов на основе углеродного материала Сибунит-6. Масса катализатора 2 г. Размер гранул 0,25–0,5 мм. Скорость подачи раствора 1 мл/мин. Состав раствора: 15 % (мас.) NaBH_4 и 5 % (мас.) NaOH

Среди изученных систем рутениевый катализатор наиболее привлекателен с точки зрения практического применения, т. к. рутений является самый дешевый из металлов платиновой группы и проявляет достаточно высокую активность в процессе гидролиза боргидрида натрия. Модифицирование 1 % Ru/Сибунит-6 соединениями кобальта положительно влияет на реакционные свойства системы (рис. 9). Так, при введении в состав рутениевого катализатора 3 % (мас.) кобальта, активность и стабильность биметаллической системы достигла значений характерных для 1 % Rh/Сибунит-6.

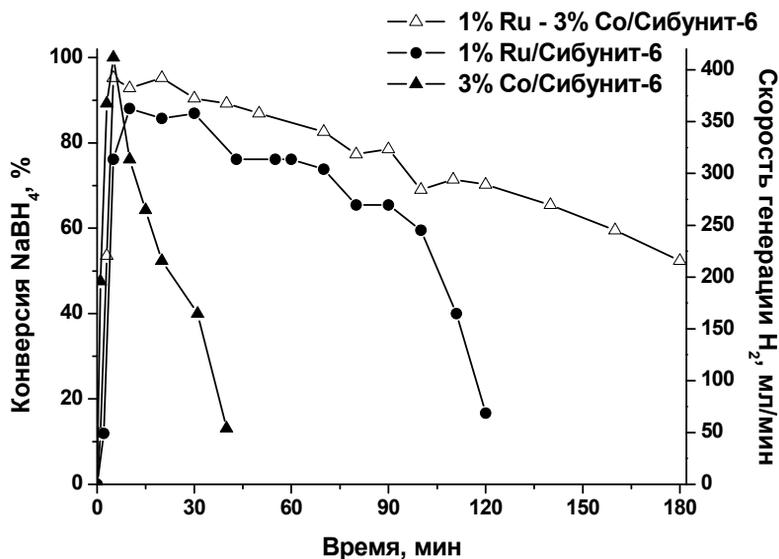


Рис. 9. Сравнение реакционных свойств моно- и биметаллических катализаторов на основе углеродного материала Сибунит-6. Масса катализатора 2 г. Размер гранул 0,25–0,5 мм. Скорость подачи раствора 1 мл/мин. Состав раствора: 15 % (мас.) NaBH₄ и 5 % (мас.) NaOH

Таким образом, использование биметаллических рутений-кобальтовых катализаторов обеспечивает относительно стабильную генерацию водорода из концентрированных водно-щелочных растворов боргидрида натрия в течение 3 ч. Можно предположить, что причиной синергетического эффекта является сегрегация рутения на поверхности кобальтовых частиц, но данное утверждение требует дополнительных доказательств с помощью физико-химических методов исследования.

Заключение

Изучены каталитические свойства моно- и биметаллических катализаторов гидролиза боргидрида натрия в проточном реакторе. Отмечено, что родий, нанесенный на углеродный носитель Сибунит-6, является наиболее стабильным и активным катализатором среди изученных систем. Показано, что модифици-

рование более дешевого рутенийсодержащего катализатора кобальтом увеличивает его стабильность. Кроме того, проведенные исследования позволили установить причины дезактивации катализаторов в жидкофазном процессе гидролиза боргидрида натрия, при осуществлении процесса в проточном реакторе. Снижение активности каталитических систем обусловлено образованием пленки метабората на поверхности катализатора и потерей активного компонента, а также разрушением гранул носителя, особенно оксидного (TiO_2), под действием образующегося водорода и сильнощелочной среды рабочего раствора.

Авторы работы выражают искреннюю признательность А. В. Апарину и А. В. Ищенко за помощь в исследовании катализаторов, а также Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 09-08-00546) за финансовую поддержку.

Список литературы

1. Amendola S. C., Sharp-Goldman S. L., Janjua M. S., Spencer N. C., Kelly M. T., Petillo P. J., Binder M. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst // *International Journal of Hydrogen Energy*. N 10, 2000. Vol. 25. P. 969–975.
2. Liu B. H., Li Z. P. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction // *Journal of Power Sources*. N 2, 2009. Vol. 187. P. 527–534.
3. Kojima Y., Suzuki K., Fukumoto K., Kawai Y., Kimbara M., Nakanishi H., Matsumoto S. Development of 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride // *Journal of Power Sources*. N 1, 2004. Vol. 125. P. 22–26.
4. Richardson B. S., Birdwell J. F., Pin F. G., Jansen J. F., Lind R. F. Sodium borohydride based hybrid power system // *Journal of Power Sources*. N 1, 2005. Vol. 145. P. 21–29.
5. Zhang J., Zheng Y., Gore J. P., Mudawar I., Fisher T. S. 1 kWt sodium boro-hydride hydrogen generation system: Part II: Reactor modeling // *Journal of Power Sources*. N 1, 2007. Vol. 170. P. 150–159.
6. Pozio A., De Francesco M., Monteleone G., Oronzio R., Galli S., D'Angelo C., Marrucci M. Apparatus for the production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution // *International Journal of Hydrogen Energy*. N 1, 2008. Vol. 33. P. 51–56.
7. Oronzio R., Monteleone G., Pozio A., De Francesco M., Galli S. New reactor design for catalytic sodium borohydride hydrolysis // *International Journal of Hydrogen Energy*. N 10, 2009. Vol. 34. P. 4555–4560.
8. Симагина В. И., Стороженко П. А., Нецкина О. В., Комова О. В., Одегова Г. В., Самойленко Т. Ю., Генцлер А. Г. Влияние природы активного компонента и носителя на активность катализаторов гидролиза боргидрида натрия // *Кинетика и катализ*. № 1, 2007. Т. 48. С. 177–184.
9. Симагина В. И., Нецкина О. В., Комова О. В., Одегова Г. В., Кочубей Д. И., Ищенко А. В. Активность Rh/TiO_2 катализаторов в реакции гидролиза NaBH_4 : влияние стадии взаимодействия RhCl_3 с поверхностью анатаза при термообработке // *Кинетика и катализ*. № 4, 2008. Т. 49. С. 592–598.

10. Simagina V. I., Storozhenko P. A., Netskina O. V., Komova O. V., Odegova G. V., Larichev Yu. V., Ishchenko A. V., Ozerova A. M. Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds // *Catalysis Today*. N 3–4, 2008. Vol. 138. P. 253–259.
11. Kim J.-H., Kim K.-T., Kang Y.-M., Kim H.-S., Song M.-S., Lee Y.-J., Lee P. S., Lee J.-Y. Study on degradation of filamentary Ni catalyst on hydrolysis of sodium borohydride // *Journal of Alloys and Compounds*. N 1–2, 2004. Vol. 379. P. 222–227.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF MONO- AND BIMETALLIC CATALYSTS FOR PORTABLE HYDROGEN GENERATORS

*O. V. Netskina, O. V. Komova, A. M. Ozerova, V. I. Simagina, R. V. Fursenko*¹

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk

¹Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Novosibirsk
netskina@catalysis.ru

The activity and stability of mono- and bimetallic catalysts in the flow reactor with structured catalytic layer have been studied. In the study of monometallic catalysts activity, it was found that the observed activity decrease was due to the formation of sodium metaborate film on the catalyst surface and the active component washing-off. Also, there was a destruction of support granules under action of generated hydrogen and strong alkaline medium of working solution of NaBH₄. Modification of ruthenium-based catalysts with cobalt compounds affects not only the catalyst activity but also its stability.

СЕКЦИЯ 3

**ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА
НА СВОЙСТВА
КОНСТРУКЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КОМПЛЕКСОВ ВОДОРОД-ВАКАНСИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ НА ИХ ДИФФУЗИОННУЮ ПОДВИЖНОСТЬ В МЕТАЛЛАХ

Л. В. Селезнева, А. В. Назаров

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ"
Selezneva_LV@bk.ru

Разработана модель на основе метода молекулярной статистики для определения равновесной атомарной структуры в окрестности точечных дефектов и их комплексов (вакансия, примесный атом водорода) в кристаллической решетке типа ОЦК. Рассчитаны энергия образования комплексов точечных дефектов (вакансий и атома водорода) в α -железе. Рассчитаны энергия связи вакансии и атома водорода в α -железе. Определены конфигурации комплексов точечных дефектов, которые могут приводить либо к замедлению, либо к ускорению диффузионной подвижности атомов водорода и вакансий.

Введение

Водородопроницаемость металлов, как и диффузия водорода в металлах являются процессами, которые определяются миграцией атомов. Скорости этих процессов зависят не только от атомных характеристик металла и типа их кристаллической решетки, но и от степени ее совершенства, поскольку миграция атомов водорода относится к категории структурно чувствительных кинетических явлений. Водород, взаимодействуя с дефектами кристаллической решетки металлов и сплавов, попадает в так называемые динамические ловушки [1].

Применение методов компьютерного моделирования позволяет проводить детальные расчеты характеристик дефектов в кристаллической решетке. И получить с помощью данных методов более полную информацию не только о статистических характеристиках: об энергиях образования и связи, о форме, размере и путях эволюции комплексов точечных дефектов, но в том числе рассчитать и кинетические характеристики: энергию миграции, коэффициент диффузии и др. как точечных дефектов, так и их комплексов.

В данной работе для определения равновесных конфигураций комплексов дефектов (внедренный атом-вакансия) в кристаллической решетке разработана модель на основе широко известного метода молекулярной статистики (ММС), который позволяет *определять состояние системы с минимальной энергией, потенциальный барьер для перехода атома из одной равновесной позиции в другую при различных конфигурациях соседних атомов и самих точечных дефектов, визуализировать атомную структуру и рассчитывать взаимные смещения атомов металла в окрестности дефектов*. В расчетах применяется структура ОЦК решетки. При этом описание ОЦК решетки в математической

модели непосредственно задается координатами узлов кристаллографической структуры. Взаимодействия между атомами рассматриваемой системы Fe–H описывается потенциальными функциями межатомного взаимодействия: эмпирическими парными потенциалами [2], а также многочастичными потенциалами типа МПА (т. е. метод погруженного атома) [3].

Описание модели и расчетов

Для расчета энергетических характеристик комплексов дефектов вакансии и атом водорода создан программный комплекс, блок-схема которого представлена на рис. 1. В данном программном комплексе с помощью ММС и разработанной ранее физико-математической модели определяются равновесные конфигурации атомов, соответствующие исследуемому типу дефекта кристаллической структуры. Принципиальным моментом проводимых расчетов является процедура релаксации. При этом процедура релаксации позволяет рассчитать положение атомов, находящихся в равновесии для данной конфигурации комплекса дефектов с учетом взаимного влияния точечных дефектов друг на друга.



Рис. 1. Блок-схема программного комплекса для расчета энергетических характеристик комплексов дефектов m -атомов водорода – n -вакансий

Процедура релаксации состоит из следующих этапов:

- кристаллит разбивается на две зоны (центральную внутреннюю расчетную ячейку, в которой, как уже упоминалось, атомы имеют три степени свободы, и внешнюю зону, в которой атомы жестко закреплены в узлах);
- в расчетной ячейке атомы попеременно смещают из узлов кристаллической решетки, таким образом, чтобы энергия E_i смещаемого i -атома уменьшалась и достигала минимума.

Энергия i -атома и энергия системы E рассчитываются для случая парного потенциала по формулам (1, 2) и для случая потенциала типа МПА (3, 4):

$$E_i = \sum_j U(r_{ij}), \quad (1)$$

$$E = 1/2 \sum_i E_i = 1/2 \sum_{ij} U(r_{ij}); \quad (2)$$

$$E = 1/2 \sum_i E_i = 1/2 \sum_i \left(\sum_j V(r_{ij}) + F(\rho_i) \right), \quad (3)$$

$$\rho_i = \sum_j \varphi(r_{ij}), \quad (4)$$

где U – функция парного потенциала взаимодействия между атомами, r_{ij} – расстояние между атомами i и j , V – функция парного потенциала взаимодействия между ионами, F – функция погружения, φ – электронная плотность, как функция расстояния r_{ij} , ρ_i – электронная плотность в месте расположения i -атома, образуемая всеми остальными атомами, причем также как в работе [3] считаем, что $F \propto \sqrt{\rho}$.

При моделировании определяется высота потенциального барьера, который необходимо преодолеть атому для перехода из одного равновесного положения в другое. Для этого расстояние между двумя равновесными положениями разбивается на отрезки (приблизительно 20–30 шагов). И на каждом шаге при перетаскивании атома из одного равновесного положения в другое проводится процедура релаксации, описанная выше, и рассчитывается энергия системы. По полученным значениям энергий строится потенциальный барьер и вычисляется его высота, как разница между минимальным и максимальным значениями (рис. 2). По высоте потенциального барьера можно судить о преимущественных направлениях диффузионных скачков атомов. Так, чем ниже высота потенциального барьера, тем выше вероятность того, что атом совершит переход из одного равновесного положения в другое в данном направлении.

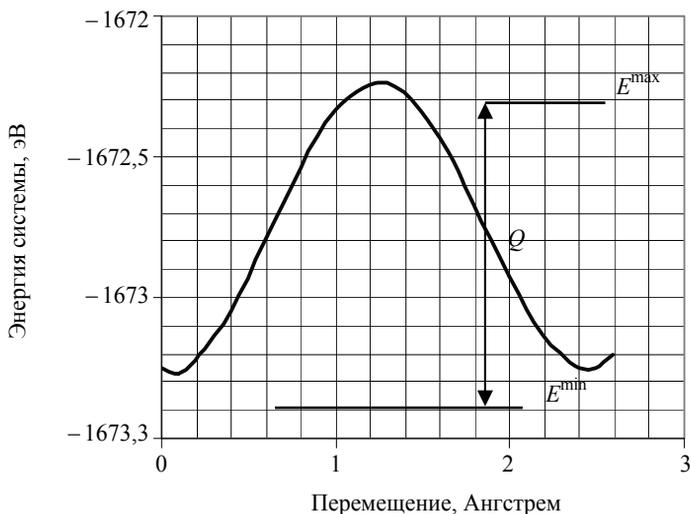


Рис. 2. Определение высоты потенциального барьера (Q)

Также по полученным значениям энергий можно оценить влияние пространственной конфигурации и размеров (m , n) комплексов дефектов на их стабильность (на величину энергии образования $E_{\text{деф.}}^f$ и на величину энергии

связи $E_{\text{деф.}}^B$). Энергию образования дефекта $E_{\text{деф.}}^f$ рассчитывают как разность между энергией системы в решетке с дефектом $E_{\text{деф.}}$ и энергии системы с идеальной решеткой $E_{\text{ид.}}$:

$$E_{\text{деф.}}^f = E_{\text{деф.}} - E_{\text{ид.}} \quad (5)$$

Энергию связи двух дефектов $E_{\nu-H}^B$ (например, вакансии ν и атома водорода H) определяют, как:

$$E_{\nu-H}^B = E_{\nu}^f + E_H^f - E_{\nu-H}^f \quad (6)$$

Метод определения равновесных конфигураций атомов, соответствующих исследуемому типу дефекта кристаллической структуры подробно описан в работе [4]. В данной работе проводится расчет различных пространственных конфигураций комплексов дефектов, состоящих из двух типов точечных дефектов внедренный примесный атом (водород) и вакансий, число которых меняется. Ниже приводятся результаты компьютерного эксперимента по расчету характеристик комплексов дефектов типа $m\nu - nH$, где m и n – количество вакансий (ν) и атомов водорода соответственно, а также анализ полученных данных.

Результаты и их обсуждение

Для начала был рассмотрен случай, когда в решетке присутствует один точечный дефект либо вакансия, либо внедренный атом водорода, который располагается в тетраэдрической позиции (рис. 3). Следует отметить, что на этом рисунке, а также на всех последующих решетка изображена схематично. Атомы находятся в узлах, соответствующих равновесному расположению атомов железа в идеальной решетке. На самом деле в зависимости от рассматриваемой конфигурации дефектов атомы будут тем или иным образом немного смещаться из узлов, принимая новые равновесные положения.

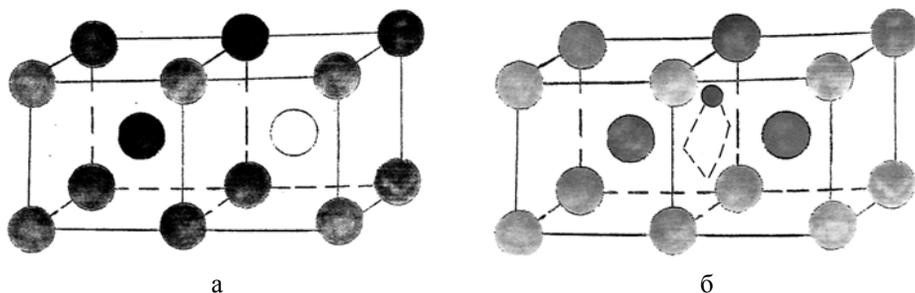


Рис. 3. Расположение вакансии и внедренного атома водорода в ОЦК-решетке: а – вакансия в ОЦК-решетке железа; б – внедренный атом водорода в ОЦК-решетке железа

В табл. 1 приводятся данные по расчету высот потенциального барьера точечных дефектов, энергии образования вакансии и энергии внедрения атома водорода.

Таблица 1

Энергетические характеристики точечных дефектов: высота потенциального барьера (Q), энергия образования вакансии (E_v^f) и энергия внедрения атома водорода (E_H^f)

	Вакансия	Атом водорода
Q , эВ	0,6697	0,07
E^f , эВ	1,3203	0,3027

Далее на рис. 4 приведены рассмотренные конфигурации для случая комплекса дефекта атом водорода – вакансия типа $1v-1H$, а в табл. 2 – рассчитанные значения энергий образования и энергий связи для этих конфигураций.

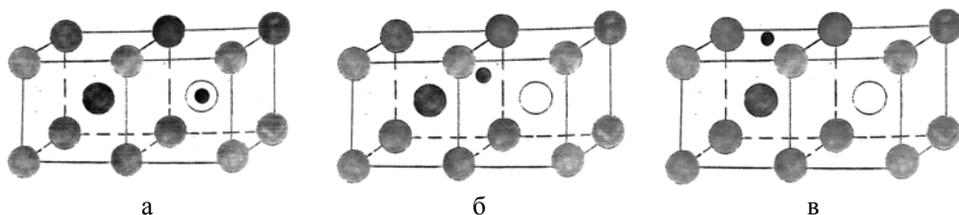


Рис. 4. Расположение вакансии и внедренного атома водорода в ОЦК-решетке при образовании комплекса типа $1v-1H$: а – конфигурация I; б – конфигурация II; в – конфигурация III

Таблица 2

Значения энергии образования комплекса точечных дефектов (E^f) и энергии связи точечных дефектов (E^B) в комплексе $1v-1H$

	Конфигурация I	Конфигурация II	Конфигурация III
E^f , эВ	1,1249	1,1249	1,6767
E^B , эВ	0,4980	0,4980	-0,0538

При проведении расчетов комплекса дефектов типа $1v-1H$, а именно релаксации, конфигурация II переходит в конфигурацию I, образуя, таким образом, стабильный связанный комплекс вакансии-атом водорода с энергией связи $\sim 0,5$ эВ. Ранее в работе [4] отмечалось уже, что конфигурация II при релаксации превращается в конфигурацию I, т. е. происходит захват атома водорода

вакансионной ловушкой. Этим объясняется одинаковые энергии образования и связи, рассчитанные для данных конфигураций. Если атом водорода расположен немного дальше от вакансии (конфигурация III), то захвата атома водорода вакансионной ловушкой в процессе релаксации не происходит.

Для комплекса дефекта атом водорода – вакансия типа $2v-1H$ было рассмотрено три случая: когда одна вакансия расположена по отношению к другой в первой координационной сфере, во второй координационной сфере, а также в третьей (рис. 5). В табл. 3 представлены рассчитанные значения энергий образования и энергий связи для этих комплексов.

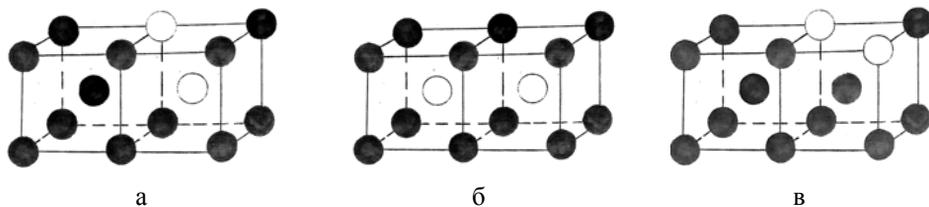


Рис. 5. Расположение вакансий в комплексе дефекта, состоящем из двух вакансий: а – вакансии расположены в первой координационной сфере ($2v_{1K}$); б – вакансии расположены во второй координационной сфере ($2v_{2K}$); в – вакансии расположены в третьей координационной сфере ($2v_{3K}$)

Таблица 3

Значения энергии образования комплекса из двух вакансий (E^f) и энергии связи вакансий (E^B) в комплексе

	Конфигурация $2v_{1K}$	Конфигурация $2v_{2K}$	Конфигурация $2v_{3K}$
E^f , эВ	2,5829	2,4950	2,5546
E^B , эВ	0,0576	0,1455	0,0859

Проведенный расчет комплексов дефектов, состоящих из двух вакансий, показывает, что дивакансии образуют связанную конфигурацию находясь, казалось бы, не на ближайшем расстоянии друг от друга, а на некотором удалении друг от друга (конфигурация $2v_{2K}$), при этом энергия связи данной конфигурации дивакансионного комплекса $\sim 0,15$ эВ. Остальные конфигурации дивакансионного комплекса имеют энергию связи в 2–3 раза ниже. Это подтверждается и в работе [1].

Далее на рис. 6 приведены рассмотренные конфигурации для случая комплекса дефекта атом водорода – вакансия типа $2v_{1K}-1H$, а на рис. 7 – для случая комплекса дефекта атом водорода – вакансия типа $2v_{2K}-1H$.

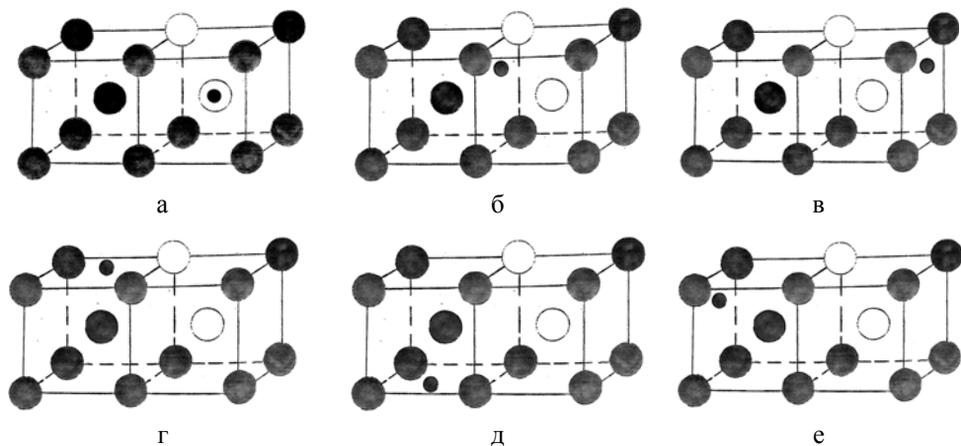


Рис. 6. Расположение вакансий и внедренного атома водорода в ОЦК-решетке при образовании комплекса типа $2v_{1k}-1H$: а – конфигурация I; б – конфигурация II; в – конфигурация III; г – конфигурация IV; д – конфигурация V; е – конфигурация VI

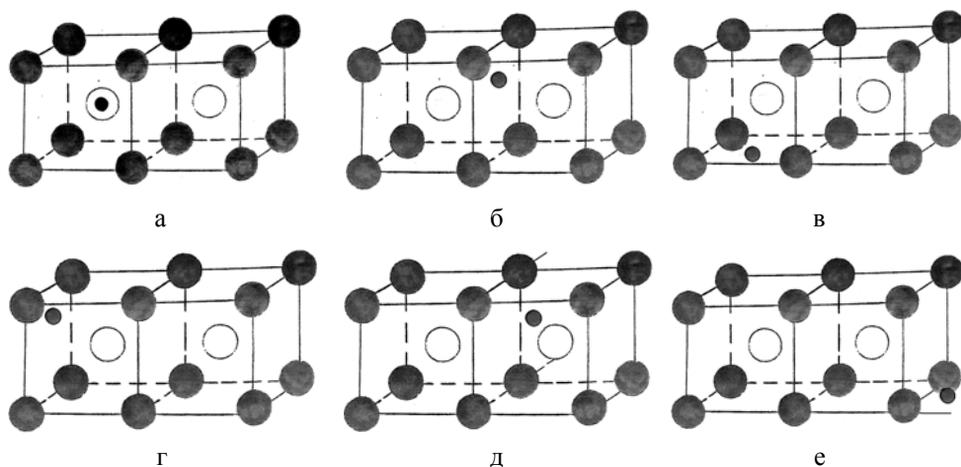


Рис. 7. Расположение вакансий и внедренного атома водорода в ОЦК-решетке при образовании комплекса типа $2v_{2k}-1H$: а – конфигурация I; б – конфигурация II; в – конфигурация III; г – конфигурация IV; д – конфигурация V; е – конфигурация VI

Соответственно, в табл. 4–5 приводятся рассчитанные значения энергий образования и энергий связи для этих конфигураций комплексов дефекта атом водорода – вакансия. Расчет комплексов дефектов, состоящих из двух вакансий и одного атома водорода, показывает, что для каждого из рассмотренных комплексов ($2v_{1k}-1H$ и $2v_{2k}-1H$) образуются связанные конфигурации типа конфигурации I (см. соответственно рис. 6 а и 7 а).

Энергия связи данной конфигурации этих комплексов составляет $\sim 0,48-0,54$ эВ, при этом в конфигурациях II–IV атом водорода переходит в вакансию. В конфигурациях V и VI для каждого из комплексов дефектов атом водорода остается в тетраэдрической позиции.

Таблица 4

Значения энергии образования комплекса точечных дефектов (E^f) и энергии связи точечных дефектов (E^B) в комплексе типа $2\nu_{1K}-1H$

	Конфигурация I	Конфигурация II	Конфигурация III	Конфигурация IV	Конфигурация V	Конфигурация VI
E^f , эВ	2,3456	2,3778	2,3739	2,3730	2,8407	2,8730
E^B , эВ	0,5400	0,5078	0,5117	0,5126	0,0449	0,0126

Таблица 5

Значения энергии образования комплекса точечных дефектов (E^f) и энергии связи точечных дефектов (E^B) в комплексе типа $2\nu_{2K}-1H$

	Конфигурация I	Конфигурация II	Конфигурация III	Конфигурация IV	Конфигурация V	Конфигурация VI
E^f , эВ	2,2860	2,3212	2,3183	2,3105	2,8310	2,8114
E^B , эВ	0,5117	0,4765	0,4794	0,4872	-0,0333	-0,0137

Для комплекса дефекта атом водорода – вакансия типа $3\nu-1H$ было рассмотрено три случая: $3\nu_{1K-2K}$, $3\nu_{1K-3K}$ и $3\nu_{2K-2K}$ (рис. 8). В табл. 6 представлены рассчитанные значения энергий образования и энергий связи для этих комплексов.

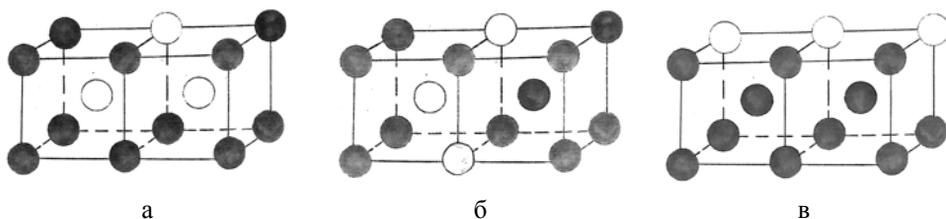


Рис. 8. Расположение вакансий в комплексе дефекта, состоящем из трех вакансий: а – конфигурация $3\nu_{1K-2K}$; б – конфигурация $3\nu_{1K-3K}$; в) конфигурация $3\nu_{2K-2K}$

Таблица 6

Значения энергии образования комплекса из трех вакансий (E^f) и энергии связи вакансий (E^B) в комплексе

	Конфигурация $3\nu_{1K-2K}$	Конфигурация $3\nu_{1K-3K}$	Конфигурация $3\nu_{2K-2K}$
E^f , эВ	3,5605	3,8202	3,6864
E^B , эВ	0,4003	0,1406	0,2744

Расчет вакансионных комплексов, состоящих из трех вакансий, показывает, что наибольшей энергией связи обладает комплекс типа $3V_{1K-2K}$.

Ниже на рис. 9 приведены конфигурации для комплекса дефекта типа $3V_{1K-2K}-1H$, а в табл. 7 – рассчитанные значения энергий образования и энергий связи для этих конфигураций соответственно. Для данного комплекса дефекта при взаимодействии вакансий с атомом водорода после релаксации наблюдаются две конфигурации, представленные на рис. 10. Если атом водорода изначально находится рядом только с одной из вакансий, составляющих основание равнобедренного треугольника, то он смещается внутрь данного треугольника и располагается на расстоянии $\sim 0,17 \text{ \AA}$ от данной вакансии (рис. 10а). Если атом водорода находится рядом с двумя вакансиями, составляющих основание равнобедренного треугольника, или рядом с вакансией, расположенной в вершине равнобедренного треугольника, то он смещается внутрь данного треугольника и располагается на расстоянии $\sim 0,25 \text{ \AA}$ от вакансии в вершине треугольника (рис. 10б).

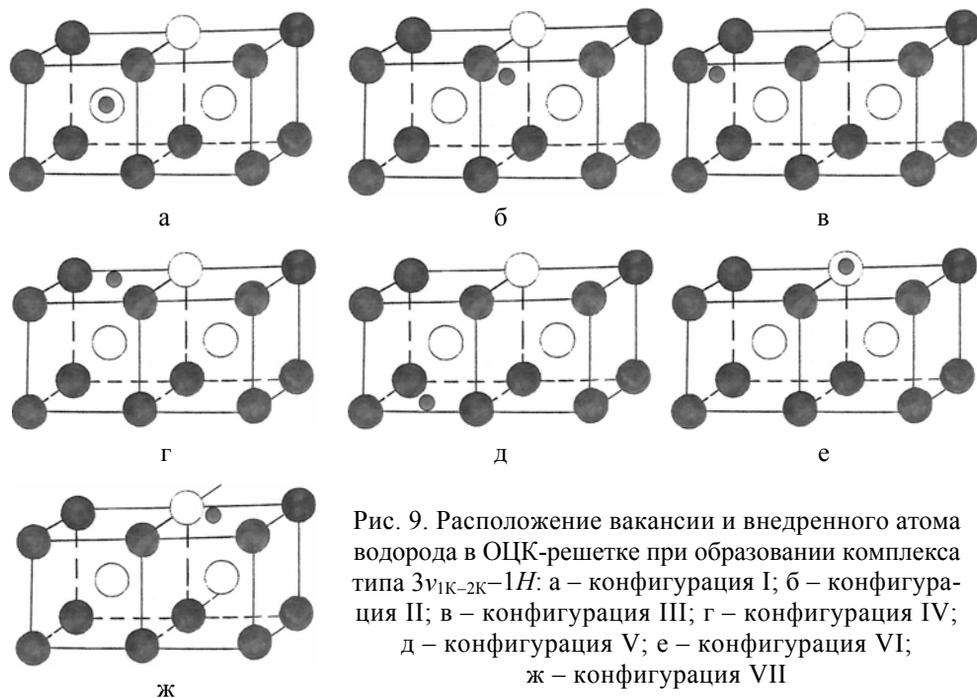


Рис. 9. Расположение вакансии и внедренного атома водорода в ОЦК-решетке при образовании комплекса типа $3V_{1K-2K}-1H$: а – конфигурация I; б – конфигурация II; в – конфигурация III; г – конфигурация IV; д – конфигурация V; е – конфигурация VI; ж – конфигурация VII

На рис. 11 приведены конфигурации для комплекса дефектов типа $3V_{1K-3K}-1H$, а в табл. 8 – рассчитанные значения энергий образования и энергий связи для этих конфигураций соответственно. Для данного типа комплекса дефектов также характерно смещение в вакантную позицию атома водорода, расположенного вблизи вакансии в вершине треугольника. Если атом водорода расположен ближе только к вакансии в основании треугольника, то он смещается в данный вакантный узел (конфигурация VII, рис. 11 ж).

Таблица 7

Значения энергии образования комплекса точечных дефектов (E^f) и энергии связи точечных дефектов (E^B) в комплексе типа $3v_{1K-2K}-1H$

	Конфигурация I	Конфигурация II	Конфигурация III	Конфигурация IV	Конфигурация V	Конфигурация VI	Конфигурация VII
E^f , эВ	3,3603	3,3925	3,3778	3,3778	3,3652	3,4042	3,3915
E^B , эВ	0,5025	0,4707	0,4853	0,4853	0,4980	0,4550	0,4717

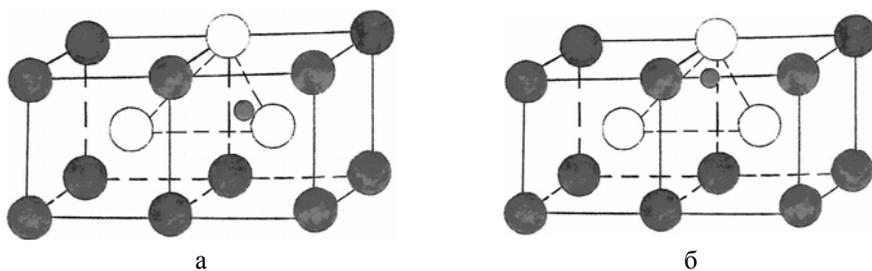


Рис. 10. Расположения внедренного атома водорода в ОЦК-решетке при образовании равновесного комплекса дефектов типа $3v_{1K-2K}-1H$

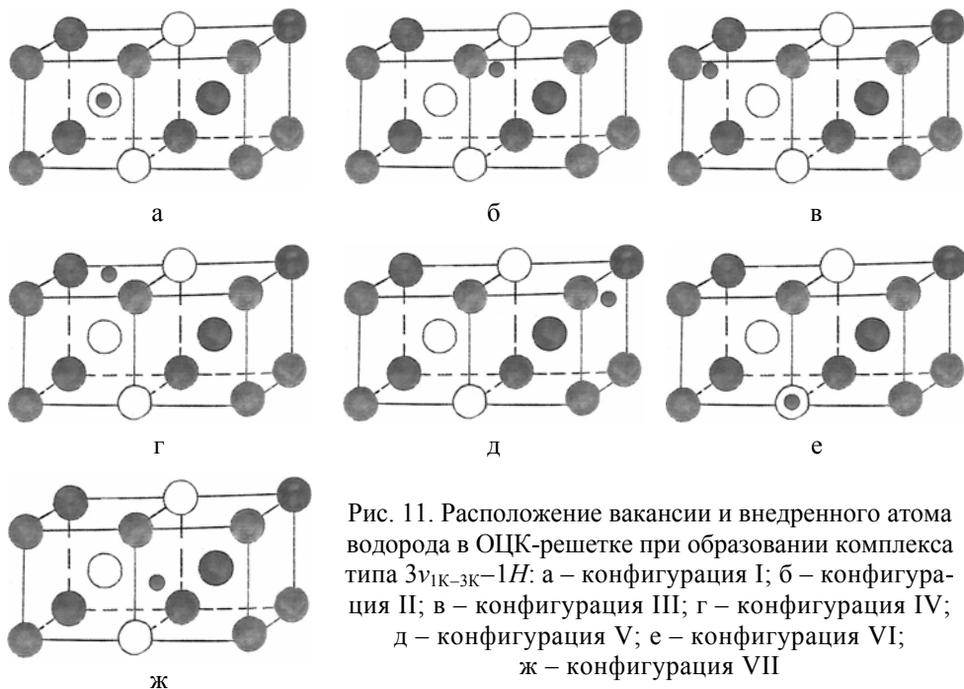


Рис. 11. Расположение вакансии и внедренного атома водорода в ОЦК-решетке при образовании комплекса типа $3v_{1K-3K}-1H$: а – конфигурация I; б – конфигурация II; в – конфигурация III; г – конфигурация IV; д – конфигурация V; е – конфигурация VI; ж – конфигурация VII

Таблица 8

Значения энергии образования комплекса точечных дефектов (E^f) и энергии связи точечных дефектов (E^B) в комплексе типа $3v_{1K-3K-1H}$

	Конфигурация I	Конфигурация II	Конфигурация III	Конфигурация IV	Конфигурация V	Конфигурация VI	Конфигурация VII
E^f , эВ	3,58778	3,6073	3,5789	3,5907	4,1152	3,6611	3,6005
E^B , эВ	0,5351	0,5156	0,5439	0,5322	0,0077	0,4618	0,5224

На рис. 12 приведены конфигурации для комплекса дефектов типа $3v_{2K-2K-1H}$, а в табл. 9 – рассчитанные значения энергий образования и энергий связи для этих конфигураций соответственно. Для данного типа комплекса дефекта также имеет место смещение атома водорода, как описано выше для двух других типов комплексов.

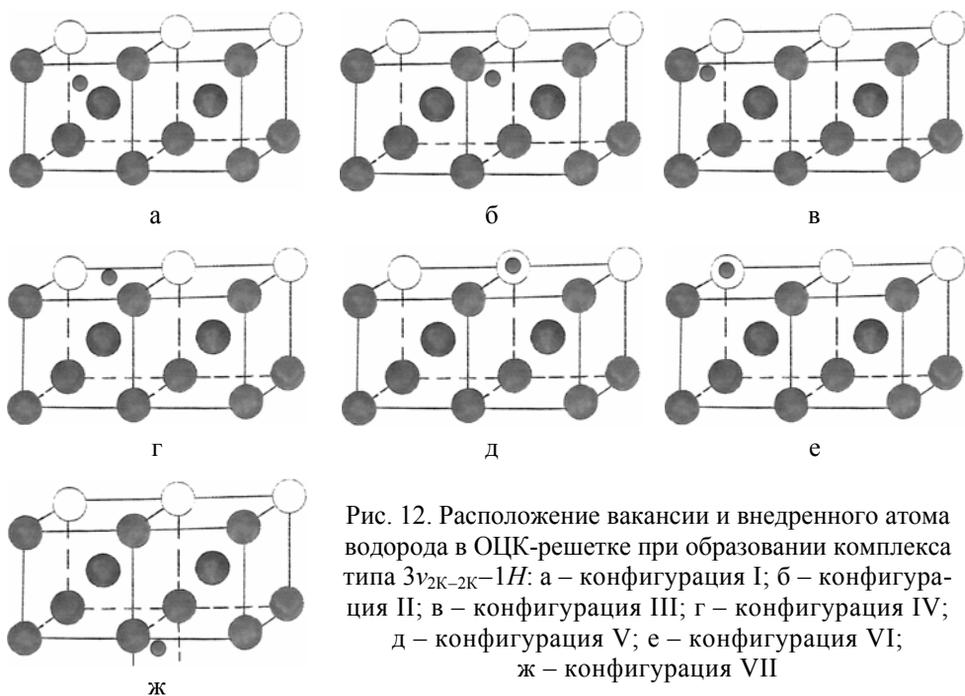


Рис. 12. Расположение вакансии и внедренного атома водорода в ОЦК-решетке при образовании комплекса типа $3v_{2K-2K-1H}$: а – конфигурация I; б – конфигурация II; в – конфигурация III; г – конфигурация IV; д – конфигурация V; е – конфигурация VI; ж – конфигурация VII

Так метод молекулярной статики подходит для исследования точечных дефектов и комплексов дефект-атом примеси и позволяет определить статистические характеристики комплексов (форма, размер, энергия образования, энергия связи и др.), а также кинетические (барьеры миграции при различных

конфигурациях вакансии – атом водорода). На рис. 13 показаны возможные переходы для атома водорода в комплексе дефектов $1v-1H$, а в табл. 10 приведены значения рассчитанных высот потенциальных барьеров для данных переходов.

Таблица 9

Значения энергии образования комплекса точечных дефектов (E^f) и энергии связи точечных дефектов (E^B) в комплексе типа $3v_{2K-2K}-1H$

	Конфигурация I	Конфигурация II	Конфигурация III	Конфигурация IV	Конфигурация V	Конфигурация VI	Конфигурация VII
E^f , эВ	3,9423	3,5351	3,4921	3,4716	3,5155	3,5321	4,0136
E^B , эВ	0,0468	0,4540	0,4970	0,5175	0,4736	0,4570	-0,0245

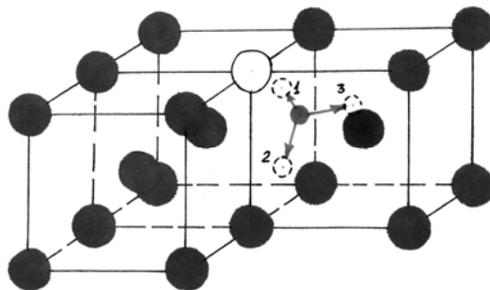


Рис. 13. Переходы атома водорода в ОЦК-решетке при образовании комплекса дефектов типа $1v-1H$

Таблица 10

Значения высот потенциальных барьеров для скачков атома водорода в комплексе дефектов типа $1v-1H$

Тип перехода	Высота барьера, эВ
0	0,0704
1	0,0468
2	0,0644
3	0,0693

Из данных приведенных в табл. 10 видно, что присутствие вакансии снижает величину барьера, который требуется преодолеть внедренному атому водорода, чтобы перескочить из одной равновесной позиции в другую.

Следует также отметить, что энергия образования вакансионных комплексов при увеличении числа вакансий изменяется следующим образом: $1,32 \Rightarrow \Rightarrow 2,5 \Rightarrow 3,65$ эВ, а энергия образования комплекса $mv_{1K}-1H$ при увеличении

числа вакансий m в нем изменяется так: $1,1 \div 1,7 \Rightarrow 2,3 \div 2,9 \Rightarrow 3,4 \div 4,1$ эВ. При этом энергия связи для стабильного комплекса $m\nu_{iK}-1H$ порядка 0,5 эВ, а для не связанного атома водорода не более порядка 0,05 эВ.

Выводы

– Разработана модель определения атомарной структуры в окрестности точечных дефектов и их комплексов (вакансия, примесный атом водорода) в кристаллической решетке (ОЦК);

– рассчитаны энергия связи вакансии и атома водорода в α -железе;

– рассчитаны энергия образования комплексов точечных дефектов (вакансий и атома водорода) в α -железе;

– определены конфигурации комплексов точечных дефектов, которые могут приводить либо к замедлению, либо к ускорению диффузионной подвижности атомов водорода и вакансий;

– расчет высот потенциальных барьеров позволяет дать оценку об изменении диффузионной подвижности рассматриваемых точечных дефектов.

Список литературы

1. Гельд П. В., Рябов Р. А., Кодес Е. С. Водород и несовершенства структуры металла. – М.: Металлургия, 1979.
2. Johnson R. A.: Jour. Phys. Rev. № 5A, 1964. Vol. 134. P. A1329–A1336.
3. Ruda M., Farkas D., Abriata J.: Jour. Phys. Rev. B. № 14, 1996. Vol. 54. P. 9765.
4. Selezneva L. V., Nazarov A. V. The effect of point defects interaction on hydrogen atom diffusion in FCC- and BCC-metals // Defect and Diffusion Forum. 2008. Vol. 277. P. 133–138.

ESTIMATION OF (M, N) COMPLEX CONFIGURATION TYPE EFFECT "HYDROGEN-VACANCY" AND OF POINT DEFECTS INTERACTION EFFECT ON THEIR DIFFUSION MIGRATION IN METALS

L. V. Selezneva, A. V. Nazarov

The model of atomic structure simulation in point defects location and in complex defect location (vacancy-hydrogen impurity atom) are developed for bcc lattice. The bounding energy for vacancy and atom hydrogen are calculated in α -iron. The formation energy of point defects complex (vacancies and atom hydrogen) are calculated in α -iron. The configurations of point defects complex which can result in slowing-down or acceleration of vacancy diffusion migration and hydrogen diffusion migration are determined.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ В ПАРОВОДЯНОЙ СРЕДЕ НА ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ Э110

В. В. Тихонов, И. П. Максимкин, П. В. Шестаков, Е. А. Денисов, И. А. Хазов¹

Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет

¹"ИНТЕКО", НПЦ ГП "Красная звезда"

vasiliy.tv@gmail.com

Pavel.cannondale@gmail.com

При работе легководяного реактора его тепловыделяющие элементы (ТВЭЛы) контактируют с пароводяной средой. В результате чего они подвергаются коррозии, при которой образуется водород. Водород проникает в цирконий и приводит к существенному ухудшению его конструкционных свойств. Для защиты ТВЭЛов от коррозии рассматривается применение тонкопленочных покрытий.

Одним из основных методов исследования процессов поглощения и выделения водорода материалами является метод термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДС). В работе приведены результаты исследования методом ТДС образцов с различными покрытиями и временами экспонирования в автоклаве (в автоклаве были созданы условия для окисления образцов в ускоренном режиме). Были исследованы следующие типы покрытий: TiN, TiAlN, CrTiAlN, Cr.

В ходе эксперимента было выявлено, что образцы с покрытиями TiN, TiAlN, CrTiAlN ведут себя сходным образом. Исходное содержание в них водорода примерно одинаковое и соответствует содержанию водорода в образце без покрытия. За 72 ч выдержки в автоклаве в образцах не происходит значительного накопления водорода. Испытание в автоклаве в течении 144 ч приводит к значительному и примерно одинаковому накоплению водорода.

Образец с покрытием Cr имеет примерно такое же начальное содержание водорода, как и остальные образцы, но автоклавные испытания не приводят к значительному увеличению данного количества. Из полученных результатов можно сделать вывод о перспективности дальнейшего изучения покрытий, содержащих Cr.

Практически неэффективным оказалось покрытие на основе TiN.

Введение

Не смотря на то, что защита от коррозии металлов исследуется уже достаточно давно, эта задача и по сегодняшний день не потеряла своей актуальности. Население планеты стремительно растет, вслед за ним растет и производство. В условиях ограниченности ресурсов и экономии промышленность как никогда нуждается в технологиях, позволяющих оптимизировать как строительство новых предприятий, так и сам производственный процесс.

В России ежегодные потери металлов из-за их коррозии составляют примерно 12 % от общего металлофонда страны, или 30 % от ежегодно производимого металла. В среднем, в большинстве стран мира экономические потери от коррозии металлов составляют от 4 до 6 % национального дохода [1].

Хотя процессы коррозии могут быть различны и зависеть от многих факторов (механизм взаимодействия с коррозионной средой, вид коррозионной среды и т. д.), обычно под коррозией понимают окисление металла в воде или водяном паре. В этом случае процесс окисления сопровождается наводороживанием металла, что приводит к эффекту замедленного гидридного растрескивания (ЗГР). Оба этих процесса наблюдаются при эксплуатации ТВЭЛов на атомных электростанциях. Для изготовления ТВЭЛов используется сплавы на основе циркония, поскольку они, как и сам цирконий, обладают малым сечением поглощения тепловых нейтронов ($\sim 0,18$ барн) и имеют высокую температуру плавления ($1845\text{ }^\circ\text{C}$) [2]. В тоже время, циркониевые сплавы активно поглощают водород, образуя твердый раствор и гидриды ZrH и ZrH_2 [3]. Наводороживание снижает пластичность и трещиностойкость материала, а образование хрупких гидридов в местах концентрации напряжений может привести к разрушению изделия в процессе эксплуатации, что недопустимо. Во избежание аварий, а так же для увеличения срока службы ТВЭЛов учеными рассматривается использование различных покрытий, защищающих их от окисления и наводороживание.

Экспериментальная часть

Образцы

Образцы для исследования представляли собой отрезки проволоки из циркониевого сплава Э110 (0,9–1,1 % Nb) диаметром 1,6 мм и длиной 40 мм. Исследовались образцы, не прошедшие обработку в автоклаве (серия 0 ч), а так же прошедшие обработку в автоклаве при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 200 атм. в течение 72 и 144 ч (серия 72, 144 ч).

Нанесение покрытий осуществлялось методом вакуумного дугового напыления.

Все покрытия на образцах до автоклавных испытаний выглядят сплошными. Отметим, что внешний вид образцов TiN и TiAlN , уже после 72 ч экспозиции в автоклаве претерпевают существенные изменения, их покрытия частично разрушаются. Увеличение же времени до 144 ч приводит практически к полному разрушению покрытий. Покрытие CrTiAlN на образце после экспозиции в течение 72 ч сохраняет свою целостность, но после 144 ч испытаний полностью разрушается. Покрытие Cr на образце не разрушается, как на образцах до испытаний, так и на образцах после 72 и 144 ч автоклава. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследований

№	Тип покрытия	До автоклавных испытаний	После 72 ч автоклавных испытаний	После 144 ч автоклавных испытаний
1	Без покрытия	+	+	+
2	TiN	+	+	+
3	TiAlN	+	+	+
4	CrTiAlN	+	+	+
5	Cr	+	+	+

Методика эксперимента

Для определения количества водорода в исследуемом образце использовался метод термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДС). В центр образца, предварительно очищенный от оксидной пленки, приваривалась термопара. Образец помещался в вакуумную камеру, которая затем откачивалась до давления 10^{-7} Торр (время откачки ~ 12 ч). Далее производился прямонакальный нагрев образца до температуры 1000 °С со скоростью $0,2$ °С/с, образец выдерживался при температуре 1000 °С в течении 13200 с (спектр выделения водорода записывался масспектрометром под непрерывной откачкой), этого времени было достаточно для того чтобы газовыделение из образца стало незначительным по сравнению с фоном установки. Таким образом, считалось, что весь накопленный водород десорбировался из образца.

Результаты

В ходе выполнения эксперимента были получены термодесорбционные спектры выделения водорода из образцов. На рис. 1 представлены спектры выделения из образца без покрытия. Из данных спектров можно заключить, что начало выхода водорода из образца приходится на $600\text{--}800$ °С, а максимум термовыделения лежит в интервале температур $900\text{--}950$ °С. Поток водорода начинает спадать до того, как температура образца достигает 1000 °С. Максимум на кривой 3 сдвинут относительно кривой 2 в сторону больших температур. Это можно объяснить тем, что оксидный слой, образованный на поверхности образца в автоклаве, препятствует выделению водорода из образца. При нагреве образца до температур порядка $900\text{--}1000$ °С этот слой удаляется с поверхности, переставая препятствовать выходу водорода из образца.

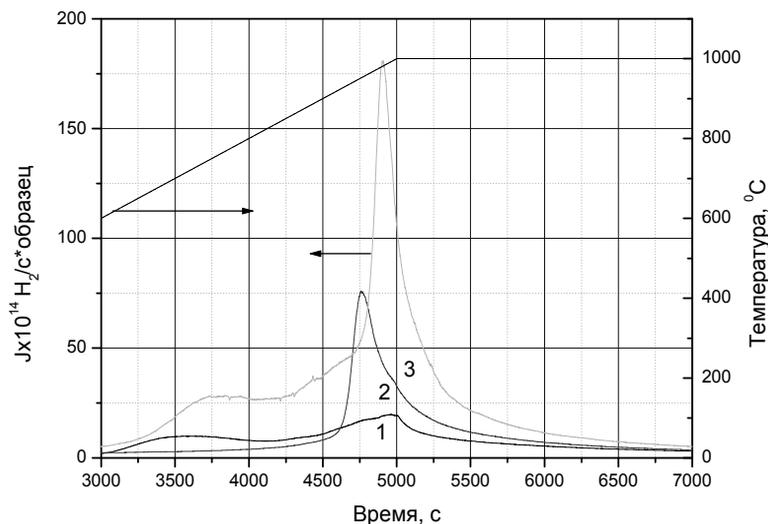


Рис. 1. Графики кривых термодегазации для непокрытых образцов: 1 – исходный образец; 2, 3 – образцы, прошедшие экспозицию в автоклаве в течение 72 и 144 ч, соответственно

На рис. 2 представлены спектры выделения из образца с покрытием Ст. Поток термодесорбции для образца, не проходившего обработку в автоклаве, максимален в момент достижения максимальной температуры нагрева $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для образцов, экспонированных в пароводяной среде, максимум термовыделения достигается только спустя $100\text{--}200\text{ с}$ после достижения максимальной температуры. Такое поведение не укладывается в классические модели десорбции с поверхности или из объема образца. Его можно объяснить тем, что при обработке в автоклаве хром образовал очень плотный оксидный слой, который препятствует выделению водорода. В ходе термодегазации оксид хрома полностью разрушался при температуре близкой к $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение более продолжительного времени, нежели другие покрытия. Вследствие этого, в ходе удаления покрытия константа скорости десорбции водорода с поверхности увеличивается, что ведет к росту десорбционного потока при постоянной температуре. В конечном итоге десорбционный поток достигает некоторого максимума, затем происходил его постепенный спад, что связано с уменьшением содержания водорода в образце.

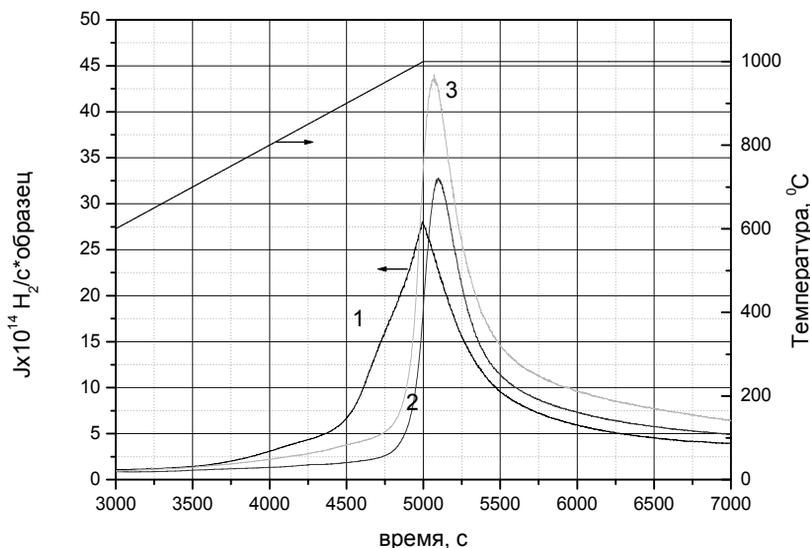


Рис. 2. Графики термодесорбционных кривых для образцов с покрытием Ст: 1 – без экспозиции в автоклаве; 2 – после 72 ч экспозиции; 3 – после 144 ч экспозиции

Вид кривых ТДС образцов с другими покрытиями не приводятся в данной работе по причине неудовлетворительности полученных результатов.

В табл. 2 приведены данные по удельному содержанию водорода в образцах с различными состояниями поверхности до и после автоклавных испытаний. Эти же данные приведены в виде графика на рис. 3. Отметим, что содержание водорода в образцах с покрытием Ст после 72 ч ниже, чем в образцах 0 ч. Такое поведение можно объяснить тем, что в процессе нанесения покрытия на поверхности осаждается водород из атмосферы камеры установки, т. к. давление остаточных газов в ней составляет примерно $10^{-5}\text{--}10^{-3}$ Торр.

Далее в процессе автоклавирования накопленный в покрытии водород частично десорбируется, и суммарное количество водорода в образце снижается. Для времени экспозиции 144 ч цирконий насыщается водородом, а водород, выделяющийся из покрытия в процессе термодегазации, уже не вносит заметного вклада в общее количество водорода, выделившегося из образца.

Таблица 2

Удельное содержание водорода в образцах с различным состоянием поверхности до и после автоклавных испытаний ($10^{18} \text{H}_2/\text{г}$)

№	Тип покрытия	Количество водорода в образце до автоклавных испытаний, Q_0	Количество водорода в образце после 72 ч автоклавных испытаний, Q_{72}	Увеличение содержания водорода, $Q_{72}-Q_0$	Количество водорода в образце после 144 ч автоклавных испытаний, Q_{144}	Увеличение содержания водорода, $Q_{144}-Q_0$
1	2	3	4	5	6	7
		0 ч	72 ч		144 ч	
1	Без покрытия	4,2	9,4	5,2	19,0	14,8
2	TiN	3,6	3,9	0,3	9,0	5,4
3	TiAlN	4,4	5,4	1,0	11,2	6,8
4	CrTiAlN	3,6	5,2	1,6	8,3	4,7
5	Cr	4,5	3,6	-0,9	5,2	0,7

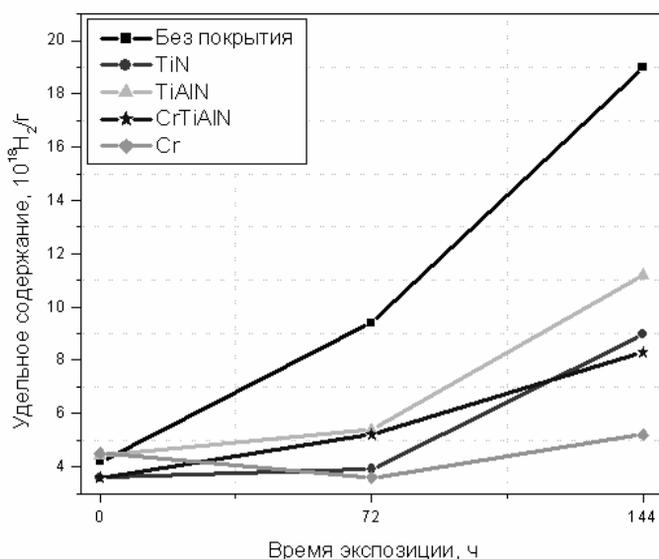


Рис. 3. Удельное содержание водорода в образцах с различным состоянием поверхности до и после автоклавных испытаний ($10^{18} \text{H}_2/\text{г}$)

Выводы

1. Покрытия на основе нитрида титана, нанесенные на циркониевый сплав Э110 методом вакуумного дугового напыления, демонстрируют посредственную устойчивость в пароводяной среде при температуре 400 °С и давлении 200 атм., а их защитные свойства вызывают сомнения.

2. Покрытие CrTiAlN обладает лучшей устойчивостью, чем TiN, но все же полностью разрушается после 144 ч испытаний. Оно так же не обладает заметными защитными свойствами.

3. Покрытия TiN и TiAlN разрушались в процессе автоклавирования, что позволяет сделать вывод о непригодности их использования во внутриреакторной среде. Они показали свои неэффективность.

4. Покрытие Cr обладает существенной устойчивостью. В процессе длительного взаимодействия хрома с пароводяной смесью ($T = 400$ °С и давлении 200 атм.) образуется оксид, который не теряет своей целостности в процессе автоклавных испытаний.

5. Образование на поверхности хрома плотного оксидного слоя коренным образом (более, чем на порядок величины) снижает количество водорода накопленного образцами при экспозиции в автоклаве (при $T = 400$ °С, давлении 200 атм. в течение 144 ч).

6. Покрытие из хрома может рассматриваться как перспективное в качестве защитного покрытия для ТВЭЛов, работающих в пароводяной среде.

7. Для уточнения работоспособности покрытий из хрома необходимо проведение экспериментов на образцах со временем автоклавных испытаний, сопоставимых со временем эксплуатации ТВЭЛов, и в условиях близких к реальным, где кроме коррозионного водорода может присутствовать водород, образовавшийся в результате радиолитического распада воды под действием нейтронов и гамма излучения, а так же водород, выделяющийся из топлива при эксплуатации.

Список литературы

1. Семенова И. В., Флоринович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физматлит, 2002. С. 336.
2. Дуглас Д. Металловедение циркония. – М.: Атомиздат, 1975. С. 360.
3. Никулин С. А., Рожнов А. Б., Бабукин А. В. и др. Структура и сопротивление разрушению циркониевых сплавов для атомной энергетики // Материаловедение и термическая обработка металлов. № 5, 2005. С. 8–17.

ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗНОГО ВОДОРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АУСТЕНИТНЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ –50 °С

И. Е. Бойцов, Th. Michler¹, Н. Ю. Туманова, Е. В. Шевнин, А. А. Юхимчук

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров

¹Фирма Адам Опель, г. Руссельхайм, Германия

Введение

При контакте конструкционных материалов (КМ) с водородом и водородосодержащими средами их свойства могут ухудшаться – наблюдается явление, известное как "водородное охрупчивание" металлов и сплавов. Дегградация служебных свойств КМ в результате "водородного охрупчивания" может привести к непредсказуемому разрушению конструкций. Поэтому проблема исследования воздействия водорода на механические свойства КМ является актуальной при выборе и назначении материалов конструкций различного промышленного назначения.

В настоящем докладе представлены результаты исследования влияния воздействия газообразного водорода на механические свойства 14 марок коммерческих нержавеющей сталей аустенитного класса с содержанием никеля 8,1–24,9 %. Описано испытательное оборудование и методика исследований. Представлены результаты испытаний стандартных цилиндрических образцов из исследованных сталей на растяжение в среде водорода и гелия при давлении 40 МПа и при температуре –50 °С.

Конструкция испытательной установки и методика исследования водородостойкости сталей

Влияние воздействия водорода на механические свойства аустенитных нержавеющей сталей оценивалось по результатам испытаний стандартных цилиндрических образцов (диаметр рабочей части – Ø3 мм; № 9, тип IV, ГОСТ 1497-84) на растяжение в среде газообразного водорода и инертного газа (гелия) при давлении 40 МПа и при температуре –50 °С.

Специально для проведения таких испытаний во ВНИИЭФ была разработана установка /1/ на базе промышленной разрывной машины UTS 100К, которая была оснащена дополнительным оборудованием: камерой высокого давления, неподвижным захватом, подвижным захватом с датчиком силы (который измеряет нагрузку на образце независимо от величины давления газа в камере и силы трения в уплотнении подвижного захвата), устройствами охлаждения (нагрева) камеры и элементами ее герметизации, системой газовакуумного обеспечения.

Растяжение образцов осуществляется при помощи разрывной машины UTS 100K (максимальная рабочая нагрузка – 100 кН; скорость перемещения траверсы – 0,01...500 мм/мин; погрешность измерения силы – $\pm 0,5\%$; точность позиционирования траверсы – 1 мкм).

Для того чтобы в процессе испытания измерять нагрузку исключительно только на образце (независимо от величины давления газа в камере и силы трения в уплотнении подвижного захвата), был разработан датчик силы, который является частью подвижного захвата и имеет следующие технические характеристики: максимальная рабочая нагрузка – 10 кН; погрешность измерения силы – менее 1%.

На рис. 1 приведена принципиальная схема установки.

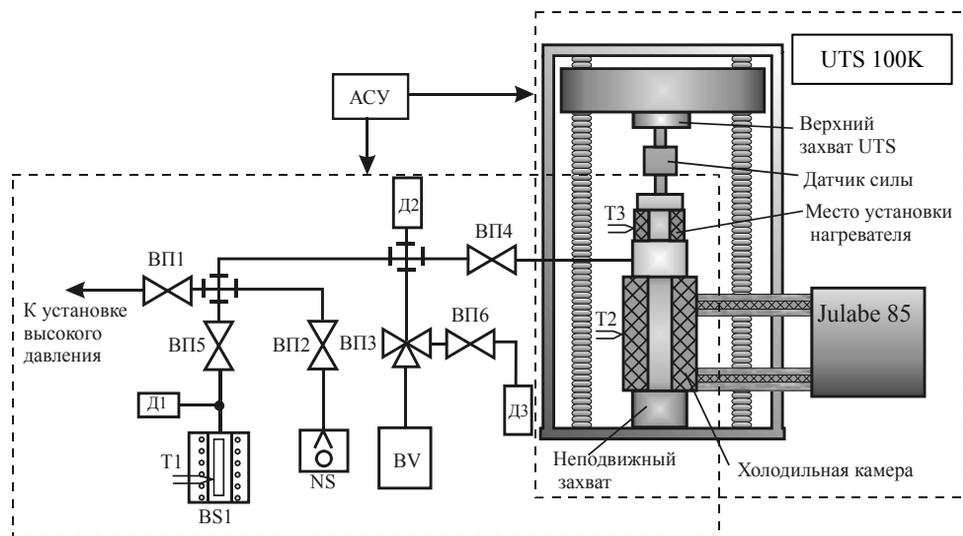


Рис. 1. Принципиальная схема установки: ВП1–ВП6 – вентили высокого давления; Д1–Д3 – датчики давления, BS1 – металлгидридный источник водорода; NS – насос форвакуумный; BV – буферная емкость; UTS 100K – разрывная машина; "Julabe 85" – высокودинамичная температурная система; АСУ – автоматизированная система управления; Т1–Т3 – термодпары

Измерение, поддержание и контроль величин рабочих параметров при испытаниях (давление, температура и нагрузка) осуществляется в автоматическом режиме с помощью (АСУ).

По результатам испытаний образцов на растяжение строились диаграммы в координатах "напряжение-деформация" и стандартным образом определялись (по ГОСТ 1497-84) следующие характеристики механических свойств: σ_B – временное сопротивление разрыву, $\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести, δ_5 – относительное удлинение после разрыва, ψ – относительное сужение.

Влияние водорода на характеристики механических свойств оценивалось по формуле (1) как снижение характеристики (в процентах), вызванное воздействием водорода:

$$\Delta X = \frac{X(\text{He}) - X(\text{H}_2)}{X(\text{He})} 100\%, \quad (1)$$

где $X(\text{He})$ и $X(\text{H}_2)$ – характеристика, полученная при испытаниях образцов в среде гелия и водорода соответственно. Чем меньше величина ΔX , тем сталь менее чувствительна к водородному охрупчиванию.

Результаты исследования водородостойкости некоторых аустенитных нержавеющей сталей

Исследовано воздействие газообразного водорода при давлении 40 МПа и температуре -50°C на механические свойства четырнадцати зарубежных марок нержавеющей сталей аустенитного класса. Химический состав сталей приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исследованных сталей

Марка материала DIN/SUS	Обозначение материала	C, %	S, %	P, %	Mn, %	Si, %	Ni, %	Cr, %	Mo, %	Ti, %
1.4435	1	0,019	0,019	0,025	1,57	0,52	12,6	17,01	2,51	–
1.4571	3	0,02	0,029	0,03	1,92	0,68	11,15	16,5	2,08	0,18
SUS316L	7	0,019	0,024	0,029	1,41	0,49	12,19	17,13	2,05	–
SUS316L*	8	0,016	0,003	0,033	1,19	0,68	12,15	17,4	2,057	–
1.4305	12	0,058	0,25	0,026	1,73	0,36	8,78	17,67	0,3	–
1.4401	14	0,05	0,002	0,027	1,29	0,66	11,16	16,95	2,06	–
1.4401*	15	0,03	0,001	0,022	1,31	0,43	10,72	16,85	2,2	–
1.4404	20	0,025	0,004	0,023	1,59	0,45	10,04	16,75	2,072	–
1.4571*	21	0,031	0,004	0,023	1,3	0,46	11,08	16,61	2,135	0,3
1.4301	22	0,028	0,004	0,02	1,43	0,4	8,11	18,15	0,076	–
1.4435*	23	0,019	0,001	0,025	1,21	0,56	12,56	17,44	2,5	–
1.4306	24	0,018	0,002	0,033	1,52	0,38	10,18	18,04	–	–
1.4429	26	0,021	0,0003	0,025	1,14	0,58	12,74	17,39	2,55	–
A286	33	0,04	0,0004	0,018	1,12	0,33	24,93	15,01	1,19	1,96

Примечание: * – повторяющиеся марки сталей отличаются сортаментом и химическим составом.

Условия испытаний и их результаты приведены в табл. 2 (скорость деформации при испытаниях составляла $5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$). В табл. 3 представлено вызванное воздействием водорода относительное снижение механических свойств сталей, которое вычислялось по формуле (1).

Таблица 2

Результаты испытаний образцов на растяжение в газовых средах (гелия и водорода) при давлении 40 МПа и температуре $-50 \text{ }^\circ\text{C}$

Материал		Испытательная среда	Характеристики механических свойств			
DIN/SUS No	Обозначение материала		σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5	ψ
			МПа		%	
1.435	1	He	724	320	73,8	83,0
		H ₂	715	329	70,7	69,4
1.571	3	He	796	269	62,2	77,8
		H ₂	634	287	24,5	26,8
SUS316L	7	He	746	343	74,4	84,0
		H ₂	669	353	37,3	36,7
SUS316L*	8	He	762	325	69,7	86,4
		H ₂	688	349	34,1	31,3
1.305	12	He	1075	483	44,7	59,0
		H ₂	616	471	13,8	13,2
1.401	14	He	1174	877	25,7	81,0
		H ₂	1164	858	16,0	16,5
1.401*	15	He	1279	950	17,7	78,4
		H ₂	1287	1013	8,6	7,2
1.404	20	He	881	336	57,0	75,4
		H ₂	582	356	14,2	11,8
1.571*	21	He	829	330	44,7	73,0
		H ₂	598	308	19,7	22,4
1.301	22	He	1056	369	58,8	81,0
		H ₂	542	404	6,5	13,9
1.435*	23	He	778	360	69,8	81,2
		H ₂	771	373	56,2	43,2

Окончание табл. 2

Материал		Испы- тательная среда	Характеристики механических свойств			
DIN/SUS No	Обозна- чение материала		σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5	ψ
			МПа		%	
1.306	24	He	859	320	58,8	81,0
		H ₂	542	330	14,5	17,3
1.429	26	He	838	447	62,8	80,8
		H ₂	836	453	46,9	54,7
A286	33	He	1125	720	30,4	51,9
		H ₂	1106	798	30,0	56,8

Примечание: * – повторяющиеся марки сталей отличаются сортаментом и химическим составом.

Из табл. 3 видно, что наиболее чувствительными к воздействию внешне-го водорода являются характеристики пластичности (δ_5 , ψ). Так как наиболее сильное влияние водород оказывает на характеристику ψ , то в дальнейшем степень водородного охрупчивания исследованных сталей оценивалась по изменению относительного сужения $\Delta\psi$. Чем меньше величина $\Delta\psi$, тем сталь менее чувствительна к водородному охрупчиванию.

Таблица 3

Относительное снижение характеристик механических свойств сталей, вызванное воздействием водорода

Марка стали		Снижение* характеристик:			
		$\Delta\sigma_B$	$\Delta\sigma_{0,2}$	$\Delta\delta_5$	$\Delta\psi$
		%			
1	1.4435	1,24	-2,81	4,20	16,38
3	1.4571	20,35	-6,69	60,61	65,55
7	SUS316L	10,32	-2,91	49,86	56,30
8	SUS316L	9,7	-7,38	51,07	63,77
12	1.4305	42,69	2,48	69,12	77,62
14	1.4401	0,85	2,16	37,74	79,62
15	1.4401	-0,62	-6,63	51,41	90,81
20	1.4404	33,93	-5,95	75,08	84,35
21	1.4571	27,86	6,66	55,9	69,31
22	1.4301	48,67	-9,48	88,94	82,83
23	1.4435	0,89	-3,61	19,48	46,79

Окончание табл. 3

Марка стали		Снижение * характеристик:			
		$\Delta\sigma_B$	$\Delta\sigma_{0,2}$	$\Delta\delta_5$	$\Delta\psi$
		%			
24	1.4306	36,90	-3,12	75,34	32,54
26	1.4429	0,23	-1,34	25,31	32,30
33	A286	1,68	-10,83	1,31	-9,44

Примечание: * – знак минус означает увеличение характеристики.

В проведенных ранее исследованиях водородостойкости семи марок аустенитных нержавеющей сталей при комнатной температуре /2/ была отмечена явная зависимость степени водородного охрупчивания сталей от содержания в них никеля (см. табл. 4 и рис. 2) в интервале концентраций 8,64–12,19 % Ni. Так же в упомянутой работе было показано, что наибольшая степень водородного охрупчивания аустенитных нержавеющей сталей наблюдается при температурах от -50 до -80 °С.

Таблица 4

Влияние содержания Ni на водородное охрупчивание сталей /2/

Марка стали (полуфабрикат)	1.4301 (пруток)	1.4404 (пруток)	1.4404 (плита)	1.4306 (плита)	1.4571 (плита)	1.4571 (пруток)	SUS316L (пруток)
Содержание Ni, %	8,64	9,8	10,04	10,18	11,08	11,15	12,19
$\Delta\psi$, %	58,5	48,8	44,0	51,5	22,1	14,6	8,2

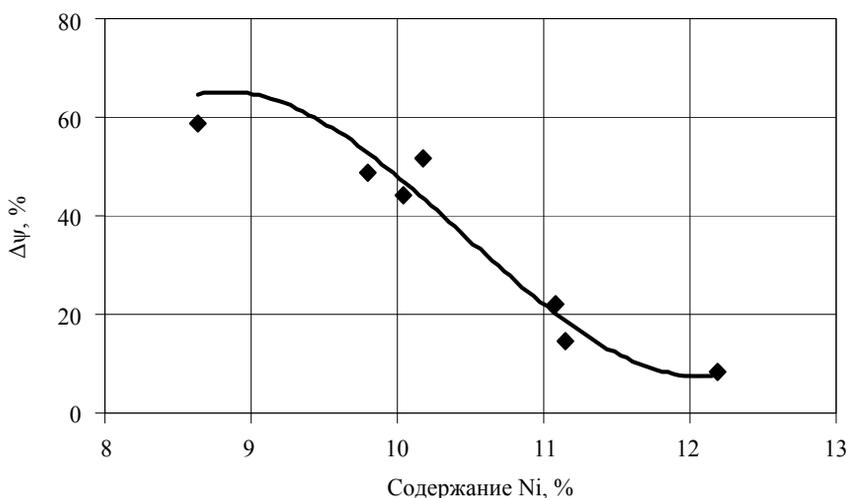


Рис. 2. Зависимость степени водородного охрупчивания аустенитных нержавеющей сталей от содержания Ni /2/

Результаты, полученные в настоящей работе при температуре $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ для четырнадцати марок сталей с различным содержанием никеля (от 8,11 до 24,93 %), подтвердили такую зависимость.

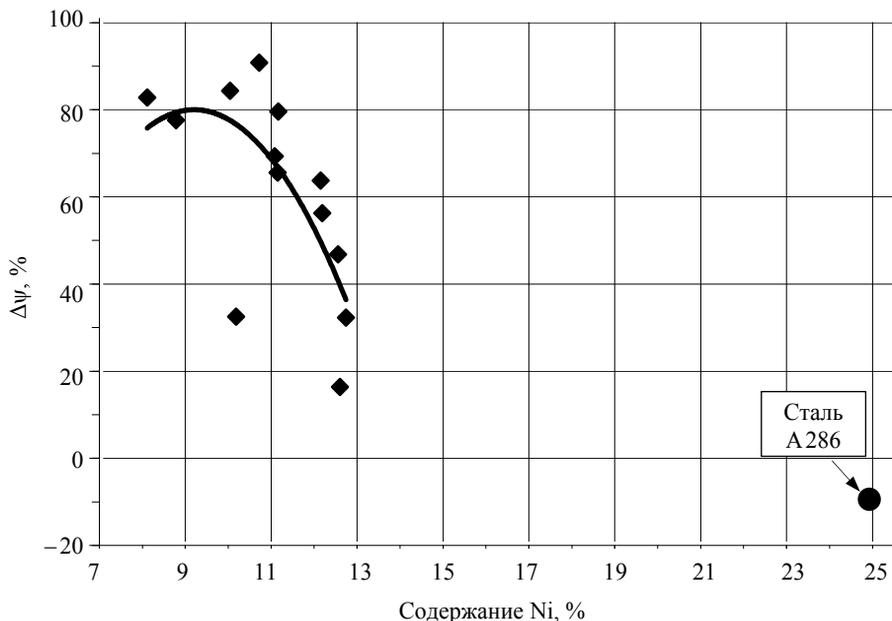


Рис. 3. Зависимость степени водородного охрупчивания аустенитных нержавеющих сталей от содержания Ni

Как видно из рис. 3, при концентрации $\text{Ni} \leq 11\%$ наблюдается сильное охрупчивание сталей, вызванное воздействием водорода, — величина $\Delta\psi > 80\%$. С увеличением содержания Ni влияние водорода на пластичность сталей уменьшается и при концентрации Ni 12,6–12,7 % величина $\Delta\psi$ составляет $\sim 16\text{--}32\%$. Сталь марки А286, упрочненная дисперсной γ' -фазой и содержащей 24,9 % никеля, оказалась и вовсе не чувствительной к воздействию газообразного водорода.

Заключение

Выполнены исследования влияния водорода на механические свойства нержавеющей сталей аустенитного класса четырнадцати марок при температуре $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении водорода 40 МПа. По результатам исследований установлено, что:

— при повышении содержания Ni степень водородного охрупчивания сталей уменьшается;

– сталь марки А286, упрочненная дисперсной γ' -фазой и содержащей 24,9 % никеля, оказалась не чувствительна к воздействию газообразного водорода.

Список литературы

1. Шевнин Е. В., Бойцов И. Е., Фильчагин С. В., Туманова Н. Ю. "Установка для испытаний образцов на растяжение в газообразном водороде при давлении до 70 МПа в интервале температур от -150 до $+300$ °С". Сборник докладов Четвертой международной Школы молодых ученых и специалистов. IHISM-08 JUNIOR. 04–08 июля 2008 г.
2. Бойцов И. Е., Балувев В. В., Гришечкин С. К., Michler Т., Малков И. Л., Туманова Н. Ю., Фильчагин С. В., Шевнин Е. В., Юхимчук А. А. "Исследование влияния водорода высокого давления на механические свойства некоторых нержавеющей сталей в диапазоне температур от -80 °С до комнатной". Сборник докладов Третьей международной Школы молодых ученых и специалистов. IHISM-07 JUNIOR. 02–07 июля 2008 г. С. 304–309.

СЕКЦИЯ 4

**АППАРАТУРА
И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

УДАЛЕНИЕ КИСЛОРОДА ИЗ УГЛЕГРАФИТОВОГО КОМПОЗИТА, ОБЛУЧЕННОГО В ДЕЙТЕРИЕВОЙ ПЛАЗМЕ С ПРИМЕСЬЮ КИСЛОРОДА

А. А. Айрапетов, Л. Б. Беграмбеков, А. А. Кузьмин, П. А. Шигин

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", г. Москва
arsi@plasma.mephi.ru

Введение

Кислород является одной из основных и наиболее опасных примесей, особенно в термоядерных установках, использующих графиты или углеграфитовые композиты (CFC) в качестве контактирующих с плазмой материалов. Взаимодействие кислорода со стенкой приводит к ее интенсивному разрушению и загрязнению плазмы. Внедряясь в графитовые тайлы, кислород накапливается в них в больших количествах, что существенно затрудняет его удаление из установки. При совместном облучении с дейтерием захват, как кислорода, так и дейтерия резко увеличивается. Для удаления кислорода из тайлов они подвергаются облучению ионами дейтериевого тлеющего или высокочастотного разрядов, специально зажигаемых в установке. Вместе с тем, процессы, приводящие к удалению кислорода из углеродных материалов при облучении ионами дейтерия, до сих пор изучены не достаточно, и, поэтому, процедуру удаление кислорода не удастся оптимизировать. Работа посвящена исследованию закономерностей процессов, приводящих к удалению кислорода из углеграфитового композита типа CFC N11 (Франция) при его облучении ионами дейтериевой плазмы.

Экспериментальная установка и методика проведения экспериментов

Исследование проводилось на стенде для термодесорбционного анализа (рис.1). Установка предназначена для облучения образцов в плазме и для измерения количества захваченного газа методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Она представляет собой вакуумную камеру (1) с монопольным масс-спектрометром (ММС) типа МСХ-4 (2), установленным на ней и соединенным с плазменной камерой (3). Плазменная камера содержит систему электродов (анод (4), накальный катод (5) для поджига газового разряда (6)) и узел крепления образца (7). На держателе образца (8) крепятся исследуемый образец (9) и нагреватель образца (10). Размеры образца были $10 \cdot 10 \cdot 1,5 \text{ мм}^3$. Вольфрамовый нагреватель образца установлен с его тыльной стороны. Нагрев образца осуществляется тепловым излучением нагретого вольфрама и пучком ускоренных термоэлектронов. Плазменная камера и держатель (8) активно охлажда-

даются водой. Температура образца измеряется W–W–Re термопарой, закрепленной в отверстии в боковой стенке образца. Форма нагревателя и конструкция узла крепления (7) обеспечивают однородный нагрев образца с точностью $\pm(5-10)$ К.

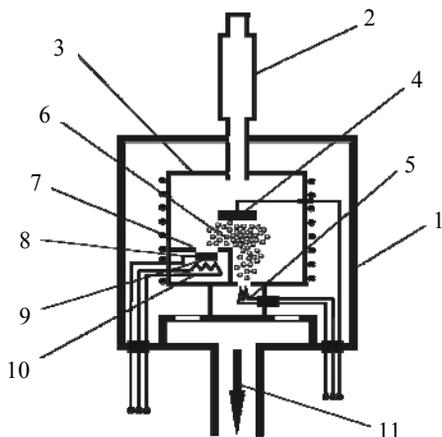


Рис. 1. Схема установки для термодесорбции 1 – вакуумная камера, 2 – спектрометр, 3 – плазменная камера, 4 – анод 5 – накальный катод, 6 – газоразрядная плазма, 7 – узел крепления образца, 8 – держатель образца, 9 – образец, 10 – нагреватель образца, 11 – вакуумная откачка

Для абсолютной калибровки ММС десорбция газа из образца моделировалась потоком газа, напускаемого в плазменную камеру через калиброванный натекатель. Это позволяет установить соответствие между потоком газа (H_2 , O_2 , CH_4) через натекатель, давлением в плазменной камере и сигналом ММС.

Эксперименты проводились в следующем порядке: 1) внедрение кислорода при облучении в дейтериевой плазме с примесью кислорода; 2) облучение разными дозами в чистой дейтериевой плазме для удаления кислорода; 3) термодесорбционный анализ захваченных газов.

Известно, что существует два механизма внедрения ионов при облучении твердого тела: потенциальный и кинетический [1]. При облучении ионами дейтерия потенциальный механизм является основным, если энергия бомбардирующих ионов меньше ≈ 200 эВ, кинетический механизм превалирует, если энергия бомбардирующих ионов больше ≈ 200 эВ. Для исследования были выбраны две характерные энергии внедрения ионов: 100 и 400 эВ, чтобы выяснить зависимость эффективности удаления кислорода от механизма его внедрения в образец.

Параметры облучения образцов в дейтериевой плазме с примесью кислорода были следующими: энергия бомбардирующих ионов $E_i = 100, 400$ эВ/ат, доза облучения $\Phi = 5 \cdot 10^{19}$ ат/см², плотность потока ионов $j = 1 \cdot 10^{16}$ ат/(см²·с), температура образца во время облучения $T_s = 120, 200$ °С, концентрация ионов кислорода в плазме 2 %.

Параметры облучения образцов в чистой дейтериевой плазме ("чистка") были следующими: энергия бомбардирующих ионов $E_i = 100, 400$ эВ/ат, доза облучения $\Phi = (2 \div 50) \cdot 10^{18}$ ат/см², плотность потока ионов $j = 3 \cdot 10^{15}$ ат/(см²·с).

Скорость нагрева образцов во время термодесорбционного анализа составляла 5 К/с.

Экспериментальные результаты

В результате исследования была получена зависимость количества десорбирующихся атомов кислорода от дозы облучения в чистой дейтериевой плазме (дейтериевая "чистка"). Кислород десорбировался в основном в составе молекул CO. Десорбция кислорода, в составе молекул воды и CO₂ было меньше 1 %. На рис. 2. представлены полученные зависимости. Из рисунка видно, что распыление образца на толщину до 50 нм, что больше толщины зоны внедрения ионов дейтерия с энергией 400 эВ, не приводит к заметному уменьшению количества кислорода в образце. Дальнейшее распыление образца ускоряет удаление кислорода. Наклон кривых на рис. 2 на большем их протяжении остается постоянным. Это свидетельствует о постоянной скорости удаления кислорода после окончания первого периода распыления и до значительного уменьшения количества кислорода в CFC. Для удаления всего кислорода необходимо было распылить слой толщиной порядка 500 нм при "чистке" с энергией облучения 100 эВ, и порядка 1000 нм при "чистке" с энергией 400 эВ. Однако, время "чистки" с энергией 400 эВ оказывалась существенно меньшим, чем ионами с энергией 100 эВ (рис. 3). Следует подчеркнуть, что эти соотношения оставались неизменными независимо от энергии ионов при облучении CFC в плазме с примесью кислорода. Десорбция кислорода не изменялась при изменении температуры образца от 200 до 120 °С.

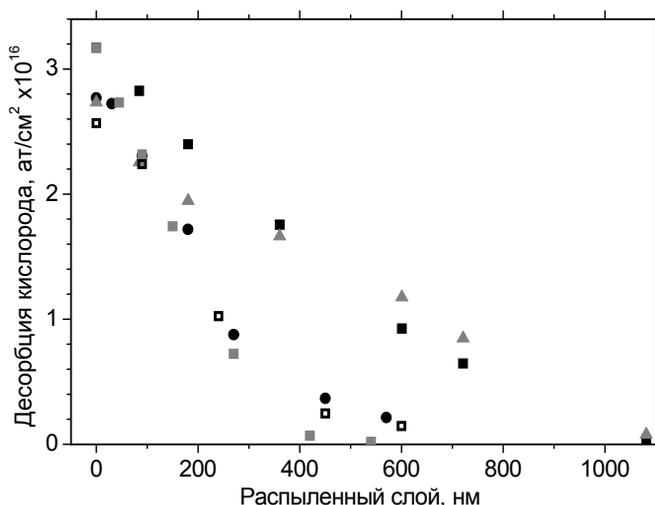


Рис. 2. Количество кислорода, десорбировавшегося из образца, в зависимости от толщины распыленного слоя: ■ внедрение с энергией 400 эВ, "чистка" с энергией 400 эВ, T_s = 200 °С; ▲ внедрение с энергией 100 эВ, "чистка" с энергией 400 эВ, T_s = 200 °С; ■ внедрение с энергией 400 эВ, "чистка" с энергией 100 эВ, T_s = 200 °С; □ внедрение с энергией 100 эВ, "чистка" с энергией 100 эВ, T_s = 200 °С; ● внедрение с энергией 100 эВ, "чистка" с энергией 100 эВ, T_s = 200 °С

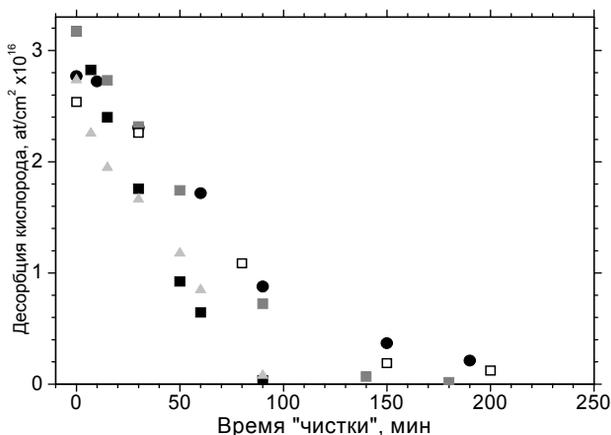


Рис. 3. Количество кислорода, десорбировавшегося из образца, в зависимости от времени "чистящего" облучения: ■ внедрение с энергией 400 эВ, "чистка" с энергией 400 эВ, $T_s = 200$ °C; ▲ внедрение с энергией 100 эВ, "чистка" с энергией 400 эВ, $T_s = 200$ °C; ■ внедрение с энергией 400 эВ, "чистка" с энергией 100 эВ, $T_s = 200$ °C; □ внедрение с энергией 100 эВ, "чистка" с энергией 100 эВ, $T_s = 200$ °C; ● внедрение с энергией 100 эВ, "чистка" с энергией 100 эВ, $T_s = 120$ °C

Обсуждение экспериментальных результатов

Энергии бомбардирующих образец ионов кислорода и дейтерия одинаковы при облучении в дейтериевой плазме с примесью кислорода. Глубина проникновения ионов кислорода много меньше глубины проникновения ионов дейтерия с той же энергией. Во время одновременного облучения атомы дейтерия проникают через слои графита, насыщенный атомами кислорода. Другими словами, удерживаемые в CFC атомы кислорода находятся в области каскадов столкновений, порождаемых быстрыми ионами дейтерия. Вместе с атомами углерода они участвуют в каскадах столкновений, порождаемых тормозящимися ионами дейтерия. Основная часть атомов мишени, участвующих в каскадах, получает импульс, направленный в глубину мишени. Выбитые со своих мест и перемещенные в глубину мишени атомы кислорода образуют там новые химические связи с углеродными атомами. После этого они остаются на своих местах до тех пор, пока не окажутся вовлеченными в один из следующих каскадов столкновений. Таким образом, при совместном облучении атомы кислорода распространяются на всю глубину внедрения ионов дейтерия. Это означает, что CFC (графитах), подверженных облучению в дейтериевой плазме с примесью кислорода, слой большей толщины насыщается кислородом, по сравнению со случаем облучения ионами кислорода той же энергии в ионно-лучевой установке. В результате, при больших дозах облучения удержание кислорода в первом случае оказывается большим, чем во втором.

Перемещение внедренных атомов в глубину за счет рассмотренных выше процессов происходит также и при "чистящем" облучении. Это объясняет, почему для удаления кислорода требуется распылить слой CFC, намного превосходящий толщину слоя внедрения.

Для выяснения того, почему скорость удаления кислорода при "чистке" оказалась постоянной, оценим скорость перемещения атомов кислорода в глубину графита.

Количество атомов мишени (N), принимающих участие в каскадах столкновений, может быть оценено, как $N = T/2T_d$, где T – это энергия первого выбитого атома, T_d – это энергия связи атома мишени. Величина T_d для атомов C может быть взята равной ≈ 15 eV.

Для используемых в исследовании энергий ионов средняя энергия первого выбитого атома может быть определена как

$$T = 1/2 E_D \left[4M_D M_C / (M_D + M_M)^2 \right],$$

где E_D – энергия дейтона, $M_D = 2$ а. е. м. – масса атома дейтерия, и $M_M = 12$ а. е. м. или 16 а. е. м. – массы атомов углерода или кислорода.

Величина $T = 20-25$ eV, для энергий ионов $E_i = 100$ эВ, и $T \approx 100$ эВ, для $E_i = 400$ эВ. Каждый атом дейтерия, бомбардирующий поверхность CFC с энергией 100 эВ может выбить со своих мест около 4–5 атомов мишени, и, как минимум, 11–16 атомов могут быть выбиты со своих мест ионами с энергией 400 eV. Это означает, что скорость перемещения атомов кислорода в глубину материала гораздо больше скорости их удаления из графита за счет распыления поверхности ионами. Поэтому, распыляемые поверхностные слои будут обеднены кислородом, а на определенном расстоянии от распыляемой поверхности будет достигаться максимальная для данных условий концентрация кислорода. Толщина слоя максимальной концентрации будет постепенно уменьшаться по мере удаления кислорода в процессе распыления поверхности. Однако во все время его существования будет сохраняться стабильный профиль концентрации кислорода в приповерхностной области, а, следовательно, и постоянная скорость удаления кислорода

Зависимость скорости удаления кислорода от энергии ионов "чистящего" облучения, становится понятной из следующих рассуждений. Отношение коэффициентов распыления графита ионами дейтерия с энергиями 400 и 100 эВ равно $Y_{400 \text{ эВ}} / Y_{100 \text{ эВ}} \approx 1,5-1,6$. Это отношение меньше отношения количества атомов, смещенных в каскадах столкновений, образованных ионами с такими энергиями: $N_{400} / N_{100} \approx 4$. То есть, при энергии "чистящего" облучения 400 эВ удаление внедренных атомов кислорода от распыляемой поверхности в объем образца происходит интенсивнее и на большую глубину, чем при энергии "чистящего" облучения 100 эВ. В результате, концентрация кислорода в распыляемых приповерхностных слоях оказывается более высокой при "чистке" с энергией 100 эВ и, соответственно, большее количество кислорода удаляется с распылением каждого углеродного слоя. Поэтому, для полного удаления кислорода ионами дейтерия с энергией 100 эВ требуется распылить меньший слой, чем при удалении кислорода ионами дейтерия с энергией 400 эВ.

Для выбора оптимальных параметров "чистки" в условиях токамака можно предложить облучение ионами дейтерия с энергией ≈ 200 эВ. При этом интенсивность перемещения внедренных атомов кислорода в глубину CFC будет меньше, чем при облучении ионами дейтерия с энергией 400 эВ. В то же время, коэффициент распыления графита ионами дейтерия с энергией 200 и 400 эВ практически одинаковы. Можно предполагать, что полное удаление кислорода при "чистке" с энергией 100 эВ будет произведено за время 50–60 мин.

Заключение

В работе проведено исследование закономерностей удаления кислорода из CFC путем облучения ионами дейтерия. Выяснено, что кислород, практически, не удаляется при распылении слоя графита, толщиной сравнимой с глубиной внедрения ионов кислорода. При продолжении облучения кислород удаляется с постоянной скоростью, которая при энергии ионов 100 эВ оказывается большей, чем при энергии 400 эВ.

Высказано предположение о том, что при совместном облучении ионами дейтерия и кислорода атомы кислорода распространяются на всю глубину внедрения дейтерия, благодаря участию в каскадах столкновений, образуемых тормозящимися ионами дейтерия. Этот же процесс во время дейтериевой "чистки" приводит к перемещению внедренных атомов кислорода в глубину, уменьшению их концентрации в поверхностных распыляемых слоях и, в конечном итоге, к замедлению удаления кислорода из CFC. Приводятся соображения, объясняющие, наблюдаемую зависимость скорости "чистки" от энергии ионов дейтерия. Сделано заключение, что оптимальной энергией ионов дейтерия для удаления кислорода является 200 эВ.

Список литературы

1. Begrambekov L., Brosset C., et al. JNM, 390–391, 15 June 2009. P. 589–592.

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ Порошковых материалов методом плоских тепловых волн

В. Е. Чепель, Т. Н. Компаниец, А. П. Войт, А. А. Камнев, А. А. Юхимчук¹

Физический Факультет Санкт-Петербургского Государственного Университета,
¹РФЯЦ-Всероссийский НИИ Экспериментальной Физики
chepelv@mail.ru

В статье приведена конструкция созданной экспериментальной установки для проведения измерений теплопроводности материалов в среде водорода высокого давления. Показана возможность применения метода плоских тепловых волн для проведения измерений. Получены предварительные результаты теплопроводности сплава $(Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn$. Проведен анализ полученных результатов и предложены возможные объяснения наблюдаемых закономерностей.

Введение

Как известно, хранение водорода в химически связанном состоянии, в частности в виде металлгидридов, является альтернативой его хранению в газообразном виде при высоком давлении и в жидком состоянии при криогенных температурах. Но применение металлгидридов связано с рядом трудностей. Для гидридов, представляющих практический интерес как аккумуляторы водорода, образование химической связи с водородом является экзотермической реакцией. Поэтому быстрое насыщение водородом может привести к перегреву рабочего вещества и снижению его адсорбционной способности. Следовательно, при проектировании металлгидридных баков для хранения водорода очень важно точно знать зависимости теплофизических свойств аккумулирующего вещества от различных параметров (плотности прессования, температуры, степени насыщения, давления водорода и т. п.).

С этой целью была создана экспериментальная установка для измерения теплопроводности и теплоемкости порошковых материалов, приготовленных в виде прессованных образцов. В основу работы установки положен метод плоских тепловых волн. Этот метод позволяет одновременно измерять теплопроводность, теплоемкость и контактное тепловое сопротивление образцов. Измерения необходимо проводить в атмосфере водорода высокого давления, так как исследуемые материалы при интересующих температурах эксплуатации существуют в виде гидрида только в среде водорода.

Теоретические основы

Метод, положенный в основу измерительного процесса, сочетает в себе метод плоских тепловых волн и метод симметричного нагрева. Метод плоских тепловых волн заключается в пропускании через образец периодических тепловых колебаний содержащих одну или более гармоник. Проникновение плоских тепловых колебаний внутрь цилиндрических образцов описывается уравнением теплопроводности. Использование комплексных амплитуд и матриц позволяет рассчитывать тепловой отклик многослойных плоских систем. Более подробно метод плоских тепловых волн описан в работах [1–3].

Метод симметричного нагрева состоит в использовании плоского нагревательного элемента, расположенного между двумя идентичными образцами. Измерение температуры производилось на нагревательном элементе, тыльные стороны образцов термостатировались.

Конструкция установки

Измерительная ячейка (рис. 1) представляет собой сосуд высокого давления, позволяющий проводить эксперименты при давлениях различных газов (в том числе и водорода) до 150 атмосфер. Плоский нагревательный элемент 1 расположен между двумя одинаковыми образцами 2 толщиной 4–7 мм, которые охлаждаются с тыльной стороны медными стержнями 3. При такой конструкции измерительной ячейки можно считать, что почти вся электрическая мощность, подводимая к нагревателю, приходит к образцам в виде тепла. На нагревательный элемент подается сигнал в виде гармонических колебаний различной частоты, а температура измеряется на нагревательном элементе с двух сторон в зоне его контакта с образцами. В процессе измерения амплитуда колебаний температуры на нагревателе составляет примерно 1–5 °С. Также термопары расположены в отверстиях 4 в медных стержнях вблизи образцов. Фторопластовые шайбы 5 предотвращают растрескивание образцов (боковой теплообмен через шайбы 5 также учитывается в теоретической модели).

Для реализации выбранной методики измерений нагревательный элемент должен быть компактным и малоинерционным. Удалось создать нагревательный элемент толщиной всего 2,5 мм, диаметром 16 мм и характерной инерционностью 0,5 с. Две термопары, припаянные в пазы на лицевых поверхностях нагревателя, позволяют измерять температуру в зоне контакта нагревателя с образцами. Почти все детали нагревательного элемента были изготовлены методом лазерной резки, пазы под термопары были сделаны методом лазерной гравировки. Использование лазерных технологий позволило значительно увеличить точность изготовления мелких деталей нагревательного элемента.

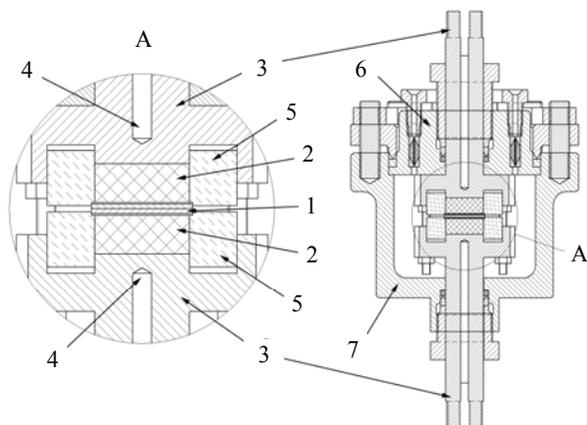


Рис. 1. Схема (и вид центральной части крупно) ячейки для измерения теплопроводности в среде высокого давления: 1 – нагревательный элемент; 2 – образцы; 3 – медные стержни; 4 – отверстия под термомпары; 5 – фторопластовые шайбы; 6 – верхняя часть корпуса, 7 – нижняя часть корпуса

Для проведения экспериментов в среде водорода измерительная ячейка присоединена к системе напуска и откачки (рис. 2). Система напуска и откачки состоит из 3 вентилей высокого давления, двух вакуумных вентилей, цифрового датчика давления, соединительных трубок и крестовин. Внутренний объем, ограниченный вентилями высокого давления, и манометром удобно использовать для ступенчатого напуска водорода из баллона. Система трубок и вентилей рассчитана на давления до 400 атмосфер, датчик абсолютного давления Метран 100-ДА имеет верхний предел 160 атмосфер. Измерительная ячейка проверялась на герметичность до 150 атмосфер, расчетная несущая способность составляет 300 атмосфер. Два вакуумных вентиля 4 и 5 предназначены для управления линиями сброса и откачки. Система напуска и откачки собрана на стальной раме, измерительная ячейка убрана внутрь стального ящика, предназначенного для защиты персонала в случае разрушения измерительной ячейки (усилие на отрыв главного фланца составляет 4 т).

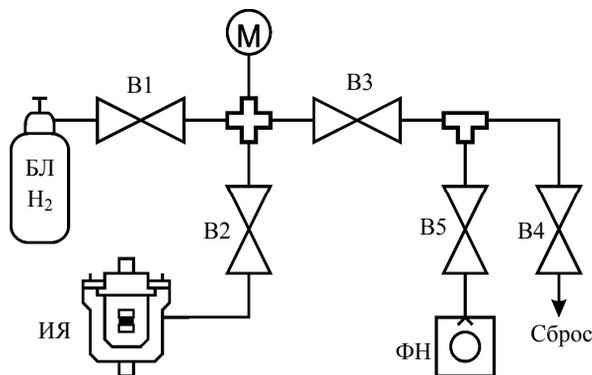


Рис. 2. Схема системы напуска и откачки: БЛ – баллон с водородом; ИЯ – измерительная ячейка; М – датчик давления Метран 100-ДА; ФН – форвакуумный насос; B1–B3 – вентили высокого давления; B4 и B5 – вакуумные вентиля

Проверочные измерения

Для отработки метода плоских тепловых волн была проведена серия тестовых экспериментов с образцами, имеющими известную теплопроводность. Измерения проводились на образцах нержавеющей стали 12Х18Н10Т и титановом сплаве ВТ6. Опыты проводились в разных газовых средах, при различных режимах нагрева и с различными термоинтерфейсами (термопаста, графлексовые прокладки).

Для серии из шести опытов с нержавеющей сталью было получено значение теплопроводности $\lambda = 14,8 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ с дисперсией 8 %. Табличное значение составляет $15 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$. Серия из 6 экспериментов с титановым сплавом ВТ6 дала среднее значение теплопроводности $\lambda = 8,8 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ с дисперсией 8 %, табличное значение для этого сплава составляет $8,3 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$. Точность экспериментов нельзя назвать очень высокой, но при изучении теплопроводности погрешность в 5 % не является большой (например, заявленная погрешность промышленных приборов измерения теплопроводности ИТП-МГ-250, ИТС-1 и д. р. составляет 5 %). На основании проверочных экспериментов были выбраны оптимальные режимы нагрева и параметры процедуры обработки экспериментальных данных.

Контактное тепловое сопротивление (КТС) является одной из основных погрешностей при измерении теплопроводности. Для минимизации КТС применяют различные типы термоинтерфейса: силиконовое масло, теплопроводящие пасты или прокладки. Так как интересующие нас образцы представляют собой прессованные порошки, то мы не можем применять жидкие термоинтерфейсы из-за того, что термопаста проникает внутрь образца и изменяет его свойства. Поэтому были выбраны графлексовые прокладки (толщина 0,2 мм). При надавливании они деформируются и принимают форму контактирующих поверхностей. Но их КТС значительно больше, чем КТС слоя термопасты. Метод плоских тепловых волн позволяет отделять КТС от внутреннего теплового сопротивления образца [2]. Но при этом не достигается высокая точность определения КТС. Величина КТС выводится из экспериментальных данных путем минимизации невязки между теоретически смоделированными и экспериментально умеренными амплитудами тепловых колебаний и часто полученное значение бывает меньше (до 2 раз) чем значение КТС измеренное другими способами (стационарный нагрев с медными образцами). Можно сказать, что метод тепловых волн не уничтожает целиком погрешность, связанную с КТС, но он в значительной мере ее уменьшает и позволяет отслеживать качество теплового контакта образца с нагревателем. Определение величины КТС с помощью метода тепловых волн целесообразно, если величина КТС не известна заранее и меняется от образца к образцу.

Исследование тепловых свойств сплава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$

После отработки методики измерений на тестовых образцах были начаты исследования сплава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$, который предполагается использовать в гидридных баках для хранения водорода на автомобильном транспорте. Образцы (рис. 3) представляли собой цилиндрические таблетки из прессованного порошка данного сплава (именно в таком виде данный материал будет применяться в гидридных баках автомобилей) с плотностью $4,6 \text{ г/см}^3$ (относительная плотность 90 %). Сам сплав $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ обладает высокой хрупкостью и низкой пластичностью, поэтому для запрессовки образцов применялось усилие в 10 т, и сразу из пресс-формы образцы выдавливались в защитные фторопластовые шайбы, в которых они и устанавливались в измерительную ячейку.

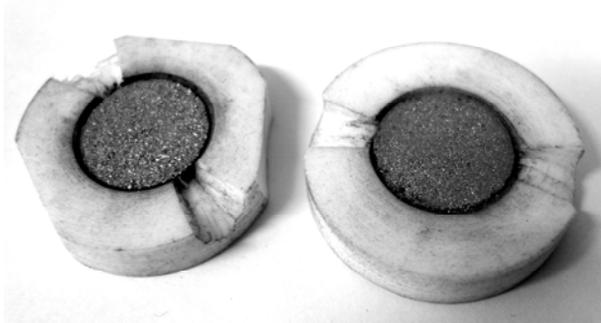


Рис. 3. Внешний вид образцов в защитных фторопластовых шайбах

В ходе экспериментов с первой парой образцов выяснилось, что образцы способны быстро (за время порядка нескольких секунд) поглощать водород даже без проведения термической активации. Проведение термической активации (нагрев до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода) выявило недостатки конструкции измерительной ячейки. При этой температуре происходит разгерметизация фторопластовых уплотнений и, как следствие, утечка водорода и пассивация исследуемых образцов кислородом из атмосферы.

Измерения со второй парой образцов показали высокую степень зависимости теплопроводности образцов от того газа, который заполняет измерительную ячейку. Исследования проводились при комнатной температуре в вакууме, на воздухе и в водороде при давлении 33 атм.

Тепловые свойства сплава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$

№	Среда	Давление, атм.	Условия проведения	Теплопроводность, Вт/м·К	Объемная теплоемкость, Дж/м ³ ·К·10 ⁶
1	Вакуум	0	H ₂ еще не напускался	0,77	2,8
2	Воздух	1	H ₂ еще не напускался	1,76	2,8
3	Водород	33	Первый напуск H ₂	2,69	6,64
4	Вакуум	0	После напуска H ₂	0,19	3,64
5	Водород	33	Второй напуск H ₂	2,02	5,84

Сильная зависимость теплопроводности прессованного порошка от наполняющего газа свидетельствует о плохом контакте частиц порошка друг с другом и о высокой роли газа в улучшении этого контакта. Не смотря на то, что теплопроводность воздуха равна $0,2 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, его присутствие увеличивает теплопроводность порошка более чем в два раза. Теплопроводность водорода равна $0,2 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, что приводит к дальнейшему увеличению теплопроводности образцов. Также было замечено, что свойства образцов меняются после первого напуска водорода (опыты 1,4 и 3,5).

Более подробные измерения зависимости теплопроводности порошка от наполняющего газа были выполнены на паре образцов № 3. Были проведены серии экспериментов при комнатной температуре в водороде, аргоне и гелии. Оказалось что зависимости теплопроводности образцов от давления водорода (0 атм. соответствует исходному вакууму) для первого и второго напуска существенно отличаются друг от друга (рис. 4).

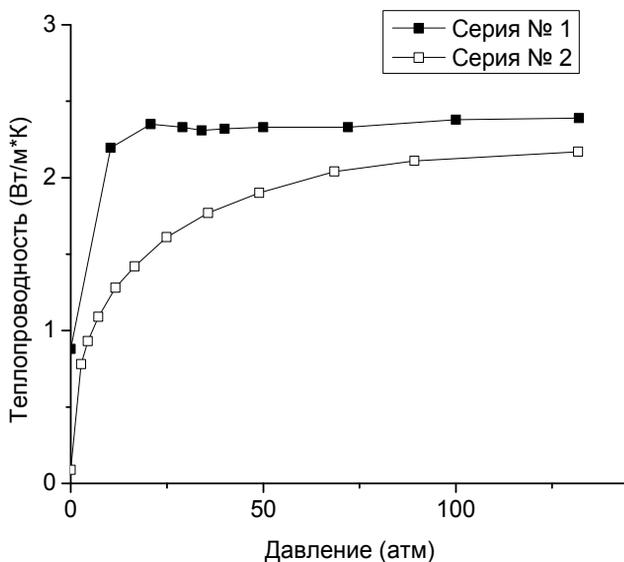


Рис. 4. Зависимость теплопроводности образцов ($\text{Вт/м} \cdot \text{К}$) от давления водорода (атм.) для первой и второй серии экспериментов

Из графиков видно, что после первого гидрирования теплопроводность в вакууме падает примерно на порядок по сравнению теплопроводностью исходных образцов. Если в первой серии теплопроводность образца зависела в основном от факта наличия или отсутствия водорода, то во второй серии видна явная зависимость теплопроводности образцов от давления водорода.

Заметим, что падение теплопроводности образцов в вакууме после опытов с водородом наблюдалось и для образцов № 2.

Такое поведение может быть объяснено тем, что при гидрировании данный сплав расширяется и, как следствие, частицы порошка растрескиваются из-за термических напряжений внутри них. После запрессовки контакт частиц порошка друг с другом является достаточно хорошим, почти половина тепло-

вого потока распространяется по кристаллической фазе. При первом гидрировании порошок расширяется в замкнутом объеме, то есть расширяется внутрь пор, что приводит к улучшению теплового контакта между частицами. Возникающие при гидрировании трещины находятся под нагрузкой и, как следствие, имеют очень малую толщину и тепловое сопротивление. Водород заполняет пустоты между зернами и увеличивает теплопроводность по газовой фазе. Теплопроводность водорода слабо зависит от давления, поэтому с появлением водорода теплопроводность порошка исследуемого сплава резко возрастает и по мере увеличения давления остается почти постоянной.

После дегидрирования раздробленные частицы порошка уменьшаются в размере и, можно предположить, укладываются по-новому, при этом тепловой контакт между ними ухудшается. Это и приводит к падению теплопроводности порошка в вакууме после первого цикла гидрирования-дегидрирования в 10 раз. С увеличением давления водорода в повторном цикле гидрирования тепловой контакт между частицами порошка восстанавливается и теплопроводность растет. Но зависимость теплопроводности порошка от давления водорода уже имеет другую форму.

В процессе гидрирования с помощью датчика давления контролировалась степень насыщения водородом. И в первой и во второй серии экспериментов максимальная концентрация водорода в сплаве составила примерно 1,2 % массовых процента.

Для лучшего понимания причин возрастания теплопроводности с увеличением давления водорода были произведены опыты по измерению теплопроводности порошка сплава $(Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn$ в среде аргона и гелия. Было обнаружено, что образец (уже прошедший цикл гидрирования) имеет зависимость теплопроводности от давления инертных газов похожую на зависимость от давления водорода. На рис. 5 представлены зависимости теплопроводности образцов от давления газа-наполнителя.

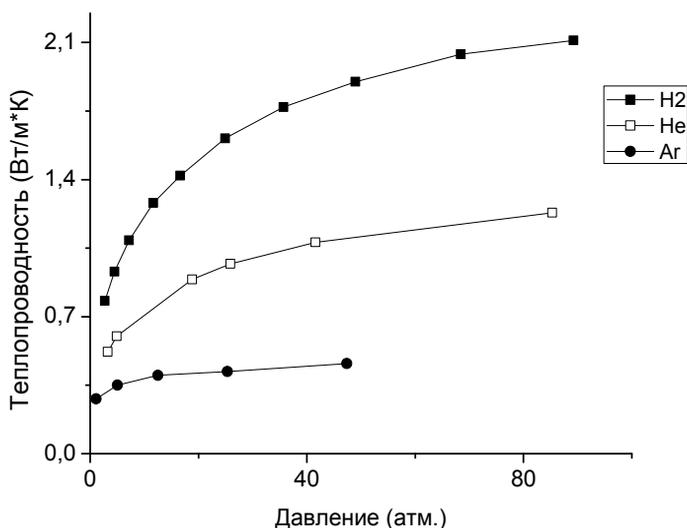


Рис. 5. Зависимости теплопроводности образцов (Вт/м · К) от давления водорода (атм.), гелия и аргона

В отличие от водорода, гелий не участвует ни в каких химических процессах с исследуемыми образцами. Возникает вопрос, чем же можно объяснить изменение теплопроводности образцов более чем в два раза при изменении давления гелия, ведь теплопроводность гелия при этом меняется всего на 2 %. Такое изменение возникнет, если средняя толщина газовых зазоров в порошке сравнима с длиной свободного пробега атомов гелия. Так как на границе раздела твердое тело-газ присутствует температурный скачок, то эффективная теплопроводность газового зазора толщиной d описывается следующей формулой [4]:

$$\lambda_{\text{эфф}} = \frac{\lambda_{\Gamma}}{1 + \frac{B}{d} \cdot \frac{P_{\text{АТМ}}}{P}},$$

где λ_{Γ} – теплопроводность газа, $P_{\text{АТМ}}$ – атмосферное давление, B – константа для данного газа (для гелия $B \approx 7$ мкм, для водорода $B \approx 3,3$ мкм, P – давление газа).

Из анализа зависимостей теплопроводности образцов от давления газа-заполнителя можно сделать вывод о том, что средняя толщина газового d зазора составляет примерно 0,35 мкм. Это согласуется с фотографиями исследуемого сплава, сделанными на электронно-лучевом микроскопе. На рис. 6 приведена зависимость эффективной теплопроводности водорода в зазоре толщиной 0,35 мкм в зависимости от давления водорода. Схожесть приведенной зависимости с зависимостями теплопроводности порошка сплава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ от давления газов наполнителей позволяет судить о том, что газ, заполняющий поры существенно влияет на теплопроводность порошка исследуемого материала.

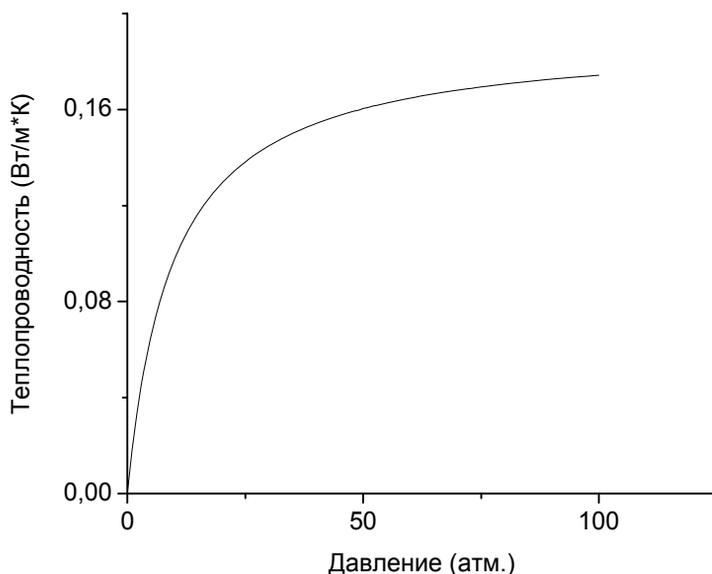


Рис. 6. Зависимость эффективной теплопроводности водорода в зазоре 0,35 мкм от давления водорода

Выводы

Экспериментальная установка для измерения теплопроводности была адаптирована для проведения экспериментов в среде различных газов при высоких давлениях. Были получены значения теплопроводности прессованного порошка сплава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ до и после насыщения водородом.

Было установлено, что после первого гидрирования порошок исследуемого сплава меняет свою структуру и тепловые свойства. Также выяснилось, что газ, заполняющий поры в порошке, сильно влияет на теплопроводность исследуемых образцов. Дальнейшие исследования будут направлены на объяснение механизмов увеличения теплопроводности порошка сплава $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ в среде водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ проект № 3655р.

Список литературы

1. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. – М.: Наука, 1964.
2. 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.
3. 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.
4. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. – Ленинград: Энергия, 1974.

INSTALLATION FOR THERMAL CONDUCTIVITY MEASUREMENTS OF POWDER MATERIALS USING FLAT HEAT WAVES

*Chepel V. E., Kompaniets T. N., Voyt A. P., Kamnev A. A., Yukhimchuk A. A.*¹

St. Petersburg State University, Physical Department

¹RFNC – All-Russian Scientific-Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Nizhny Novgorod region, Russia

Theoretical base for measuring installation of thermal conductivity and capacity of powder materials is the point of the article. Flat heat waves method is used as a basic method. The article describes features and advantages of this method and contains construction of new installation for thermal conductivity measurements in high pressure hydrogen media. Thermal properties of pressed powder of $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$ alloy were measured using new installation. Results of this experiment are discussed in the article.

РАЗРАБОТКА МЕТАЛЛОГИДРИДНОГО БАКА ДЛЯ АВТОТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

*В. В. Балугев, В. В. Попов, С. К. Гришечкин, А. А. Юхимчук, S. Kumar¹,
B. Siskind²*

Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский
научно-исследовательский институт экспериментальной физики,
607188, г. Саров, Нижегородская обл., Россия

¹Фирма Дженерал Моторз, Уоррен, MI 48090, США

²Брукхевинская национальная лаборатория, 11973-5000, Уптон, США
arkad@triton.vniief.ru

В настоящее время одним из направлений развития автомобильной промышленности является использование альтернативных видов топлива, в частности, водорода. При этом актуальной проблемой является проблема хранения и транспортировки водорода на борту автотранспортного средства. Основные существующие подходы к решению данной проблемы имеют ряд недостатков: взрывоопасность при использовании баллонов высокого давления; утечки и необходимость поддержания низких температур при использовании криогенного хранения; большой вес и большое время заправки при использовании металлгидридного способа хранения.

В РФЯЦ-ВНИИЭФ в рамках проекта МНТЦ 3655, была предложена конструкция металлгидридного автотранспортного водородного бака /1/, обладающего следующими характеристиками: максимальное давление водорода 35 МПа; емкость по водороду 5 кг; процентное отношение массы водорода к полной массе бака $\approx 1\%$, при использовании гидрида, позволяющего сорбировать $\approx 2,0$ весовых % водорода; время заправки бака составляет 3–5 мин.

В докладе представлено описание предложенной конструкции: принципиальная схема водородного бака и конкретная ее реализация; режимы функционирования водородного бака; некоторые расчетные и экспериментальные результаты, подтверждающие заявленные характеристики.

Принципиальная схема металлгидридного водородного топливного бака, конкретная ее реализация, режимы его функционирования

Выбранная принципиальная схема металлгидридного топливного бака обусловлена физическими особенностями используемого сорбента и особенностями, протекающих реакций гидрирования/дегидрирования. В качестве сор-

бента для данного металлгидридного топливного бака используется интерметаллид $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$, образующий гидрид при взаимодействии с водородом при давлениях выше нескольких десятков атмосфер и температурах порядка 0–80 °С. Реакция гидридообразования является экзотермической с достаточно высокой энтальпией – 22,9 КДж/моль. Интерметаллид и его гидрид представляют собой порошок с низкой теплопроводностью.

К металлгидриднему топливному баку предъявляются следующие требования:

- высокая емкость по водороду;
- высокие рабочие давления;
- минимальные массово-габаритные характеристики конструкции;
- малое время заправки;
- низкая стоимость;
- технологичность изготовления.

Основные проблемы связаны с обеспечением относительно малой массы конструкции в сочетании с высокими рабочими давлениями и обеспечением эффективного отвода большого количества тепла, выделяющегося при заправке бака, что необходимо для минимизации времени заправки.

Традиционная схема подобных устройств с единым силовым корпусом /2–4/ имеет ряд недостатков, связанных со сложностью обеспечения эффективного отвода тепла – необходим сложный и материалоемкий теплообменник внутри конструкции, что сильно ухудшает массово-габаритные характеристики, снижает технологичность изготовления.

В результате НИР была выбрана следующая конструкция бака (рис. 1, 2). Основу конструкции составляют трубчатые элементы (ТЭ), представляющие собой трубу, внутри которой размещаются "таблетки" из порошка интерметаллида, прессованные до оптимальной плотности в тонкостенные медные "чашечки" (рис. 2, 7), закрытую с торцов крышками с патрубками для подачи и отвода водорода. В центре ТЭ сквозь все "таблетки" проходит капилляр, по образующей которого выполнены отверстия, заполненный фильтрующим материалом с высокой газовой проницаемостью и соединяющийся с патрубками подачи и отвода водорода в торцевых крышках. Трубчатые элементы с минимальными зазорами в сотовой компоновке размещаются в корпусе металлгидридного бака. Патрубки ТЭ для водорода соединены вместе в систему подачи и отвода водорода, а в корпус бака через патрубки системы охлаждения подается хладагент, циркулирующий в зазорах между ТЭ и охлаждающий их.

В данной конструкции корпуса ТЭ выполняют силовую и теплоотводящую функции. Медные тонкостенные "чашечки" и прессование интерметаллида позволяют компенсировать низкую теплопроводность сорбента и обеспечить эффективное охлаждение при заправке. Прессование интерметаллида позволяет уменьшить габариты конструкции.

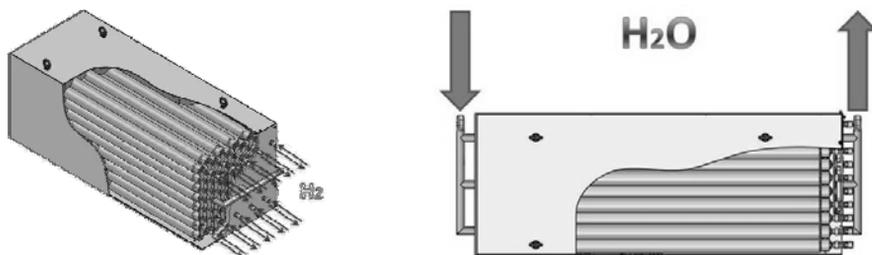


Рис. 1. Конструкция металлгидридного топливного бака

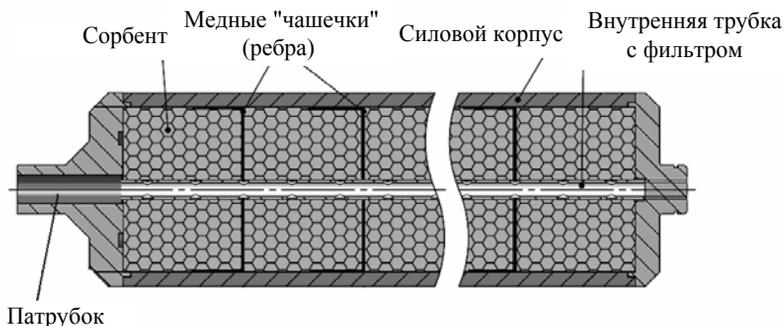


Рис. 2. Конструкция трубчатого элемента

Функционирование топливного бака происходит следующим образом. Для заправки бака в систему подачи водорода подается газообразный водород под давлением порядка 350 бар, а в систему охлаждения – хладагент. Водород поступает в трубчатые элементы и поглощается сорбентом с выделением тепла, которое отводится на корпуса ТЭ и далее уносится хладагентом. Десорбция водорода обеспечивается отбором давления в ТЭ вследствие потребления водорода силовой установкой транспортного средства. Поскольку реакция дегидрирования является эндотермической, то необходим подвод тепла для обеспечения требуемой скорости выделения водорода, что может быть обеспечено за счет прокачки через бак подогретого хладагента. Хранение водорода в химически связанном состоянии и использование водородостойких материалов обеспечивает возможность длительного хранения водорода на борту транспортного средства и высокую безопасность даже в случае аварии.

Предъявляемые к баку требования выполняются следующим образом. Минимизация массово-габаритных характеристик достигается за счет выполнения нескольких функций элементами конструкции, использования цилиндрической формы ТЭ и прессования интерметаллида. Малое время заправки обеспечивается эффективностью системы охлаждения. Технологичность изготовления обуславливается использованием простых стандартных элементов конструкции и простых операций при сборке. Низкая стоимость определяется технологичностью и использованием распространенных конструкционных материалов. Дополнительными достоинствами данной конструкции являются модульность и масштабируемость, что обусловлено использованием множества ТЭ и позволяет создавать топливные баки различной формы и емкости по водороду.

Варианты изложенной выше принципиальной схемы могут предусматривать наличие разъемов для смены модулей при необходимости, различные варианты объединения ТЭ в блоки, варианты подачи и отвода водорода с разных сторон ТЭ, варианты компоновки ТЭ внутри корпуса (сотовое, прямоугольное или иное размещения ТЭ, наличие ТЭ одного и разных диаметров).

В табл. 1 приведены расчетные характеристики бака, полученные на этапе НИР, при использовании различных конструкционных материалов.

Таблица 1

Оценочные характеристики устройства

Наименование	Материал корпуса		
	Алюминий	Титановый сплав типа ВТ25	Нержавеющая сталь
Отношение массы водорода к массе конструкции с сорбентом (сорбент, поглощающий до 2 % водорода)	1,17–1,25 %	1,6–1,75 %	1,05–1,15 %
Отношение массы водорода к массе конструкции без сорбента	3–4 %	9–15 %	2–3 %
Отношение массы конструкции к массе сорбента	50–70 %	15–20 %	70–90 %

В рассматриваемой проектной реализации описанной выше схемы внешний диаметр ТЭ выбран равным 40 мм, длина ТЭ 900 мм. Всего в корпусе бака размещено 80 ТЭ в сотовой компоновке, чтобы обеспечить максимально плотную упаковку, что позволяет уменьшить габариты бака и количество хладагента в баке. "Таблетки" из интерметаллида имеют наружный диаметр 33,8 мм, внутренний диаметр 4,2 мм, толщину 9,8 мм. Медные "чашечки" изготавливаются штамповкой из листовой меди толщиной 0,2 мм и имеют отверстия для улучшения циркуляции водорода внутри ТЭ. Полная масса "таблетки" 39 г, масса интерметаллида 35,8 г, масса запасаемого водорода 0,716 г. В качестве материала корпуса и внутренней трубки использована нержавеющая сталь 12Х18Н10Т. Для удобства сборки ТЭ объединены в блоки по 8 штук. Патрубки для подачи водорода располагаются с одной стороны, а патрубки для подачи и отвода хладагента с двух противоположных сторон так, чтобы хладагент циркулировал вдоль ТЭ. Внутри корпуса бака могут располагаться различные перегородки для придания жесткости корпусу и направления циркуляции хладагента. Основные характеристики конструкции приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики топливного бака

Полная масса конструкции	505 кг
Масса хладагента	9,4 кг
Масса интерметаллида	252,2 кг
Масса водорода	5,04 кг
Время заправки	менее 5 мин

Расчетные и экспериментальные результаты, подтверждающие заявленные характеристики

При проведении НИР были проведены серии расчетов, которые учитывали кинетику гидридообразования, достаточно адекватную для выбранного металлгидрида, и были направлены на выбор конструкции ТЭ и определение оптимальных параметров и режимов работы. В этих расчетах предполагалось, что в течение времени заправки везде внутри гидрида обеспечивается заданное давление. Это достаточно грубое допущение, поскольку давление определяется процессами массопереноса и зависит от ряда факторов, таких как: плотность прессования металлгидрида; протекание реакции гидридообразования; конструктивных особенностей (в частности, проницаемости центральной трубки для подачи газа с фильтром внутри); температуры. Однако модель с таким допущением позволила более конкретно выделить влияние факторов, отвечающих за процессы теплопереноса – наиболее сильно влияющие на кинетику гидрирования. При расчетах варьировались различные параметры: давление водорода 100–350 бар с шагом 50 бар; теплопроводность гидрида 1,35–3 Вт/(м·К) с шагом 0,55 Вт/(м·К); коэффициент теплоотдачи 422, 1000, 2000, 20000 Вт/(м²·К); начальная температура и температура теплоносителя –25, –5, 10 °С. Примеры расчетов приведены для трубчатого элемента диаметром 40 мм. Результаты расчетов для одной из горячих точек (далее точка А, находящаяся в 89,6 мм от торца ТЭ и 9 мм по радиусу от центра, соответствует черной точке на рис. 3) представлены на рис. 4–5. При изменении каждого из четырех параметров остальные параметры были следующими: давление 350 бар; теплопроводность 1,35 Вт/(м·К); теплообмен 2000 Вт/(м²·К); температура теплоносителя 10 °С. На графиках на легенде этим параметрам соответствует кривая № 1. Другие кривые получены при изменении только одного из четырех параметров, значение которого указано около номера кривой на легенде на графике.

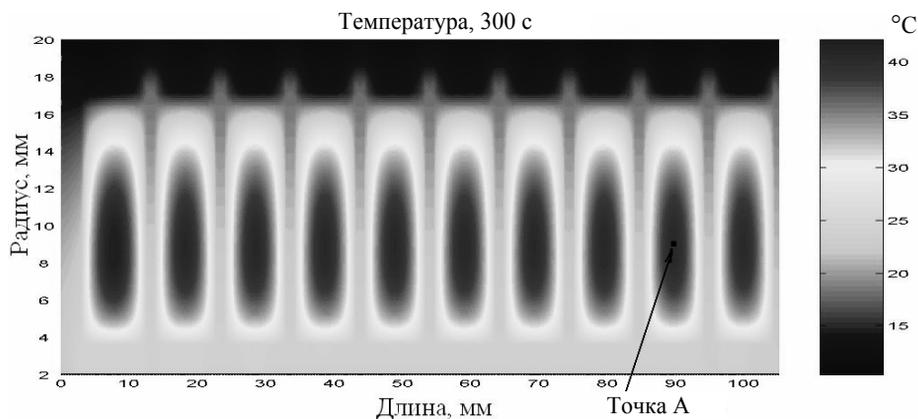


Рис. 3. Температура внутри фрагмента ТЭ при равномерном тепловыделении (300 с)

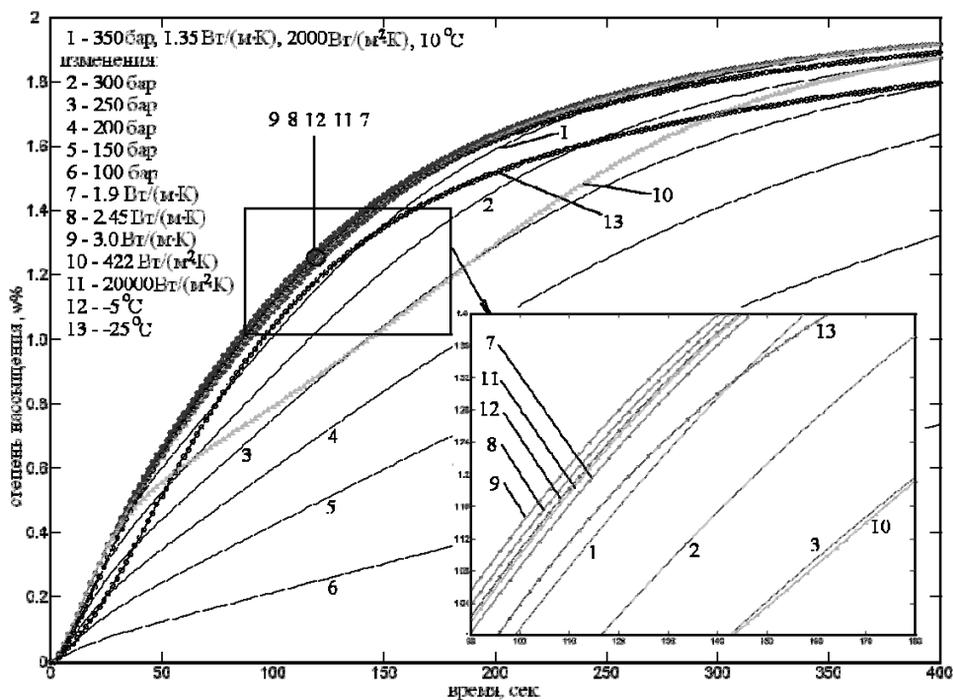


Рис. 4. График зависимости степени насыщения гидрида от времени при различных условиях (в точке A)

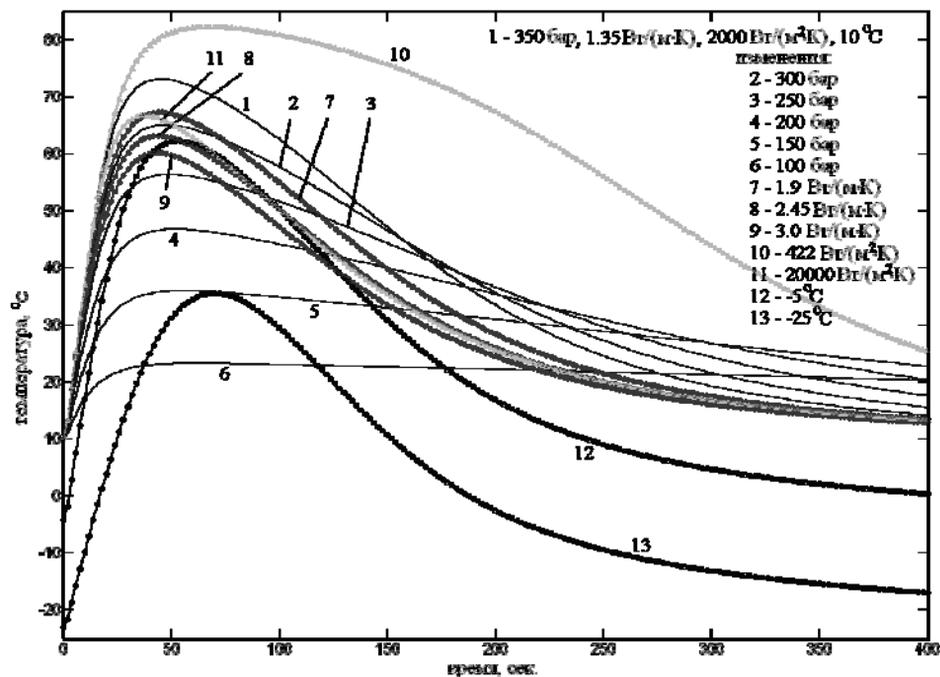


Рис. 5. График зависимости температуры гидрида от времени при различных условиях (в точке A)

Проведенные серии расчетов позволили выбрать конструкцию ТЭ, размеры и материалы конструктивных элементов. Для проведения экспериментальной отработки /5/ был изготовлен полномасштабный ТЭ (рис. 6, 7), такой же, какой предполагается использовать в баке. Внутри ТЭ были помещены 2 термопары на разном расстоянии от оси ТЭ для измерения температуры в различных точках металлгидрида и вычисления по ним теплового потока (рис. 8). На корпусе в разных местах также были закреплены 3 термопары для регистрации температуры, одна из этих термопар была закреплена напротив внутренних термопар. ТЭ был помещен в бак с водой, выполнявшей роль хладагента (рис. 8).

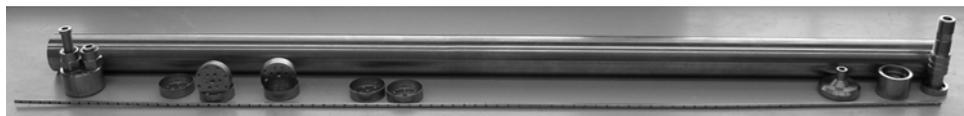


Рис. 6. Внешний вид элементов трубки перед сборкой

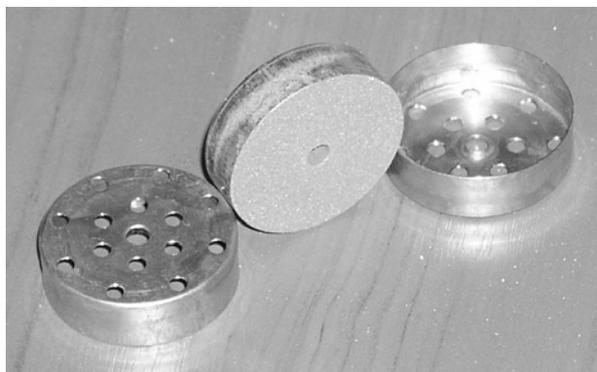


Рис. 7. "Таблетка" из интерметаллида, впрессованная в тонкостенную медную "чашку"

В ходе экспериментов были получены данные, подтверждающие правильность произведенных расчетов и работоспособность конструкции. Типичные зависимости параметров от времени приведены на рис. 9.

На рис. 9 используются следующие обозначения:

- давления P_1 , P_2 на разных концах ТЭ (P_1 – давление на выходной стороне ТЭ, P_2 – давление на входной стороне ТЭ);
- давления P_3 , P_4 в емкостях, из которых подавался водород (давление P_4 в емкости, служащей для исключения провалов давления в начале эксперимента и сглаживания скачков давления);
- температуры T_2 , T_3 внутри гидрида;
- температуры T_1 , T_4 , T_6 на наружной поверхности корпуса ТЭ;
- обратимо сорбированный весовой процент водорода W (по показаниям P_3 , P_4).

Весовой процент W обратимо сорбированного водорода рассчитывался исходя из данных по давлениям P_3 , P_4 и объемам емкостей и газовых коммуникаций стенда. Для нивелирования ошибок рассчитанная зависимость весового процента W от времени была масштабирована по весовому проценту, рассчитанному по десорбированному количеству водорода в конце эксперимента. "Гребенка" на графике давления P_2 вызвана особенностями работы экспериментального стенда в данном эксперименте.

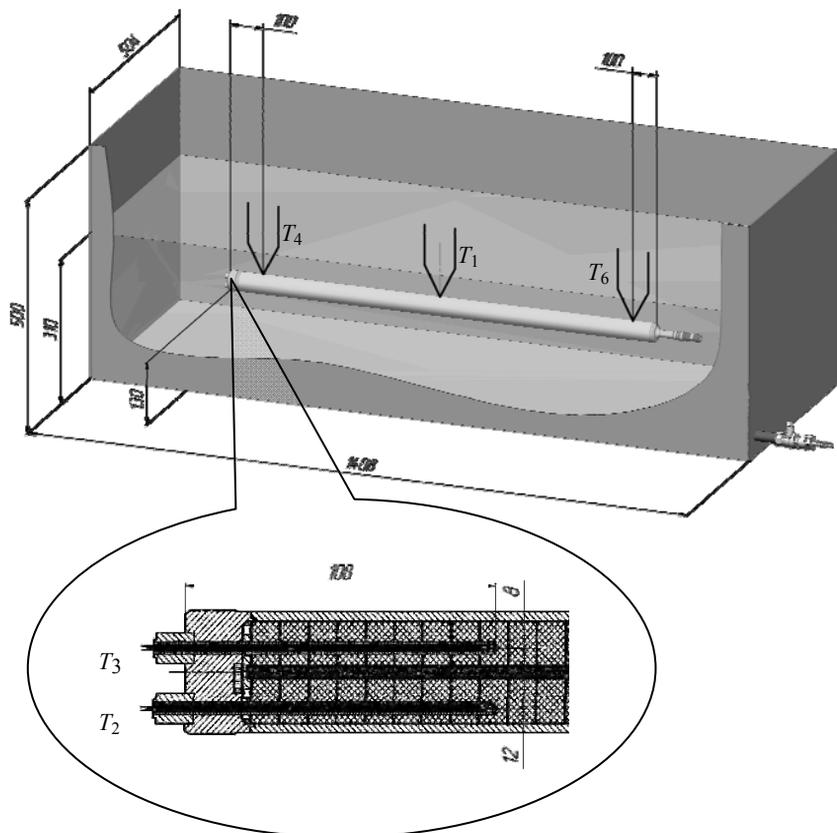


Рис. 8. Схема погружения ТЭ в воду и установки термодпар

Следует отметить, что выбранная конструкция ТЭ позволяет эффективно охлаждать металлгидрид даже при использовании хладагента без принудительной циркуляции, что способствует его быстрому насыщению. В данном эксперименте насыщение до 1,6 % (всего было обратимо сорбировано 1,72 %) заняло порядка 2 мин.

После проведения серии экспериментов ТЭ с полностью насыщенным металлгидридом при равновесном давлении водорода 35 МПа был испытан на несущую способность гелием. При давлении 60 МПа произошло разрушение ТЭ по сварному шву, имитирующему соединению ТЭ с коллектором блока ТЭ.

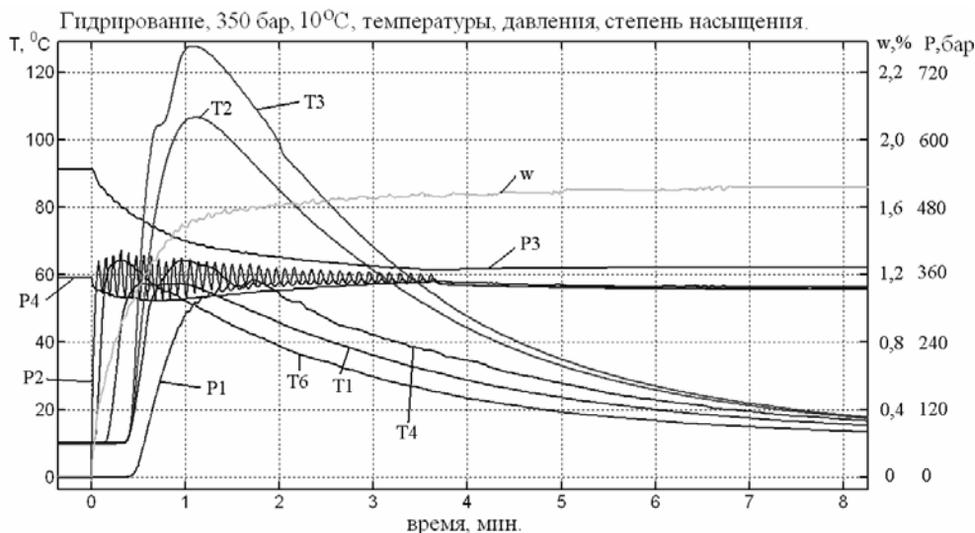


Рис. 9. Экспериментальные зависимости температур и давлений от времени

Выводы

Предложена конструкция металлгидридного водородного бака для автотранспортных средств, которая состоит из набора трубчатых элементов, установленных в корпусе и заполненных металлгидридом в виде спрессованных таблеток, помещенных в специальные тонкостенные медные "чашки". Проведены серии расчетов и экспериментальная отработка, которые доказывают правильность выбранных конструктивных решений. Экспериментальные данные показывают принципиальную возможность создания металлгидридного топливного бака емкостью 5 кг водорода с временем заправки менее 3 мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ в рамках партнерского проекта 3655 и в тесном сотрудничестве с Промышленным Партнером фирмой GM.

Список литературы

1. Юхимчук А. А., Попов В. В., Балуев В. В., Гришечкин С. К., Jorgensen S. Устройство для хранения и подачи газообразного топлива. Патент РФ № 75708. Опубликовано 20.08.2008 г. Бюл. № 23.
2. Голубков А. Н., Гришечкин С. К., Юхимчук А. А., Лобанов В. Н. "Источники изотопов водорода высокого давления на основе гидрида ванадия" / Сборник докладов международного семинара "Потенциал Российских Ядерных Центров и МНТЦ в тритиевых технологиях" (Саров, 17–21 мая 1999 г.), Саров, 2000. С. 120–123.

3. Лотоцкий М. В., Савенко А. Ф., Щур Д. В., Пишук В. К., Яртысь В. А., Мухачев А. П. "Металлогидридный накопитель/нагнетатель водорода" / Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials (Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов), Book of abstracts of the 9 International Conference ICHMS'05 (Sevastopol, Ukraine, September 5–11, 2005). Kiev: ANEU, 2005. P. 822–823 (eng.), 824–825 (rus.).
4. Канончик Л. Е., Бабенко В. А., Васильев Л. Л. "Терморегулируемая система хранения водорода с использованием углеродных материалов" / Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials (Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов), Book of abstracts of the 10 International Conference ICHMS'07 (Sudak, Ukraine, September 22–28, 2007). Kiev: ANEU, 2007. P. 1066–1067 (eng.), 1068–1069 (rus.).
5. Баурин А. Ю., Балувев В. В., Гришечкин С. К., Попов В. В., Юхимчук А. А., Kumar S., Siskind B. Экспериментальные исследования кинетики сорбции и десорбции водорода при давлениях до 35 МПа трубчатым элементом металлгидридного топливного бака. Доклад на IHISM 09 Junior.

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ ГАЗ-ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Ю. А. Микиша, А. В. Бучирин, В. В. Попов, А. Н. Голубков

РФЯЦ – Всероссийский НИИ Экспериментальной Физики
arkad@triton.vniief.ru

В настоящее время в связи с широким использованием изотопов водорода в науке и технике актуальной является задача совершенствования существующих и создания новых способов эффективного разделения изотопов водорода.

В связи с малыми энергозатратами и простотой технической реализации одним из перспективных методов разделения изотопов водорода является метод газовой хроматографии.

Суть метода заключается в преимущественном поглощении сорбентом более легких изотопов. За счет этого при прохождении смеси изотопов водорода через разделительную колонну происходит обогащение твердой фазой легким, а газовой фазы – тяжелым изотопом.

Был сделан экспериментальный стенд по разделению изотопов водорода методом замещающей газовой хроматографии для подтверждения результатов, полученных в работе [1]. Упрощенная газовая схема стенда изображена на рис. 1.

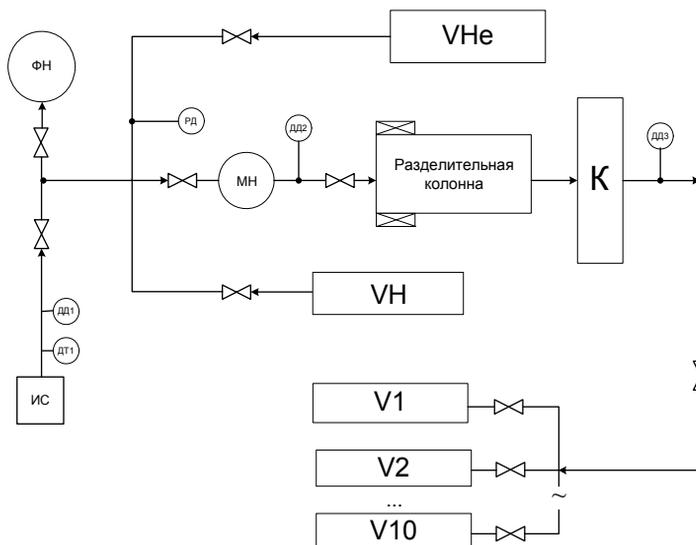


Рис. 1 Газовая схема стенда: ФН – насос форвакуумный; МН – насос мембранный; ИС – источник с исходной смесью; VHe – емкость с гелием; V1... V10 – емкости для сбора газа; ДД – датчик давления; ДТ – датчик температуры; РД – мановакуумметр; К – катарометр;  – термопара;  – клапан

Непосредственно этап разделения изотопов водорода происходит следующим образом. В разделительную колонну, предварительно заполненную гелием, подается смесь изотопов. После заполнения колонны разделяемой смесью, на вход колонны подается чистый протий и начинается сбор газовых компонент в газосборники.

Для процесса разделения на данном стенде была разработана и программно реализована математическая модель. В основу была положена диффузионно-массообменная теория Ван-Деемтера [2, 3]. Но в отличие от теории Ван-Деемтера, в модели учтена диффузия всех компонентов газовой смеси, более полно учтены процессы сорбции и десорбции. Модель может быть записана в следующем виде:

$$\eta \frac{\partial c_{(D)}(x, t)}{\partial t} = D_{(D)\text{эфф}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{c_{(D)}(x, t)}{c_{\text{сумм}}(x, t)} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \right) - H_{(D)}(x, t),$$

$$\eta \frac{\partial c_{(H)}(x, t)}{\partial t} = D_{(H)\text{эфф}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{c_{(H)}(x, t)}{c_{\text{сумм}}(x, t)} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \right) - H_{(H)}(x, t), \quad (1)$$

$$\eta \frac{\partial c_{(He)}(x, t)}{\partial t} = D_{(He)\text{эфф}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{c_{(He)}(x, t)}{c_{\text{сумм}}(x, t)} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \right);$$

$$H_{(D)}(x, t) = \frac{\partial F_{(D)}(x, t)}{\partial t} \frac{\omega_{\max}}{\mu} (1 - \eta) \rho_{Pd} \delta, \quad (2)$$

$$H_{(H)}(x, t) = \frac{\partial F_{(H)}(x, t)}{\partial t} \frac{\omega_{\max}}{\mu} (1 - \eta) \rho_{Pd} \delta;$$

$$\frac{\partial F_{(D)}(x, t)}{\partial t} = \left(1 - F_{(D)}(x, t) - F_{(H)}(x, t) \right) B_{\text{сорб}(D)} \exp \left(- \frac{E_{a, \text{сорб}(D)}}{RT} \right) \ln \left(\frac{P_{(D)}(x, t)}{P_{\text{равн}(D)}} \right) -$$

$$- F_{(D)}^2(x, t) B_{\text{десорб}(D)} \exp \left(- \frac{E_{a, \text{десорб}(D)}}{RT} \right) \left(\frac{P_{(D)}(x, t)}{P_{\text{равн}(D)}} \right)^{-1}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial F_{(H)}(x, t)}{\partial t} = \left(1 - F_{(D)}(x, t) - F_{(H)}(x, t) \right) B_{\text{сорб}(H)} \exp \left(- \frac{E_{a, \text{сорб}(H)}}{RT} \right) \ln \left(\frac{P_{(H)}(x, t)}{P_{\text{равн}(H)}} \right) -$$

$$- F_{(H)}^2(x, t) B_{\text{десорб}(H)} \exp \left(- \frac{E_{a, \text{десорб}(H)}}{RT} \right) \left(\frac{P_{(H)}(x, t)}{P_{\text{равн}(H)}} \right)^{-1}.$$

Все уравнения определены в области $x \in (0, L)$, $t \in (0, t^{\max}]$ (t^{\max} – время окончания эксперимента или этапа эксперимента).

В уравнениях используются следующие обозначения: $D_{(D)\text{эфф}}$, $D_{(H)\text{эфф}}$, $D_{(He)\text{эфф}}$ – коэффициенты эффективной диффузии дейтерия, протия и гелия, $\text{см}^2/\text{с}$; $c_{(D)}(x, t)$, $c_{(H)}(x, t)$, $c_{(He)}(x, t)$ – концентрации дейтерия, протия и гелия в газовой фазе, $\text{моль}/\text{см}^3$; $c_{\text{сумм}}(x, t) = c_{(D)}(x, t) + c_{(H)}(x, t) + c_{(He)}(x, t)$ – общая концентрация всех компонентов газовой смеси, $\text{моль}/\text{см}^3$; η – пористость, отношение свободного объема колонны к полному объему; $H_{(D)}(x, t)$, $H_{(H)}(x, t)$ – величины описывающие, поглощение из газовой фазы в твердую (выделение из твердой фазы в газообразную) дейтерия и протия за счет процессов сорбции и десорбции, $\text{моль}/(\text{см}^3 \cdot \text{с})$; ω_{\max} – максимальная массовая доля водорода в гидриде; μ – молярная масса водорода, $\text{г}/\text{моль}$; ρ_{Pd} – плотность сорбента, $\text{г}/\text{см}^3$; δ – содержание палладия в сорбенте, доли; $F_{(D)}(x, t)$, $F_{(H)}(x, t)$ – степень насыщения дейтерия и протия; $B_{\text{сорб}(D)}$, $B_{\text{сорб}(H)}$ – предэкспоненциальные множители для сорбции, с^{-1} ; $E_{a, \text{сорб}(D)}$, $E_{a, \text{сорб}(H)}$ – энергии активации сорбции для дейтерия и протия, $\text{Дж}/\text{моль}$; $P_{(D)}(x, t)$, $P_{(H)}(x, t)$, $P_{\text{равн}(D)}$, $P_{\text{равн}(H)}$ – парциальные и равновесные давления дейтерия и протия, бар ; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T – температура разделительной колонны, К ; $B_{\text{десорб}(D)}$, $B_{\text{десорб}(H)}$ – предэкспоненциальные множители для десорбции, с^{-1} ; $E_{a, \text{десорб}(D)}$, $E_{a, \text{десорб}(H)}$ – энергии активации десорбции для дейтерия и протия, $\text{Дж}/\text{моль}$.

Группа уравнений (1) описывает бародиффузию компонентов газовой смеси в порах сорбента. Пористость в левой части этих уравнений перед производной по времени появляется ввиду того, что концентрация изменяется только в объеме пор. В правой части этих уравнений множители вида $c_{(D)}(x, t)/c_{\text{сумм}}(x, t)$ вычлняют ту часть общего потока, который соответствует данному компоненту. Выражения (2) описывают связь степеней насыщения $F_{(D)}(x, t)$, $F_{(H)}(x, t)$, вычисляемых по уравнениям (3), с величинами $H_{(D)}(x, t)$, $H_{(H)}(x, t)$, описывающими сорбцию и десорбцию изотопов водорода. Система кинетических уравнений (3) описывает процессы сорбции и десорбции для каждого компонента газовой смеси. Первый член в правой части каждого уравнения отвечает за процесс сорбции и имеет достаточно стандартный вид [4]. Второй член в правой части описывает процесс десорбции.

В уравнениях кинетики (3) используется равновесное давление протия, которое можно определить из уравнения Вант–Гоффа:

$$\ln\left(P_{\text{равн}(H)}\right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R},$$

где ΔH – молярная энтальпия для протия, равная 41,03 кДж/моль [5]; ΔS – молярная энтропия для протия, равная 97,55 Дж/моль [5].

Равновесное давление для дейтерия можно определить, зная равновесное давление для протия и коэффициент разделения α для данной температуры, из выражения [5] $\alpha = \sqrt{P_{\text{равн}(D)}/P_{\text{равн}(H)}}$.

Данные по коэффициенту разделения изотопов водорода на палладию, измеренные в области β -фазы, можно найти в [5]. Для температуры 20–50 °C значение коэффициента разделения изотопов равно $\alpha \approx 2,35$.

В условиях работы стенда (давление газовой смеси до 3–5 бар, температура 20–50 °C) можно считать газы идеальными, тогда связь концентрации и давления, в используемых единицах, можно выразить:

$$P_{(D)}(x, t) = 10c_{(D)}(x, t)RT; \quad P_{(H)}(x, t) = 10c_{(H)}(x, t)RT.$$

Систему уравнений необходимо дополнить начальными и граничными условиями:

$$\eta \frac{\partial c_{(D)}(x, t)}{\partial t} \Big|_{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{a_{(D)\text{вх}}}{\eta S V_A} - \frac{c_{(D)}(0, t)}{c_{\text{сумм}}(0, t)} D_{(D)\text{эфф}} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} \right),$$

$$\eta \frac{\partial c_{(H)}(x, t)}{\partial t} \Big|_{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{a_{(H)\text{вх}}}{\eta S V_A} - \frac{c_{(H)}(0, t)}{c_{\text{сумм}}(0, t)} D_{(H)\text{эфф}} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} \right), \quad (4)$$

$$\eta \frac{\partial c_{(He)}(x, t)}{\partial t} \Big|_{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{a_{(He)\text{вх}}}{\eta S V_A} - \frac{c_{(He)}(0, t)}{c_{\text{сумм}}(0, t)} D_{(He)\text{эфф}} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} \right);$$

$$c_{(D)}(x, 0) = c_{(D)}^{\text{нач}}(x), \quad c_{(H)}(x, 0) = c_{(H)}^{\text{нач}}(x), \quad c_{(He)}(x, 0) = c_{(He)}^{\text{нач}}(x), \quad (5)$$

$$F_{(D)}(x, 0) = F_{(D)}^{\text{нач}}(x), \quad F_{(H)}(x, 0) = F_{(H)}^{\text{нач}}(x);$$

$$V_r c_{(D)}(L, t) = V_r c_{(D)}^{\text{нач}}(L) + S \eta \int_0^t \frac{c_{(D)}(L, \tau)}{c_{\text{сумм}}(L, \tau)} D_{(D)\text{эфф}} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L} d\tau,$$

$$V_r c_{(H)}(L, t) = V_r c_{(H)}^{\text{нач}}(L) + S \eta \int_0^t \frac{c_{(H)}(L, \tau)}{c_{\text{сумм}}(L, \tau)} D_{(H)\text{эфф}} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L} d\tau, \quad (6)$$

$$V_r c_{(He)}(L, t) = V_r c_{(He)}^{\text{нач}}(L) + S \eta \int_0^t \frac{c_{(He)}(L, \tau)}{c_{\text{сумм}}(L, \tau)} D_{(He)\text{эфф}} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L} d\tau,$$

где $c_{(D)}^{\text{нач}}(x)$, $c_{(H)}^{\text{нач}}(x)$, $c_{(He)}^{\text{нач}}(x)$ – начальные распределения молярной концентрации изотопов водорода и гелия в колонне, моль/см³; $F_{(D)}^{\text{нач}}(x)$, $F_{(H)}^{\text{нач}}(x)$ – начальные степени насыщения гидрида изотопами водорода; V_{Γ} – объем газосборника с коммуникациями, см³.

Уравнения (4) описывают граничные условия на входе разделительной колонны и написаны по типу диффузионных уравнений, с той лишь разницей, что в них учитываются потоки изотопов водорода и гелия из внешней емкости внутрь разделительной колонны. В этих уравнениях также может присутствовать член, отвечающий за сорбцию десорбцию изотопов водорода на сорбенте.

Уравнения (5) являются начальными условиями, которые описывают начальные концентрации газов в колонне и начальные степени насыщения сорбента изотопами водорода.

Уравнения (6) описывают в интегральном виде накопление газов в присоединенном газосборнике и связь с концентрациями на выходе колонны. Здесь использовано допущение о незначительности газовых коммуникаций ведущих от разделительной колонны к газосборнику, а также допущение о мгновенности перемешивания газов в газосборнике. В действительности газовые коммуникации имеют некоторую длину и малый диаметр, поэтому многокомпонентная смесь газов течет до газосборника слабо перемешиваясь. Более адекватно было бы моделировать течение многокомпонентной газовой смеси по газовым коммуникациям до газосборника, используя для этого некоторую газодинамическую модель течения вязкого сжимаемого газа [6, 7]. В частности, учитывая длину и малый диаметр газовых коммуникаций, можно использовать односкоростную газодинамическую модель [7].

Для описанной выше математической модели была построена неявная разностная схема [8, 9]. Линеаризация нелинейных уравнений (5) выполнена путем использования, в множителях вида $c_{(D)}(x, t)/c_{\text{сумм}}(x, t)$ концентраций вычисленных на предыдущем слое, что ведет к снижению точности расчетов и ограничениям на размер временного шага. Формально для таких систем нужно использовать метод Ньютона [6]. Для решения системы кинетических уравнений (3) ввиду свойства жесткости данной системы использованы специальные методы [10].

Программная реализация выполнена в среде Delphi 7.0. Входными параметрами для расчета в программе являются $c_{(D)}^{\text{нач}}(x)$, $c_{(H)}^{\text{нач}}(x)$, $c_{(He)}^{\text{нач}}(x)$ – молярные концентрации в разделительной колонне в начальные моменты времени и $c_{(D)}^{\text{нач}}(L)$, $c_{(H)}^{\text{нач}}(L)$, $c_{(He)}^{\text{нач}}(L)$ – начальные молярные концентрации в газосборнике, моль/см³; $a_{(D)\text{вх}}$, $a_{(H)\text{вх}}$, $a_{(He)\text{вх}}$ – потоки протия, дейтерия и гелия на входе колонны, см³/с; t^{max} – время окончания этапа эксперимента, с; V_{Γ} – объем

газосборника, см³; длина и диаметр разделительной колонны, см; T – температура, при которой проходил процесс разделения, К; η – пористость сорбента, доли; E – емкость сорбента по водороду, %; δ – содержание палладия в сорбенте, $D_{(D)\text{эфф}}$, $D_{(H)\text{эфф}}$, $D_{(He)\text{эфф}}$ – доли, эффективные коэффициенты диффузии, см²/с; ΔH , ΔS – энтальпия и энтропия гидридообразования гидрида палладия с участием протия, кДж/моль; α – коэффициент разделения; $B_{\text{сорб}(D)}$, $B_{\text{сорб}(H)}$, $B_{\text{десорб}(D)}$, $B_{\text{десорб}(H)}$ – предэкспоненциальные множители и энергии активации $E_{a, \text{сорб}(D)}$, $E_{a, \text{сорб}(H)}$, $E_{a, \text{десорб}(D)}$, $E_{a, \text{десорб}(H)}$, кДж/моль; количества шагов по времени и пространству для дискретизации области.

Выходными данными программы служат концентрационные профили вдоль разделительной колонны протия, дейтерия, гелия в газовой фазе и степени насыщения гидрида вдоль разделительной колонны изотопами водорода, а также зависимости потоков компонентов газовой смеси от времени и интегральные значения потоков каждого газа в моделируемом газосборнике.

Коэффициенты эффективной диффузии, энтальпия и энтропия гидридообразования, коэффициент разделения, предэкспоненциальные множители и энергии активации непосредственно определяют качественную и количественную картину происходящих процессов.

Оценки для коэффициентов эффективной диффузии были получены на основе экспериментальных данных и изотопного эффекта. Значения энтальпии и энтропии гидридообразования, коэффициент разделения и энергии активации были найдены в литературе [5, 11, 12]. Предэкспоненциальные множители были определены в результате серий вычислений.

Энергии активации сорбции протия $E_{a, \text{сорб}(H)}$ и дейтерия $E_{a, \text{сорб}(D)}$ были взяты равными 28 кДж/моль и 34 кДж/моль. Для процессов десорбции было сделано предположение, что они лимитируются диффузионными процессами в сорбенте, в частности диффузией водорода в чистом металле. Поэтому энергии активации десорбции были выбраны равными энергиям активации диффузии для изотопов водорода в палладии. Энергия активации десорбции для протия $E_{a, \text{десорб}(H)}$ была взята равной 21,8 кДж/моль, для дейтерия $E_{a, \text{десорб}(D)}$ 20 кДж/моль. Предэкспоненциальные факторы были подобраны в процессе вычислений при сравнении результата с экспериментальными данными и примерно составляют для сорбции $B_{\text{сорб}(D)} = 80 \text{ с}^{-1}$, $B_{\text{сорб}(H)} = 180 \text{ с}^{-1}$, для десорбции $B_{\text{десорб}(D)} = 970 \text{ с}^{-1}$, $B_{\text{десорб}(H)} = 450 \text{ с}^{-1}$ для дейтерия и протия, соответственно. Была проведена оценка значений коэффициентов диффузии с учетом перепада давлений на входе в колонну и на выходе из нее. Для этого по перепаду давлений был найден градиент концентрации, значение которого было подставлено в выражение для потока

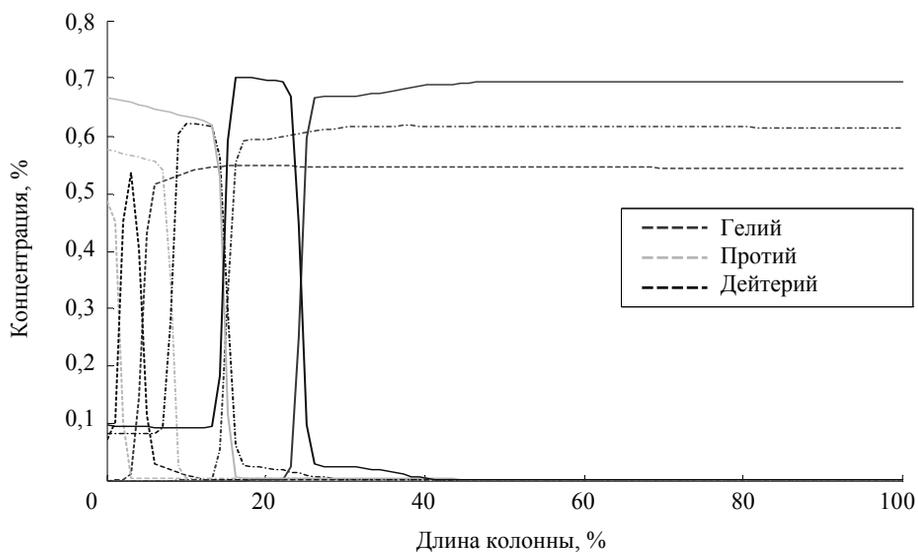
(в предположении, что процесс диффузии в порах установился во времени), значение которого на входе известно. В нашем случае брались данные во время вытеснения газовой смеси протием. На данном этапе сорбент в достаточной степени насыщен, и процесс диффузии газа в порах можно считать медленно изменяющимся по времени. Более точные оценки можно провести, осуществляя продувку колонны гелием, протием, дейтерием, после того как процесс станет стационарным. Оценки коэффициентов диффузии с учетом изотопного эффекта (считаем, что коэффициенты пропорциональны корню квадратному из отношения масс) были получены следующие: для гелия $\sim 1250 \text{ см}^2/\text{с}$, для протия $\sim 2500 \text{ см}^2/\text{с}$, для дейтерия $\sim 1767 \text{ см}^2/\text{с}$.

При расчете варьировались коэффициенты, в основном предэкспоненциальные множители, с целью получения совпадения расчетных данных по объемам газов в газосборниках на выходе из разделительной колонны с экспериментальными данными. Получено достаточно хорошее совпадение результатов, поэтому можно считать, что модель и использованные параметры качественно и количественно описывают процессы, происходящие при разделении изотопов. Концентрационные профили и профили степеней насыщения в различные моменты времени позволяют глубже понять происходящие процессы. Серии расчетов с использованием модели и определенных параметров позволяют в дальнейшем оптимизировать режимы работы экспериментального стенда.

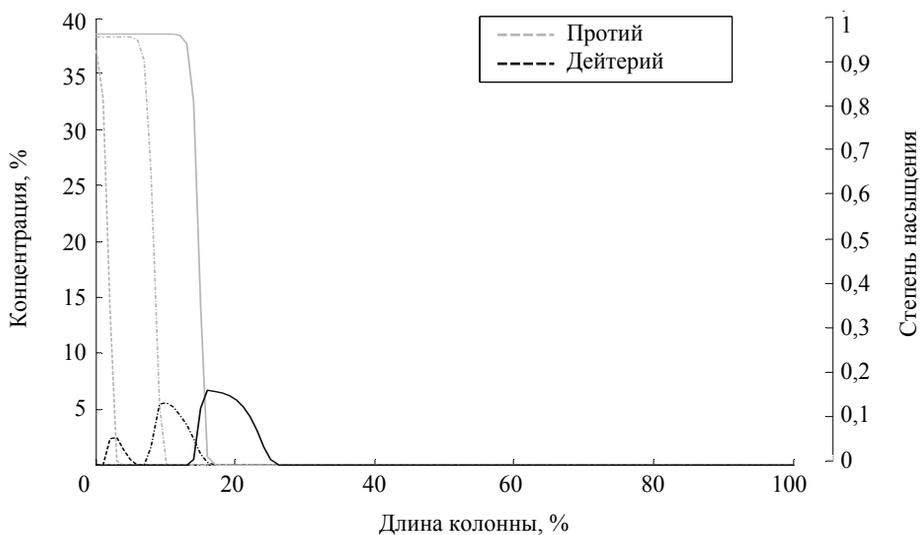
Результатами расчетов являются концентрационные профили протия, дейтерия и гелия на различных этапах процесса разделения. Начальная концентрация дейтерия в смеси составляла 9 %, за 100 % принята суммарная концентрация компонентов в объеме, состоящем из объемов гелия, протия и дейтерия в разделительной колонне на момент ее полного заполнения. На рис. 3 представлены концентрационные профили протия, дейтерия и гелия в газовой фазе в разделительной колонне и в твердой фазе при заполнении разделительной колонны смесью дейтерия и протия для трех различных последовательных моментов времени.

Из рис. 2 видно, что колонна заполняется смесью протия и дейтерия на третью часть длины, по окончании подачи смеси сорбент полностью насыщается водородом. Разделение изотопов происходит уже на стадии заполнения колонны, благодаря различной кинетике сорбции протия и дейтерия. Большая часть протия поглощается сорбентом, образуя гидрид палладия, более тяжелый изотоп, дейтерий, концентрируется в газовой фазе.

На рис. 3 изображены концентрационные профили по длине колонны протия, дейтерия и гелия в газовой фазе и в твердой фазе при заполнении первого газосборника. На рисунках видно, как происходило смещение концентрационных профилей и изменение их формы при сборе компонентов газовой смеси в газосборник с одновременным заполнением разделительной колонны чистым протием.

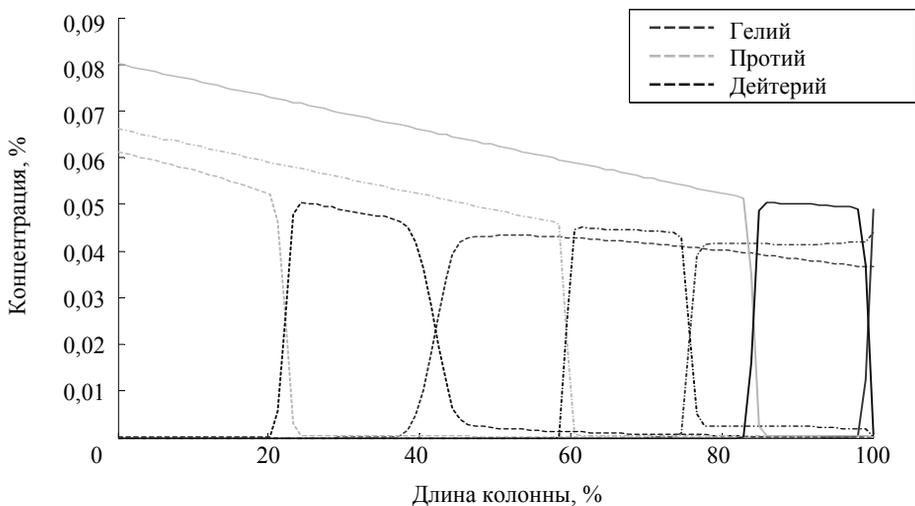


а

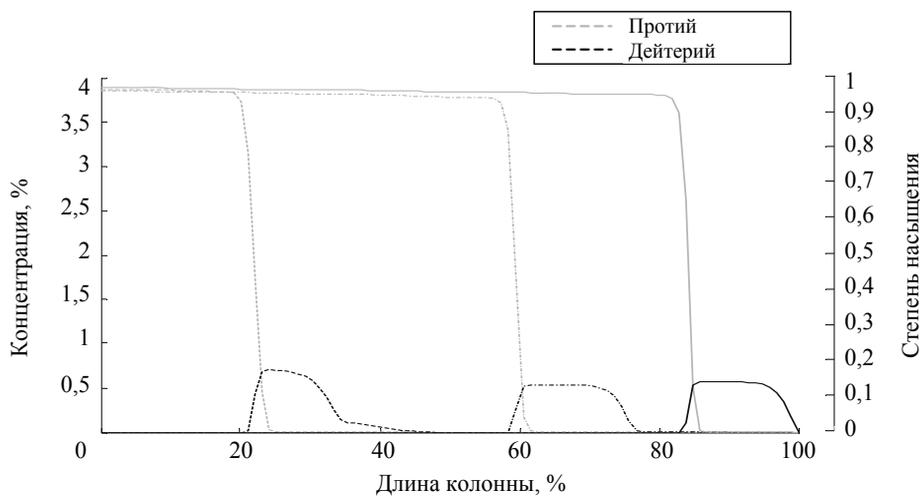


б

Рис. 2. Концентрационные профили протия, дейтерия и гелия вдоль колонны в начальный момент заполнения колонны (пунктирная линия), в момент времени, соответствующий наполовину заполненной колонне, (штрихпунктирная линия) и в момент окончания заполнения колонны (сплошная линия): а – в газовой фазе, б – в твердой фазе



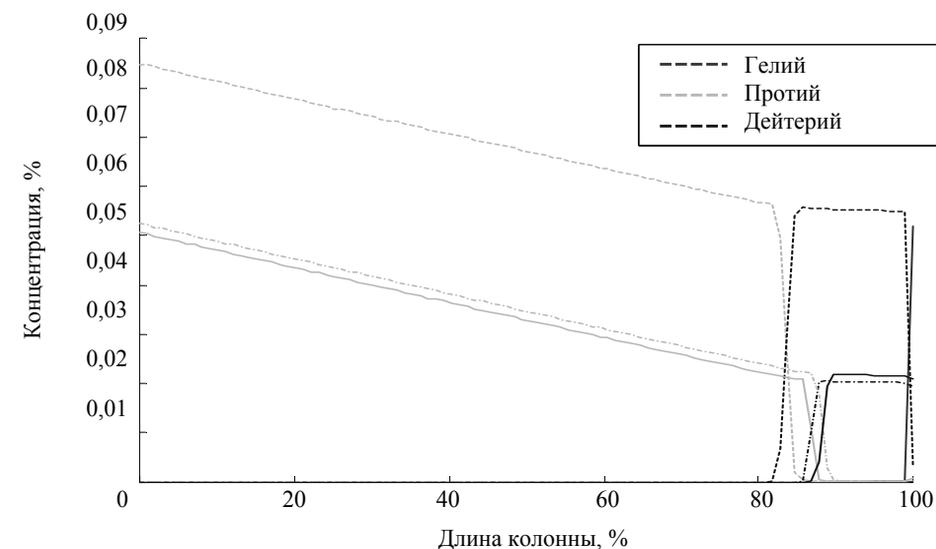
а



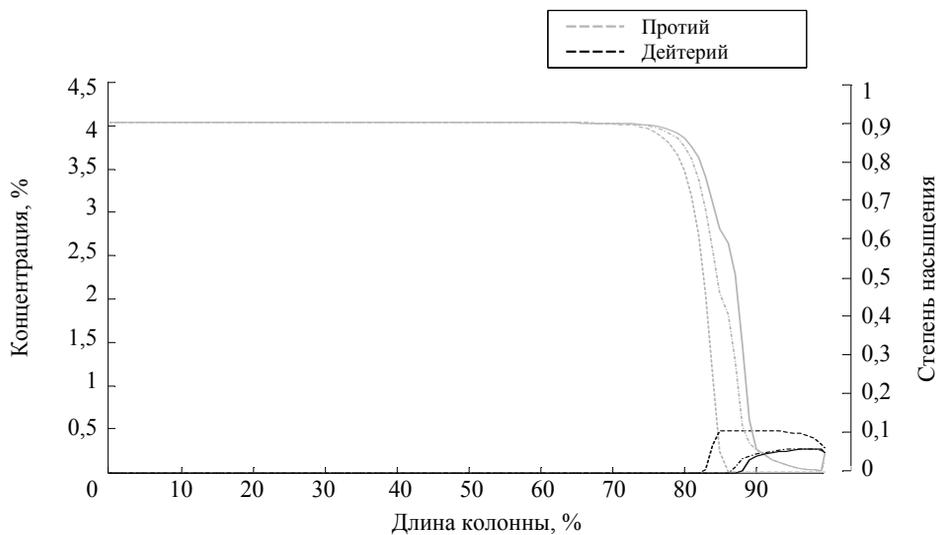
б

Рис. 3. Концентрационные профили протия, дейтерия и гелия вдоль колонны в начальный момент заполнения первого газосборника (пунктирная линия), в момент времени, соответствующий наполовину заполненного газосборника, (штрихпунктирная линия) и в момент окончания заполнения первого газосборника (сплошная линия): а – в газовой фазе, б – в твердой фазе

На рис. 4 а изображены концентрационные профили вдоль колонны для протия, дейтерия и гелия в газовой фазе и в твердой фазе при заполнении второго газосборника. К началу заполнения второго газосборника большая часть дейтерия концентрируется на выходе разделительной колонны. Благодаря незначительному размыванию концентрационного профиля и значительной, по сравнению с протием, скорости десорбции, можно собрать дейтерий с высокими степенью разделения и степенью извлечения.



а



б

Рис. 4. Концентрационные профили протия, дейтерия и гелия вдоль колонны в начальный момент заполнения второго газосборника (пунктирная линия), в момент времени, соответствующий наполовину заполненного газосборника, (штрихпунктирная линия) и в момент окончания заполнения второго газосборника (сплошная линия): а – в газовой фазе, б – в твердой фазе

Результаты, полученные с использованием математического моделирования, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Результаты расчетов объемов дейтерия и протия в соответствующих газосборниках, полученных с помощью модели и эксперимента, приведены на рис. 5.

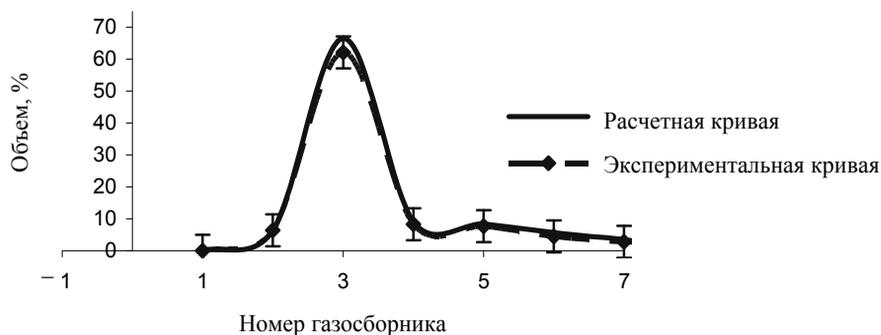


Рис. 5. Распределения объемов дейтерия по соответствующим газосборникам, полученные из расчетов диффузионно-массообменной модели (сплошная линия) и экспериментальных данных (штриховая линия)

Заключение

В работе представлены результаты математического моделирования процесса разделения изотопов водорода в системе газ-твердое тело. В результате обработки экспериментальных данных были определены предэкспоненциальные множители, используемые в уравнениях, описывающих процессы сорбции и десорбции, смоделированы концентрационные профили и профили степеней насыщения в различные моменты времени, получены распределения компонентов газовой смеси по газосборникам хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

Список литературы

1. Lässer R., Jones G., Hemmerich J. L., Stagg R., Yorkshades J. The Preparative Gas Chromatographic System for the JET Active Gas Handling System—Inactive Commissioning. *Fusion Technology*, 28. 1995. P. 681–686.
2. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. – М.: Высш. шк., 1987.
3. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. – М.: Наука, 1976.
4. Smith, K. C., Zheng Y., Fisher T. S., Mudawar I., Pourpoint T. L. Simulation of High-Pressure Metal Hydride Systems, 19th National & 8th ISHMT-ASME Heat and Mass Transfer Conference, January 3–5, 2008. – JNTU Hyderabad, India, Paper No: US-53, 2008.
5. Водород в металлах 2. Прикладные аспекты. – М.: Мир, 1981.
6. Самарский А. А., Попов Ю. П. Разностные схемы газовой динамики. – М.: Наука, 1975.

7. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. – М.: Наука, 1987.
8. Самарский А. А. Теория разностных схем. – М.: Наука, 1983.
9. Самарский А. А., Михайлов А. П. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры. – М.: Физматлит, 2005.
10. Ракитский Ю. В., Устинов С. М., Чернолуцкий И. Г. Численные методы жестких систем. – М.: Наука, 1979.
11. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984.
12. Антонова М. М. Свойства гидридов металлов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1975.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ ГАЗ-ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Попов В. В.

РФЯЦ – Всероссийский НИИ Экспериментальной Физики
arkad@triton.vniief.ru

Широкое использование изотопов водорода в науке и технике в настоящее время и перспективы создания водородной и термоядерной энергетики делают актуальной задачу совершенствования существующих и создания новых способов эффективного разделения изотопов водорода. В настоящее время широко используемым методом разделения изотопов водорода в промышленных масштабах является метод низкотемпературной ректификации. При этом активно разрабатываются другие методы разделения изотопов водорода, в частности, перспективными считаются методы разделения изотопов водорода в системе газ-твердое тело. Использование математического моделирования позволяет лучше понять происходящие физико-химические процессы и определить их параметры.

Моделируемый объект

В качестве моделируемого объекта будем рассматривать установку для разделения изотопов водорода методом замещающей газовой хроматографии [1].

Основу установки составляет разделительная колонна, заполненная палладиевым сорбентом. Для математического моделирования интерес представляет только этап разделения изотопов. На этом этапе в разделительную колонну, предварительно заполненную гелием, подается смесь изотопов. После заполнения колонны разделяемой смесью на вход колонны подается чистый протий и начинается сбор газовых компонент в последовательно подключаемые газосборники. После эксперимента анализируется газовый состав смеси, собранной в газосборники.

Существующие классические теории и математические модели процессов

Примерно с середины 20 века в публикациях появляются работы различных авторов по экспериментальному разделению изотопов водорода методом замещающей газовой хроматографии в системе газ-твердое тело. Следующим этапом является появление и становление различных теорий, количественно и качественно описывающих протекающие процессы. К настоящему времени в литературе, в частности [2, 3], описываются следующие теории газовой хроматографии.

– Теория равновесной газовой хроматографии. Данная теория базируется на допущении мгновенности процесса адсорбции–десорбции в хроматографической колонне. Основная задача этой теории – установить зависимость между скоростью передвижения компонента по слою сорбента и его сорбируемостью.

– Теории неравновесной газовой хроматографии: теория теоретических тарелок; диффузионно-массообменная. Отличием теорий неравновесной газовой хроматографии от теории равновесной газовой хроматографии является учет процессов массообмена в разделительной колонне.

В диффузионно-массообменной теории для получения распределения концентрации в разделительной колонне используется уравнение диффузии при наличии сорбирующей среды:

$$\frac{D_{\text{эфф}}}{\Gamma_a} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (1)$$

где $D_{\text{эфф}}$ – коэффициент эффективной диффузии в газе, $\text{см}^2/\text{с}$; Γ_a – коэффициент Генри, рассчитанный на единицу объема сорбента; c – концентрация газа, $\text{моль}/\text{см}^3$.

Аналитическое решение данного уравнения описывает распределение концентрации в слое сорбента в колонне:

$$c = c_{\text{max}} e^{-a(\Delta x_1/2)^2/4D_{\text{эфф}}L}. \quad (2)$$

Аналогичное уравнение получено и в теории теоретических тарелок. Анализ и сравнение уравнений для концентрации полученных в различных теориях позволяет выявить ряд закономерностей и написать некоторые выражения, в частности для высоты эквивалентной теоретической тарелки (уравнение Ван–Деемтера). Использование геометрических характеристик хроматограмм позволяет оценить параметры, входящие в уравнения. Теория теоретических тарелок Мартина и диффузионно-массообменная теория Ван–Деемтера приближенно учитывают влияние различных факторов на размывание хроматографических полос с помощью полуэмпирических и эмпирических коэффициентов.

Уравнения (1), (2) и аналогичные могут рассматриваться как простейшие математические модели процессов, происходящих в разделительных колоннах при разделении изотопов водорода методом замещающей газовой хроматографии. В настоящее время ввиду развития компьютерной техники и вычислительных методов математики появилась возможность более полно моделировать физико-химические процессы, происходящие в разделительной колонне.

Вариант диффузионно-массообменной модели

Для более полного описания физико-химических процессов, протекающих в разделительной колонне, воспользуемся подходом диффузионно-массообменной теории Ван–Деемтера.

При построении варианта диффузионно-массообменной модели будем учитывать:

- диффузию многокомпонентной газовой смеси в порах сорбента в разделительной колонне;
- процессы сорбции изотопов водорода на сорбенте и десорбции из сорбента.

При этом указанные физико-химические процессы должны моделировать реакцию изотопного обмена в сорбенте.

Для упрощения будем строить одномерную модель, где ось симметрии расположена вдоль разделительной колонны. Другим упрощением является отказ от моделирования всех элементов газовой схемы. В модели их наличие и работа заменяется граничными условиями, которые описывают условия на входе и выходе разделительной колонны.

Диффузия газа в порах сорбента имеет сложный характер, включающий в себя молекулярную диффузию, обусловленную тепловым движением молекул, вихревую диффузию, вызываемую переменностью локальных продольных скоростей, а также диффузию (бародиффузию), обусловленную градиентом давления внутри колонны. Вместо рассмотрения всех этих процессов с соответствующими коэффициентами диффузии будем рассматривать результирующий процесс диффузии газа в порах, происходящий преимущественно за счет бародиффузии. Этот результирующий процесс диффузии газа в порах будет описываться некоторым коэффициентом эффективной диффузии.

Для описания диффузии многокомпонентной газовой смеси в порах сорбента будем использовать следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \eta \frac{\partial c_{(D)}(x, t)}{\partial t} &= D_{(D)\text{эфф}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{c_{(D)}(x, t)}{c_{\text{сумм}}(x, t)} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \right) - H_{(D)}(x, t), \\ \eta \frac{\partial c_{(H)}(x, t)}{\partial t} &= D_{(H)\text{эфф}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{c_{(H)}(x, t)}{c_{\text{сумм}}(x, t)} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \right) - H_{(H)}(x, t), \\ \eta \frac{\partial c_{(He)}(x, t)}{\partial t} &= D_{(He)\text{эфф}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{c_{(He)}(x, t)}{c_{\text{сумм}}(x, t)} \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \right), \end{aligned} \quad (3)$$

где $D_{(D)\text{эфф}}$, $D_{(H)\text{эфф}}$, $D_{(He)\text{эфф}}$ – коэффициенты эффективной диффузии дейтерия, протия и гелия, см²/с; $c_{(D)}(x, t)$, $c_{(H)}(x, t)$, $c_{(He)}(x, t)$ – концентрации дейтерия, протия и гелия в газовой фазе, моль/см³; $c_{\text{сумм}}(x, t) = c_{(D)}(x, t) + c_{(H)}(x, t) + c_{(He)}(x, t)$ – общая концентрация всех компонентов газовой смеси, моль/см³; η – пористость – отношение свободного объема колонны к полному объему; $H_{(D)}(x, t)$, $H_{(H)}(x, t)$ – величины, описывающие поглощение из газовой фазы в твердую (выделение из твердой фазы в газообразную) дейтерия и протия за счет процессов сорбции и десорбции, моль/(см³ · с).

Пористость в левой части этих уравнений перед производной по времени появляется ввиду того, что концентрация изменяется только в объеме пор. В правой части этих уравнений множители вида $c_{(D)}(x, t)/c_{\text{сумм}}(x, t)$ вычлняют ту часть общего потока, который соответствует данному компоненту. В модели мы пренебрегаем рассмотрением смешанных молекул, состоящих из атомов дейтерия и протия, считая, что соответствующие объемы дейтерия и протия переносятся независимо. Величины $H_{(D)}(x, t)$, $H_{(H)}(x, t)$ в правой части могут быть представлены в виде:

$$H_{(D)}(x, t) = \frac{\partial F_{(D)}(x, t)}{\partial t} \frac{\omega_{(D)\max}}{\mu_{(D)}} (1 - \eta) \rho_{\text{сорб}} \delta, \quad (4)$$

$$H_{(H)}(x, t) = \frac{\partial F_{(H)}(x, t)}{\partial t} \frac{\omega_{(H)\max}}{\mu_{(H)}} (1 - \eta) \rho_{\text{сорб}} \delta.$$

где $\omega_{(H)\max}$, $\omega_{(D)\max}$ – максимальная массовая доля протия и дейтерия в гидриде; $\mu_{(H)}$, $\mu_{(D)}$ – молярные массы протия и дейтерия, г/моль; $\rho_{\text{сорб}}$ – плотность палладиевого сорбента, г/см³; δ – содержание палладия в сорбенте, доли; $F_{(D)}(x, t)$, $F_{(H)}(x, t)$ – степень насыщения дейтерия и протия. Изменения степеней насыщения сорбента в выражениях (4) могут быть выражены следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{(D)}(x, t)}{\partial t} = & (1 - F_{(D)}(x, t) - F_{(H)}(x, t)) B_{\text{сорб}(D)} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{сорб}(D)}}{RT}\right) \ln\left(\frac{P_{(D)}(x, t)}{P_{\text{равн}(D)}}\right) - \\ & - F_{(D)}^2(x, t) B_{\text{десорб}(D)} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{десорб}(D)}}{RT}\right) \left(\frac{P_{(D)}(x, t)}{P_{\text{равн}(D)}}\right)^{-1}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{(H)}(x, t)}{\partial t} = & (1 - F_{(D)}(x, t) - F_{(H)}(x, t)) B_{\text{сорб}(H)} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{сорб}(H)}}{RT}\right) \ln\left(\frac{P_{(H)}(x, t)}{P_{\text{равн}(H)}}\right) - \\ & - F_{(H)}^2(x, t) B_{\text{десорб}(H)} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{десорб}(H)}}{RT}\right) \left(\frac{P_{(H)}(x, t)}{P_{\text{равн}(H)}}\right)^{-1}, \end{aligned}$$

где $B_{\text{сорб}(D)}$, $B_{\text{сорб}(H)}$ – предэкспоненциальные множители для сорбции, с⁻¹; $E_{a, \text{сорб}(D)}$, $E_{a, \text{сорб}(H)}$ – энергии активации сорбции для дейтерия и протия, Дж/моль; $P_{(D)}(x, t)$, $P_{(H)}(x, t)$, $P_{\text{равн}(D)}$, $P_{\text{равн}(H)}$ – парциальные и равновесные давления для D_2 , H_2 , бар; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – температура разделительной колонны, К; $B_{\text{десорб}(D)}$, $B_{\text{десорб}(H)}$ – предэкспоненциальные множители для десорбции, с⁻¹; $E_{a, \text{десорб}(D)}$, $E_{a, \text{десорб}(H)}$ – энергии активации десорбции для D_2 , H_2 , Дж/моль.

В каждом уравнении (5) первый член в правой части отвечает за процесс сорбции, а второй и третий за процесс десорбции. Аналогичные уравнения достаточно распространены, например [4].

Рассмотрим более детально первый член в правой части уравнения для дейтерия (5), отвечающий за сорбцию. Предэкспоненциальный множитель и экспонента определяют скорость поглощения газа на сорбенте, первый сомножитель позволяет учесть существующую степень насыщения сорбента, а последний сомножитель задает зависимость скорости от отношения давления над палладием к равновесному давлению для гидрида с участием соответствующего изотопа.

Теперь рассмотрим детально второй член в правой части уравнения для дейтерия (5), отвечающий за десорбцию. Предэкспоненциальный множитель и экспонента определяют скорость выделения газа из сорбента, первый сомножитель позволяет учесть существующую степень насыщения сорбента различными изотопами. Считается, что при небольших давлениях десорбционный поток пропорционален квадрату концентрации водорода в сорбенте, что соответствует процессу ассоциации атомов водорода в молекулы на поверхности сорбента. Поскольку концентрацию изотопов в сорбенте можно выразить через степени насыщения, то присутствует квадрат степени насыщения. Считается, что смешанные молекулы, состоящие из атомов дейтерия и протия, при десорбции почти не образуются [5]. Последний сомножитель задает зависимость скорости от отношения давления над палладием к равновесному давлению для гидрида. Отметим, что в общем случае последний сомножитель может быть некоторой функцией от отношения давлений, в нашем случае выбор был сделан эмпирически из соображения учесть то, что если давление над гидридом ниже равновесного, то он начинает распадаться и скорость распада тем выше, чем, ниже давление над гидридом. Последующая обработка экспериментальных данных подтвердила такой эмпирический выбор. Также следует отметить, что в общем случае при одинаковом содержании газа в сорбенте равновесные давления в процессах гидрирования и дегидрирования не совпадают. Ввиду того, что равновесные давления для гидрида палладия при рабочих температурах установки 20–50 °С крайне малы, равенство этих давлений в модели несущественно влияет на точность, поскольку используется отношение достаточно высокого парциального давления к равновесному.

Равновесное давление протия определим из уравнения Вант–Гоффа:

$$\ln(P_{\text{равн}(H)}) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R},$$

где ΔH – молярная энтальпия для протия, равная 41,03 кДж/моль [6]; ΔS – молярная энтропия для протия, равная 97,55 Дж/моль [6].

Равновесное давление для дейтерия можно определить из экспериментальных данных или, зная равновесное давление для протия и коэффициент разделения α для данной температуры, из выражения [6]

$$\alpha = \sqrt{P_{\text{равн}(D)}/P_{\text{равн}(H)}}.$$

Данные по коэффициенту разделения изотопов водорода на палладию, измеренные в области β -фазы, можно найти в [6]. Для температуры 20–50 °C значение коэффициента разделения изотопов равно $\alpha \approx 2,35$.

В условиях работы установки (давление газовой смеси до 3–5 бар, температура 20–50 °C) можно считать газы идеальными, тогда связь концентрации и давления в используемых единицах, можно выразить:

$$P_{(D)}(x, t) = 10c_{(D)}(x, t)RT, \quad P_{(H)}(x, t) = 10c_{(H)}(x, t)RT.$$

Таким образом, основу модели процесса разделения изотопов газохроматографическим методом, основанной на диффузионно-массообменной теории (далее диффузионно-массообменная модель), составляют уравнения (3)–(5) в области $x \in (0, L)$, $t \in (0, t^{\max}]$. (t^{\max} – время окончания эксперимента или этапа эксперимента).

Систему уравнений необходимо дополнить начальными и граничными условиями:

$$\eta \left. \frac{\partial c_{(D)}(x, t)}{\partial t} \right|_{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{a_{(D)ВХ}}{\eta S V_A} - \frac{c_{(D)}(0, t)}{c_{\text{сумм}}(0, t)} D_{(D)\text{эфф}} \left. \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} \right),$$

$$\eta \left. \frac{\partial c_{(H)}(x, t)}{\partial t} \right|_{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{a_{(H)ВХ}}{\eta S V_A} - \frac{c_{(H)}(0, t)}{c_{\text{сумм}}(0, t)} D_{(H)\text{эфф}} \left. \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} \right), \quad (6)$$

$$\eta \left. \frac{\partial c_{(He)}(x, t)}{\partial t} \right|_{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{a_{(He)ВХ}}{\eta S V_A} - \frac{c_{(He)}(0, t)}{c_{\text{сумм}}(0, t)} D_{(He)\text{эфф}} \left. \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} \right);$$

$$c_{(D)}(x, 0) = c_{(D)}^{\text{нач}}(x), \quad c_{(H)}(x, 0) = c_{(H)}^{\text{нач}}(x), \quad c_{(He)}(x, 0) = c_{(He)}^{\text{нач}}(x), \quad (7)$$

$$F_{(D)}(x, 0) = F_{(D)}^{\text{нач}}(x), \quad F_{(H)}(x, 0) = F_{(H)}^{\text{нач}}(x);$$

$$V_{\Gamma} c_{(D)}(L, t) = V_{\Gamma} c_{(D)}^{\text{нач}}(L) + S \eta \int_0^t \frac{c_{(D)}(L, \tau)}{c_{\text{сумм}}(L, \tau)} D_{(D)\text{эфф}} \left. \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L} d\tau,$$

$$V_{\Gamma} c_{(H)}(L, t) = V_{\Gamma} c_{(H)}^{\text{нач}}(L) + S \eta \int_0^t \frac{c_{(H)}(L, \tau)}{c_{\text{сумм}}(L, \tau)} D_{(H)\text{эфф}} \left. \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L} d\tau, \quad (8)$$

$$V_{\Gamma} c_{(He)}(L, t) = V_{\Gamma} c_{(He)}^{\text{нач}}(L) + S \eta \int_0^t \frac{c_{(He)}(L, \tau)}{c_{\text{сумм}}(L, \tau)} D_{(He)\text{эфф}} \left. \frac{\partial c_{\text{сумм}}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L} d\tau,$$

где $c_{(D)}^{\text{нач}}(x)$, $c_{(H)}^{\text{нач}}(x)$, $c_{(He)}^{\text{нач}}(x)$ – начальные распределения молярной концентрации изотопов водорода и гелия в колонне, моль/см³; $F_{(D)}^{\text{нач}}(x)$, $F_{(H)}^{\text{нач}}(x)$ – начальные степени насыщения гидрида изотопами водорода; V_{Γ} – объем газосборника с коммуникациями, см³.

Уравнения (6) описывают граничные условия на входе разделительной колонны и написаны по типу диффузионных уравнений, с той лишь разницей, что в них учитываются потоки изотопов водорода и гелия из внешней емкости внутрь разделительной колонны. В этих уравнениях также может присутствовать член, отвечающий за сорбцию и десорбцию изотопов водорода на сорбенте.

Уравнения (7) являются начальными условиями, которые описывают начальные концентрации газов в колонне и начальные степени насыщения сорбента изотопами водорода.

Уравнения (8) описывают в интегральном виде накопление газов в присоединенном газосборнике и связь с концентрациями на выходе колонны. Здесь использовано допущение о незначительности газовых коммуникаций, ведущих от разделительной колонны к газосборнику, а также допущение о мгновенности перемешивания газов в газосборнике. В действительности газовые коммуникации имеют некоторую длину и малый диаметр, поэтому многокомпонентная смесь газов течет до газосборника слабо, перемешиваясь. Более адекватно было бы моделировать течение многокомпонентной газовой смеси по газовым коммуникациям до газосборника, используя для этого некоторую газодинамическую модель течения вязкого сжимаемого газа [7, 8]. В частности, учитывая длину и малый диаметр газовых коммуникаций, можно использовать односкоростную газодинамическую модель [8].

Численная реализация диффузионно-массообменной модели

Для решения системы уравнений (3)–(5) с граничными и начальными условиями (6)–(8) необходимо перейти к дискретной модели. Построим неявную разностную схему [9, 10]. Для начала произведем дискретизацию расчетной области. Разобьем длину колонны на N частей, а все время процесса на M частей (рис. 1). Таким образом, имеем некоторую сетку и далее будем искать значения искомым функций в узлах этой сетки, где $i = 1 \dots N$ индекс по пространству, а $j = 1 \dots M - 1$ индекс по времени. Для построения неявной разностной схемы воспользуемся четырехточечным шаблоном, который представлен на рис. 2. На $i + 1$ – шаге по длине и $j + 1$ – шаге по времени для функции $c(x, t)$ неизвестными будут величины c_i^{j+1} , c_{i+1}^{j+1} , c_{i+2}^{j+1} .

Производная по времени может быть аппроксимирована следующим образом: $\partial c / \partial t \approx c_{i+1}^{j+1} - c_{i+1}^j / \Delta t$, а производная по пространству:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \approx \frac{1}{\Delta x} \left[\frac{c_i^{j+1} - c_{i+1}^{j+1}}{\Delta x} - \frac{c_{i+1}^{j+1} - c_{i+2}^{j+1}}{\Delta x} \right] = \frac{c_i^{j+1} - 2c_{i+1}^{j+1} + c_{i+2}^{j+1}}{\Delta x^2},$$

где Δt – величина шага по времени, Δx – величина шага по длине колонны и $i = 1 \dots N-2, j = 1 \dots M-1$.

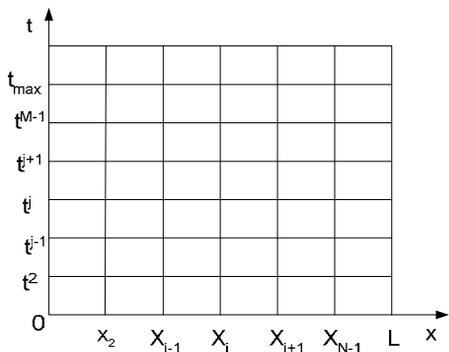


Рис. 1. Дискретизация расчетной области

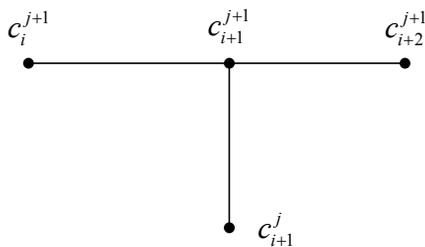


Рис. 2. Четырехточечный шаблон для разностной схемы

Выпишем дискретные аналоги для уравнений диффузии (3) на $j+1$ шаге по времени и $i+1$ шаге по длине колонны:

$$\begin{aligned} \eta \frac{c_{(D)i+1}^{j+1} - c_{(D)i+1}^j}{\Delta t} &= \frac{c_{(D)i}^j}{c_{(D)i}^j + c_{(H)i}^j + c_{(He)i}^j} D_{(D)} \frac{c_{(D)i}^{j+1} + c_{(H)i}^{j+1} + c_{(He)i}^{j+1} - c_{(D)i+1}^{j+1} - c_{(H)i+1}^{j+1} - c_{(He)i+1}^{j+1}}{\Delta x^2} - \\ &- \frac{c_{(D)i+1}^j}{c_{(D)i+1}^j + c_{(H)i+1}^j + c_{(He)i+1}^j} D_{(D)} \frac{c_{(D)i+1}^{j+1} + c_{(H)i+1}^{j+1} + c_{(He)i+1}^{j+1} - c_{(D)i+2}^{j+1} - c_{(H)i+2}^{j+1} - c_{(He)i+2}^{j+1}}{\Delta x^2} + H_{(D)i}^{j+1}; \\ \eta \frac{c_{(H)i+1}^{j+1} - c_{(H)i+1}^j}{\Delta t} &= \frac{c_{(H)i}^j}{c_{(D)i}^j + c_{(H)i}^j + c_{(He)i}^j} D_{(H)} \frac{c_{(D)i}^{j+1} + c_{(H)i}^{j+1} + c_{(He)i}^{j+1} - c_{(D)i+1}^{j+1} - c_{(H)i+1}^{j+1} - c_{(He)i+1}^{j+1}}{\Delta x^2} - \\ &- \frac{c_{(H)i+1}^j}{c_{(D)i+1}^j + c_{(H)i+1}^j + c_{(He)i+1}^j} D_{(H)} \frac{c_{(D)i+1}^{j+1} + c_{(H)i+1}^{j+1} + c_{(He)i+1}^{j+1} - c_{(D)i+2}^{j+1} - c_{(H)i+2}^{j+1} - c_{(He)i+2}^{j+1}}{\Delta x^2} + H_{(H)i}^{j+1}; \\ \eta \frac{c_{(He)i+1}^{j+1} - c_{(He)i+1}^j}{\Delta t} &= \frac{c_{(He)i}^j}{c_{(D)i}^j + c_{(H)i}^j + c_{(He)i}^j} D_{(He)} \frac{c_{(D)i}^{j+1} + c_{(H)i}^{j+1} + c_{(He)i}^{j+1} - c_{(D)i+1}^{j+1} - c_{(H)i+1}^{j+1} - c_{(He)i+1}^{j+1}}{\Delta x^2} - \\ &- \frac{c_{(He)i+1}^j}{c_{(D)i+1}^j + c_{(H)i+1}^j + c_{(He)i+1}^j} D_{(He)} \frac{c_{(D)i+1}^{j+1} + c_{(H)i+1}^{j+1} + c_{(He)i+1}^{j+1} - c_{(D)i+2}^{j+1} - c_{(H)i+2}^{j+1} - c_{(He)i+2}^{j+1}}{\Delta x^2}. \end{aligned} \quad (9)$$

Запишем дискретные аналоги для граничных условий (6), (8) для всех компонент газовой смеси:

$$\eta \frac{c_{(D)1}^{j+1} - c_{(D)1}^j}{\Delta t} = \frac{a_{(D)ex}}{\eta SV_A \Delta x} - \frac{c_{(D)1}^j}{c_{(D)1}^j + c_{(H)1}^j + c_{(He)1}^j} D_{(D)} \frac{c_{(D)1}^{j+1} + c_{(H)1}^{j+1} + c_{(He)1}^{j+1} - c_{(D)2}^{j+1} - c_{(H)2}^{j+1} - c_{(He)2}^{j+1}}{\Delta x^2};$$

$$\eta \frac{c_{(H)1}^{j+1} - c_{(H)1}^j}{\Delta t} = \frac{a_{(H)ex}}{\eta SV_A \Delta x} - \frac{c_{(H)1}^j}{c_{(D)1}^j + c_{(H)1}^j + c_{(He)1}^j} D_{(D)} \frac{c_{(D)1}^{j+1} + c_{(H)1}^{j+1} + c_{(He)1}^{j+1} - c_{(D)2}^{j+1} - c_{(H)2}^{j+1} - c_{(He)2}^{j+1}}{\Delta x^2};$$

$$\eta \frac{c_{(He)1}^{j+1} - c_{(He)1}^j}{\Delta t} = \frac{a_{(He)ex}}{\eta SV_A \Delta x} - \frac{c_{(He)1}^j}{c_{(D)1}^j + c_{(H)1}^j + c_{(He)1}^j} D_{(D)} \frac{c_{(D)1}^{j+1} + c_{(H)1}^{j+1} + c_{(He)1}^{j+1} - c_{(D)2}^{j+1} - c_{(H)2}^{j+1} - c_{(He)2}^{j+1}}{\Delta x^2};$$

$$V_{\Gamma} c_{(D)N}^{j+1} = V_{\Gamma} c_{(D)N}^0 + I_{(D)}^j + \frac{S\eta D_{(D)}\Delta t}{2\Delta x} \frac{c_{(D)N}^j}{c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j} \left(c_{(D)N-1}^{j+1} + c_{(H)N-1}^{j+1} + c_{(He)N-1}^{j+1} - c_{(D)N}^{j+1} - c_{(H)N}^{j+1} - c_{(He)N}^{j+1} - c_{(D)N-1}^j - c_{(H)N-1}^j - c_{(He)N-1}^j + c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j \right);$$

$$V_{\Gamma} c_{(H)N}^{j+1} = V_{\Gamma} c_{(H)N}^0 + I_{(H)}^j + \frac{S\eta D_{(H)}\Delta t}{2\Delta x} \frac{c_{(H)N}^j}{c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j} \left(c_{(D)N-1}^{j+1} + c_{(H)N-1}^{j+1} + c_{(He)N-1}^{j+1} - c_{(D)N}^{j+1} - c_{(H)N}^{j+1} - c_{(He)N}^{j+1} - c_{(D)N-1}^j - c_{(H)N-1}^j - c_{(He)N-1}^j + c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j \right);$$

$$V_{\Gamma} c_{(He)N}^{j+1} = V_{\Gamma} c_{(He)N}^0 + I_{(He)}^j + \frac{S\eta D_{(He)}\Delta t}{2\Delta x} \frac{c_{(He)N}^j}{c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j} \left(c_{(D)N-1}^{j+1} + c_{(H)N-1}^{j+1} + c_{(He)N-1}^{j+1} - c_{(D)N}^{j+1} - c_{(H)N}^{j+1} - c_{(He)N}^{j+1} - c_{(D)N-1}^j - c_{(H)N-1}^j - c_{(He)N-1}^j + c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j \right); \tag{10}$$

$$I_{(D)}^{j+1} = I_{(D)}^j + \frac{S\eta D_{(D)}\Delta t}{2\Delta x} \frac{c_{(D)N}^j}{c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j} \left(c_{(D)N-1}^{j+1} + c_{(H)N-1}^{j+1} + c_{(He)N-1}^{j+1} - c_{(D)N}^{j+1} - c_{(H)N}^{j+1} - c_{(He)N}^{j+1} - c_{(D)N-1}^j - c_{(H)N-1}^j - c_{(He)N-1}^j + c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j \right);$$

$$I_{(H)}^{j+1} = I_{(H)}^j + \frac{S\eta D_{(H)}\Delta t}{2\Delta x} \frac{c_{(H)N}^j}{c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j} \left(c_{(D)N-1}^{j+1} + c_{(H)N-1}^{j+1} + c_{(He)N-1}^{j+1} - c_{(D)N}^{j+1} - c_{(H)N}^{j+1} - c_{(He)N}^{j+1} - c_{(D)N-1}^j - c_{(H)N-1}^j - c_{(He)N-1}^j + c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j \right);$$

$$I_{(He)}^{j+1} = I_{(He)}^j + \frac{S\eta D_{(He)}\Delta t}{2\Delta x} \frac{c_{(He)N}^j}{c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j} \left(c_{(D)N-1}^{j+1} + c_{(H)N-1}^{j+1} + c_{(He)N-1}^{j+1} - c_{(D)N}^{j+1} - c_{(H)N}^{j+1} - c_{(He)N}^{j+1} - c_{(D)N-1}^j - c_{(H)N-1}^j - c_{(He)N-1}^j + c_{(D)N}^j + c_{(H)N}^j + c_{(He)N}^j \right);$$

$$I_{(H)}^1 = 0; \quad I_{(D)}^1 = 0; \quad I_{(He)}^1 = 0.$$

Интегралы в граничных условиях на выходе колонны вычисляются рекурсивно по методу трапеций [10].

Таким образом, уравнения вида (9), (10), выписанные для всех узлов на выбранном слое по времени, образуют систему из $3N$ уравнений с $3N$ неизвестными $c_{(D)i+1}^{j+1}$, $c_{(H)i+1}^{j+1}$, $c_{(He)i+1}^{j+1}$, $i=1\dots N-1$. В этих уравнениях, собрав все члены с неизвестными величинами $c_{(D)i+1}^{j+1}$, $c_{(H)i+1}^{j+1}$, $c_{(He)i+1}^{j+1}$, $i=1\dots N-1$ в левую часть и перенеся все известные величины в правую часть, можно получить систему линейных алгебраических уравнений. Решение этой системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) позволяет найти значения искоемых функций концентраций газов во всех узлах на текущем слое по времени. Отметим, что в уравнениях (9) и (10) множители вида $c_{(D)i}^j / (c_{(D)i}^j + c_{(H)i}^j + c_{(He)i}^j)$ используют концентрации на предыдущем слое, хотя правильнее было бы использовать искоемые концентрации на текущем слое, но в этом случае система уравнений для отыскания неизвестных $c_{(D)i+1}^{j+1}$, $c_{(H)i+1}^{j+1}$, $c_{(He)i+1}^{j+1}$, $i=1\dots N-1$ окажется нелинейной и ее решение будет затруднительно. Такая линейаризация допустима при небольших шагах по времени. Формально для таких систем можно использовать метод Ньютона [7]. Также отметим, что в полученной СЛАУ имеются пока неопределенные величины, описывающие массообмен с сорбентом. Для их определения составим систему уравнений, описывающую массообмен между газовой фазой и сорбентом.

Перепишем выражения (4), (5) и УРС в дискретной форме на $i+1$ шаге по длине колонны и $j+1$ шаге по времени:

$$H_{(D)i+1}^{j+1} = \frac{(F_{(D)i+1}^{j+1} - F_{(D)i+1}^j) \omega_{\max}}{\Delta t \mu} (1-\eta) \rho_{Pd} \delta,$$

$$H_{(H)i+1}^{j+1} = \frac{(F_{(H)i+1}^{j+1} - F_{(H)i+1}^j) \omega_{\max}}{\Delta t \mu} (1-\eta) \rho_{Pd} \delta,$$

$$\begin{aligned} \frac{(F_{(H)i+1}^{j+1} - F_{(H)i+1}^j)}{\Delta t} &= (1 - F_{(D)i+1}^j - F_{(H)i+1}^j) B_{\text{сорб}(H)} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{сорб}(H)}}{RT}\right) \ln\left(\frac{P_{(H)i+1}^j}{P_{\text{равн}(H)}}\right) - \\ &- F_{(H)i+1}^j (F_{(D)i+1}^j + F_{(H)i+1}^j) B_{\text{десорб}(H)} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{десорб}(H)}}{RT}\right) \left(\frac{P_{(H)i+1}^j}{P_{\text{равн}(H)}}\right)^{-1}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{(F_{(D)i+1}^{j+1} - F_{(D)i+1}^j)}{\Delta t} &= (1 - F_{(D)i+1}^j - F_{(H)i+1}^j) B_{\text{сорб}(D)} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{сорб}(D)}}{RT}\right) \ln\left(\frac{P_{(D)i+1}^j}{P_{\text{равн}(D)}}\right) - \\ &- F_{(D)i+1}^j (F_{(D)i+1}^j + F_{(H)i+1}^j) B_{\text{десорб}(D)} \exp\left(-\frac{E_{a, \text{десорб}(D)}}{RT}\right) \left(\frac{P_{(D)i+1}^j}{P_{\text{равн}(D)}}\right)^{-1}, \end{aligned}$$

$$P_{(D)i+1}^j = 10c_{(D)i}^j RT, \quad P_{(H)i+1}^j = 10c_{(H)i}^j RT.$$

Система исходных уравнений (5) является жесткой системой (малое изменение аргументов в правой части может давать большое значение для производной в левой части), поэтому для решения дискретного аналога в виде системы уравнений (11) требуется использовать специальные методы. Решение этой системы реализуем методом, приведенным в [11].

Суть метода заключается в следующем: имеется система уравнений вида (здесь рассматриваются векторные величины)

$$\frac{dq}{dt} = U(t)q + g(t), \quad (12)$$

с начальными условиями $q(t_0) = q_0$. Для дискретного аналога системы справедливо: $U_n = \text{const}$ для $t_n \leq t \leq t_n + \Delta t$, $\|U(t) - U_n\| \leq \varepsilon_n$ (n – текущий шаг по t); $g(t)$ хорошо аппроксимируется степенным полиномом на участке $[t_n, t_n + \Delta t]$

$$g(t_n + \tau) = \sum_{i=0}^v M_i(t_n, \Delta t) \frac{\tau^i}{i!} + r_v(g(t_n), \tau, \Delta t).$$

Тогда решение системы уравнений (12) можно искать из следующего матричного уравнения:

$$(E - \alpha U_n \Delta t)^2 q_{n+1} = (E - (2\alpha - 1)\Delta t U_n) q_n + \Delta t (E - \alpha^2 U_n \Delta t) M_n(t_n, \Delta t),$$

где E – единичная матрица, а $\alpha \sim 1/3$ и определяется из условия:

$$\max_{t \in [0, \infty]} \left| \exp\{-t\} - \frac{1 + (2\alpha - 1)t}{1 + 2\alpha t + \alpha^2 t^2} \right| \rightarrow \min_{\alpha}.$$

Приведение системы уравнений (11) к виду (12) тривиально. В итоге имеем систему вида ($j = 1 \dots M$):

$$\frac{F^{j+1} - F^j}{\Delta t} = U^j (F^j) F^j + G^{j+1}.$$

Алгоритм вычислений модели, состоящей из уравнений (9)–(11), сводится к расчету в цикле по временным слоям следующих величин на каждом шаге:

- парциальных давлений (11);
- степеней насыщения (11);
- величин сорбции (11);
- концентраций изотопов и гелия в газовой фазе с использованием СЛАУ из уравнений вида (9), (10).

Отметим, что исследование построенной разностной схемы на сходимость, устойчивость, порядок аппроксимации сложен, в частности из-за нелинейности, возникающей ввиду использования множителей вида $c_{(D)}(x,t)/c_{\text{сумм}}(x,t)$ в уравнениях диффузии (9), поэтому в данной лекции не приводится. Достоверность полученного решения при расчетах контролировалась посредством сохранения массы вещества в системе, сходимости к некоторому устойчивому решению при уменьшении величины шагов по времени и пространству и соответствия физическому смыслу.

Некоторые результаты расчетов

Диффузионно-массообменная модель реализована в среде Delphi 7.0. Программа позволяет рассчитать концентрационные профили компонентов газовой смеси вдоль разделительной колонны по времени, профили степеней насыщения сорбента изотопами водорода вдоль разделительной колонны по времени, а также значения по времени потоков каждого газа на выходе из разделительной колонны.

При расчете варьировались некоторые коэффициенты модели с целью получения совпадения расчетных данных и экспериментальных данных по объемам газов в газосборниках. При удовлетворительном совпадении результатов можно считать, что модель и использованные параметры качественно и количественно описывают процессы в разделительной колонне. Концентрационные профили и профили степеней насыщения в различные моменты времени позволяют глубже понять происходящие процессы и в дальнейшем оптимизировать режимы работы экспериментального стенда.

Значения коэффициентов эффективной диффузии были определены оценочно из экспериментальных данных. Предэкспоненциальные множители, входящие в уравнения (5), были подобраны в процессе вычислений при сравнении результатов с экспериментальными данными. Остальные величины были найдены в литературе [6, 12, 13].

На рис. 3 для одного из экспериментов изображены распределения дейтерия (в процентах от общего объема) по соответствующим газосборникам, полученные в расчетах по диффузионно-массообменной модели и из эксперимента. Распределение, полученное с помощью модели (сплошная линия), хорошо согласуется с экспериментальными данными. Совпадение результатов наблюдается не только при выходе основного пика (газосборники № 1–3), но и при выходе остатка целевого изотопа в газосборники № 4–7. На рис. 4. те же данные приведены в интегральном виде, как количества соответствующих газов вышедших из разделительной колонны к моментам окончания сбора в газосборники.

В работе использованы экспериментальные данные, полученные А. Н. Голубковым и А. В. Бучириным, а также результаты численных исследований, выполненных Ю. А. Микишой.

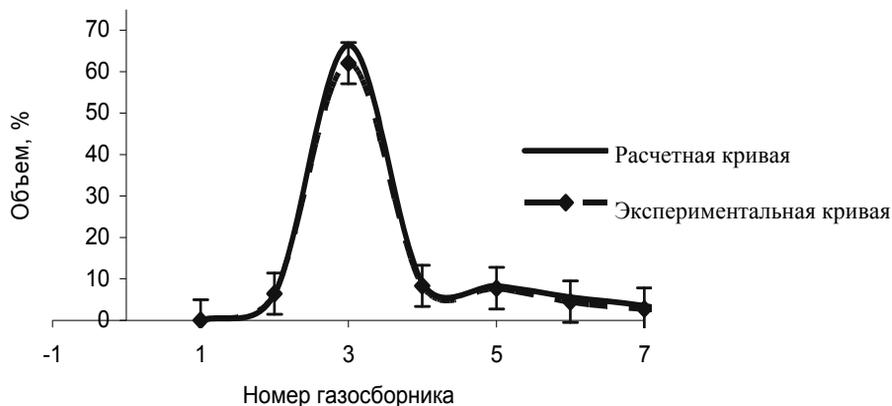


Рис. 3. Распределения дейтерия по газосборникам, полученные из расчетов (сплошная линия) и экспериментальных данных (штриховая линия)

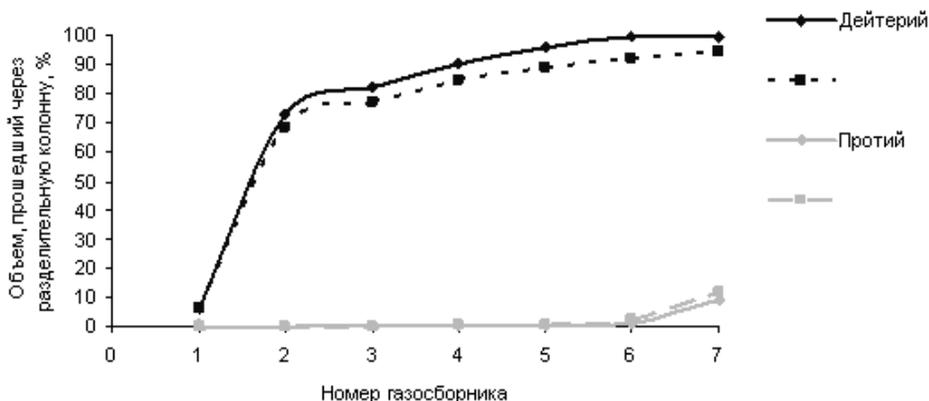


Рис. 4. Распределения газов, вышедших из разделительной колонны к моментам окончания сбора в газосборники, полученные в расчетах (сплошная линия) и экспериментально (штриховая линия)

Список литературы

1. Lässer R., Jones G., Hemmerich J. L., Stagg R., Yorkshades J. The Preparative Gas Chromatographic System for the JET Active Gas Handling System-Inactive Commissioning. *Fusion Technology*, 28. 1995. P. 681–686.
2. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. – М.: Высшая школа, 1987.
3. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. – М.: Наука, 1976.
4. Smith, K. C., Zheng Y., Fisher, T. S., Mudawar I., Pourpoint T. L., Simulation of High-Pressure Metal Hydride Systems, 19th National & 8th ISHMT-ASME Heat and Mass Transfer Conference, January 3–5, 2008. – JNTU Hyderabad, India, Paper No: US-53. 2008.

5. 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.
6. Водород в металлах / Ред. Г. Алефельд, И. Фелькль. – М.: Мир, 1981. Т. 2.
7. Самарский А. А., Попов Ю. П. Разностные схемы газовой динамики. – М.: Наука, 1975.
8. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. – М.: Наука, 1987.
9. Самарский А. А. Теория разностных схем. – М.: Наука, 1983.
10. Самарский А. А., Михайлов А. П. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры. – М.: Физматлит, 2005.
11. Ракитский Ю. В., Устинов С. М., Черноруцкий И. Г. Численные методы жестких систем. – М.: Наука, 1979.
12. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984.
13. Антонова М. М. Свойства гидридов металлов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1975.

СПИСОК УЧАСТНИКОВ ШКОЛЫ



Арчаков
Юрий
Иванович,
г. Санкт-Петербург,
Россия,
НПО "Ленкор",
технический директор,
archakov@peterlink.spb.ru



Беловодский
Лев
Федорович,
г. Саров, Россия,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
главный научный
сотрудник,
belovodsky@otd5.vniief.ru



Айрапетов
Алексей
Александрович,
г. Москва, Россия,
МИФИ,
аспирант,
lexhair@mail.ru



Бондаренко
Татьяна
Витальевна,
г. Воронеж, Россия,
ОАО КБХА,
начальник сектора,
cadb@comch.ru



Балуев
Виктор
Викторович,
г. Саров, Россия,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
начальник группы,
arkad@triton.vniief.ru



Вертей
Антон
Викторович,
г. Саров, Россия,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
инженер-
исследователь,
arkad@triton.vniief.ru



Баурин
Андрей
Юрьевич,
г. Саров, Россия,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
м.н.с.,
arkad@triton.vniief.ru



Голубков
Александр
Николаевич,
г. Саров, Россия,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
в.н.с.,
gan@triton.vniief.ru



Беграмбеков
Леон
Богданович,
г. Москва, Россия,
МИФИ,
профессор, д.ф.-м.н.,
lbb@plasma.mephi.ru



Гришечкин
Сергей
Кузьмич,
г. Саров, Россия
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
начальник
лаборатории,
grish@triton.vniief.ru



Денисов
Евгений
Александрович,
г. Санкт-Петербург,
Россия,
НИИФ СПбГУ,
с.н.с.,
denisov70@bk.ru



Илькаев
Радий
Иванович,
г. Саров, Россия,
академик РАН,
научный
руководитель,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
ilkaev@vniief.ru



Дмитренко
Алексей
Евгеньевич,
г. Харьков, Украина,
ННЦ ХФТИ,
м.н.с.,
dmitrenko@kipt.kharkov.ua



Канашенко
Сергей
Леонидович,
г. Москва, Россия,
ИФХЭ РАН,
н.с.,
serkanash@mtu-net.ru



Добротворский
Александр
Мстиславович,
г. Санкт-Петербург,
Россия,
НПО "Ленкор",
технический директор,
exert@DS7844.spb.edu



Компаниец
Татьяна
Николаевна
г. Санкт-Петербург,
Россия,
НИИФ СПбГУ,
профессор,
kompaniets@pobox.spbu.ru



Добротворский
Мстислав
Александрович,
г. Санкт-Петербург,
Россия,
НИИФ СПбГУ,
аспирант,
mstislavd@mail.ru



Кузьмин
Арсений
Александрович,
г. Москва, Россия,
аспирант,
МИФИ,
arskus@mail.ru



Иванова
Светлана
Владимировна,
г. Москва, Россия,
ФГУП ВНИИНМ,
с.н.с.,
SV_Ivanova@mail.ru



Лесневский
Леонид
Николаевич,
г. Москва, Россия,
Научный Офис GM
в России и СНГ,
профессор,
leonid.lesnevskiy@ru.gm.com



Лесюк
Елена
Анатолевна,
г. Электросталь, Россия,
ЭПИ (филиал) МИСиС,
доцент,
lesyuk@elsite.ru



Мишустина
Ирина
Юрьевна,
г. Саров, Россия,
РФЯЦ ВНИИЭФ,
специалист,
arkad@triton.vniief.ru



Магомедбеков
Эльдар
Парпачевич,
г. Москва, Россия,
РХТУ
им. Д. И. Менделеева,
директор ИМСЭН-ИФХ



Морозов
Александр
Николаевич,
г. Харьков, Украина,
ННЦ ХФТИ,
с.н.с.,
morozov@kipt.kharkov.ua



Максимкин
Игорь
Петрович,
г. Саров, Россия,
РФЯЦ ВНИИЭФ,
инженер-исследователь,
Mir-piter-2006@yandex.ru



Мурзинова
Мария
Александровна,
г. Уфа, Россия,
ИПСМ РАН,
в.н.с.,
mma@imsp.da.r



Малков
Игорь
Леонардович,
г. Саров, Россия,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
с.н.с.,
malk@triton.vniief.ru



Нецкина
Ольга
Владимировна,
г. Новосибирск,
Россия,
Институт катализа
СО РАН,
м.н.с.,
netskina@catalysis.ru



Микиша
Юлия
Анатолевна,
г. Саров, Россия,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
инженер-исследователь,
arkad@triton.vniief.ru



Пивень
Владимир
Алексеевич,
г. Краснодар,
Россия,
КВВАУЛ
(Военный институт),
зав. кафедрой,
pivenavia@yandex.ru



Пономарев
Леонид
Иванович,
г. Москва, Россия,
НО КИЦ МЮКАТЭКС
РНЦ "Курчатовский
институт",
директор, нач. лаб.,
Mucatex.leonid@g23.elcom.ru



Чепель
Владислав
Евгеньевич,
г. Санкт-Петербург,
Россия,
НИИФ СПбГУ,
аспирант,
chepelv@mail.ru



Попов
Владимир
Витальевич,
г. Саров, Россия,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
с.н.с.,
vladimirp@karelia.ru,
vladimirp76@mail.ru



Чернышев
Александр
Константинович,
г. Саров, Россия,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
зам. научн. руководителя,
chernyshev@vniief.ru



Селезнева
Людмила
Владимировна,
г. Москва, Россия,
НПЦ ИНТЕКО,
н.с.,
Selezneva_LV@bk.ru



Шевнин
Евгений
Вячеславович,
г. Саров, Россия,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
инженер,
arkad@triton.vniief.ru



Тихонов
Василий
Валерьевич,
г. Санкт-Петербург,
Россия,
Физфак СПбГУ,
студент,
vska@rambler.ru



Шестаков
Павел
Владимирович,
г. Санкт-Петербург,
Россия,
НИИФ СПбГУ,
студент,
Pavel.cannondale@gmail.com



Хазов
Июлий
Александрович,
г. Москва, Россия,
НПЦ "ИНТЕКО",
директор,
info@redstaratom.ru



Щербак
Юрий
Петрович,
г. Саров, Россия,
СарФТИ,
советник ректора
«МИФИ»



Юхимчук
Александр
Аркадьевич,
г. Санкт-Петербург,
Россия,
СПбГУ,
аспирант,
Dr_livse@mail.ru



Юхимчук
Аркадий
Аркадьевич,
г. Саров, Россия,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
начальник
научно-иссл. отдела,
arkad@triton.vniief.ru

**Взаимодействие изотопов водорода
с конструкционными материалами. IHISM-09 JUNIOR**

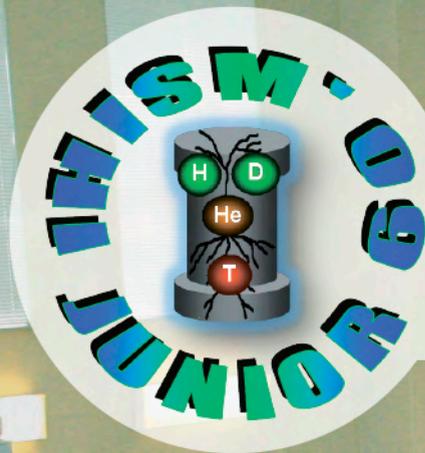
Сборник докладов Пятой Международной Школы
молодых ученых и специалистов

Компьютерная подготовка оригинала-макета *С. В. Макеева*

Подписано в печать 15.06.2010. Формат 70×108/16.
Усл. печ. л. 19,8. Уч.-изд. л. 13,3. Тираж 120 экз.
Зак. тип. 669-2010

Отпечатано в ИПК ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ"





САРОВ - 2009



26 ЧЛОВЕК
— ПЕРЫЙ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКОГО ТРУДА

14122 ЧЕЛОВЕКА
НАГРАЖДЕНЫ Орденами
и МЕДАЛЯМИ СССР

112 ЧЛОВЕК
— ЛУЧШИЕ
НАУЧНИКИ СТРАНЫ

ВНИИЭФ
НАГРАЖДЕН Орденом СЕРПЕНТА И
МЕДАЛЕМ РЕВОЛЮЦИИ

