

Сборник докладов Четвертой Международной конференции и Шестой Международной Школы молодых ученых и специалистов IHISM'10 Воронеж, 05–10 июля 2010 г.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ (IHISM'10)



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

Сборник докладов Четвертой Международной конференции и Шестой Международной Школы молодых ученых и специалистов. IHISM'10

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM'10



г. Воронеж, 05–10 июля 2010 г.

Под редакцией доктора технических наук А. А. Юхимчука

Саров 2011

ББК 24.121 В-40 УДК 564.11

Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'10. Сборник докладов Четвертой Международной конференции и Шестой Международной Школы молодых ученых и специалистов. IHISM'10. Под ред. д.т.н. А. А. Юхимчука – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2011.

ISBN 978-5-9515-0107-3

Сборник содержит доклады, представленные на Четвертую Международную конференцию и Шестую Международную Школу молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'10».

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

ISBN 978-5-9515-0107-3

© ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2011

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM'10

05 – 10 июля 2010 г., г. Воронеж

Организаторы и спонсоры семинара:

Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом» ФГУП «Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики» (ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ») ОАО «Конструкторское бюро Химавтоматики» (КБХА) Воронежский государственный университет (ВГУ) Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ (НИЯУ МИФИ) Нововоронежская АЭС (НВ АЭС) Международный Научно-Технический Центр (МНТЦ)

Международный научно-организационный комитет:

Сопредседатели:

Р. И. Илькаев – академик РАН, научный руководитель РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия
 М. Н. Стриханов – профессор, ректор НИЯУ МИФИ, Москва, Россия

Зам. председателей:

А. Юхимчук – доктор техн. наук, начальник научно-исследовательского отдела РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия
Б. А. Калин – профессор, НИЯУ МИФИ, Москва, Россия

Секретарь комитета:

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

Оргкомитет:

сопредседатели:

В. С. Рачук – профессор, Генеральный конструктор КБХА, Воронеж, Россия

- В. П. Поваров к.ф.-м.н., директор НВ АЭС, Воронеж, Россия
- В. Р. Петренко профессор, ректор ВГТУ, Воронеж, Россия
- А. М. Ховив профессор, первый проректор ВГУ, Воронеж, Россия

Члены комитета:

В. М. Астрединов – КБХА, Воронеж, Россия

С. Е. Власов – ГК «Росатом», Москва, Россия

- Н. И. Гусев РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия
- Е. А. Денисов НИИФ СПбГУ, С.-Петербург, Россия
- И. Г. Дроздов ВГТУ, Воронеж, Россия
- А. Н. Калашников ГК «Росатом», Москва, Россия
- Ю. Е. Калинин ВГТУ, Воронеж, Россия
- Б. А. Курдюмова НИИФ СПбГУ, С.-Петербург, Россия
- О. В. Лапидус МНТЦ, Москва, Россия
- О. О. Потаракин ГК «Росатом», Москва, Россия
- В. Г. Рогачев РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия
- Г. В. Свеженцев РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия
- А. Г. Сироткина СГФТИ, Саров, Россия
- А. М. Ушаков GM, Москва, Россия
- М. А. Шилкина МНТЦ, Саров, Россия
- А. А. Шмаков Минобрнауки, Москва, Россия

секретарь оргкомитета:

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

Международный программный комитет:

- И. Е. Габис СПбГУ, С.-Петербург, Россия
- М. Глугла ТЛК, Германия
- А. Н. Голубков РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия
- П. Иоанну Афинский ГУ, Греция
- С. Йоргенсон GM, США
- С. К. Кожахметов НПК «Ульба», Казахстан
- Р. Кози Сандийские НЛ, США
- Т. Н. Компаниец НИИФ СПбГУ, С.-Петербург, Россия
- В. А. Курнаев НИЯУ МИФИ, Россия
- И. М. Неклюдов ННЦ ХФТИ, Украина
- С. А. Пиманихин РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия
- В. И. Пригожин КБХА, Воронеж, Россия
- И. Л. Тажибаева ИАЭ НЯЦ РК, Казахстан
- А. Хассанайн Университет Пурдю, США
- В. М. Чернов ВНИИНМ, Россия
- И. И. Чернов НИЯУ МИФИ, Россия
- Ю. П. Щербак СГФТИ, Саров, Россия

Рабочая группа:

сопредседатели:

- С. К. Гришечкин РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия
- С. Н. Коденцев КБХА, Воронеж, Россия

секретарь:

Ю. В. Герасименко – ВГУ, Воронеж, Россия

члены группы:

- Е. В. Бабушкина ВГУ, Воронеж, Россия
- А. Ю. Баурин РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия
- А. В. Бучирин РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия
- С. В. Зайцев ВГУ, Воронеж, Россия
- В. А. Логачева ВГУ, Воронеж, Россия
- А. А. Максименко ВГУ, Воронеж, Россия
- И. П. Максимкин РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия
- Р. К. Мусяев РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия
- В. Н. Разин НВ АЭС, Воронеж, Россия
- С. Н. Салтыков ВГУ, Воронеж, Россия
- А. П. Сапожников КБХА, Воронеж, Россия
- А. Н. Харин ВГУ, Воронеж, Россия
- Д. А. Ховив ВГУ, Воронеж, Россия

| Предисловие | 9 |
|--|----|
| Секция 1. Кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода с твердыми телами, включая эффекты накопления радиогенного гелия | |
| Айрапетов А. А., Беграмбеков Л. Б., Евсин А. Е. Захват водорода в углеграфитовый композит при атомарном и электронном облучении | 12 |
| Волков А. Ф., Рыбалка С. Б., Додонова Е. В., Волкова А. А. Кинетика роста новых фаз в ходе фазовых превращений, индуцированных водородом в сплаве Sm ₂ Fe ₁₇ | 20 |
| Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Журба В. И., Лавриненко С. Д., Галицкий А. Г. Удержание изотопов водорода в сплаве хастеллой-N, предварительно имплантированном ионами гелия | 28 |
| Изгородин В. М., Пепеляев А. П. Исследование кинетики десорбции трития из образцов некоторых сталей в замкнутый объем | 39 |
| Изгородин В. М., Пепеляев А. П. Исследование распределения трития в приповерхностном слое образцов из сталей 30, 12Х18Н10Т и сплава ЭП543У-ИД, насыщенных изотопами водорода | 44 |

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 2. Влияние изотопов водорода на свойства конструкционных материалов

| Малков И. Л., Бойцов И. Е., Максимкин И. П., Туманова Н. Ю., Шевнин Е. В., Юхимчук А. А. Влияние внешнего водорода на истинную диаграмму деформирования хромоникелевого сплава ХН40МДТЮ | 50 |
|--|----|
| Бондаренко Т. В., Дмитренко А. И., Рачук В. С. Горячее изостатическое прессование гранул как способ повышения водородостойкости конструкционных материалов | 60 |
| Бойцов И. Е., Баурин А. Ю., Гришечкин С. К., Малков И. Л., Шевнин Е. В., Юхимчук А. А. Исследование механических свойств и водородостой- кости сплава ХН40МДТЮ-ИД, содержащего до 250 аррт ³ Не | 70 |
| <i>Максимкин И. П., Баурин А. Ю., Бойцов И. Е., Гришечкин С. К.,</i> <i>Малков И. Л., Шевнин Е. В., Юхимчук А. А.</i> Влияние водорода высокого давления и радиогенного ³ Не на механические свойства и структуру сплава ХН40МДТЮ-ИД | 82 |
| Стальцов М. С., Чернов И. И., Калин Б. А., Бинюкова С. Ю., Чжи Зин У. Влияние углерода и предварительной имплантации гелия в ОЦК и ГЦК материалы на поведение водорода | 89 |

| Морозова Т. А., Афанасьев В. А., Бадыгеев А. А., Беловодский Л. Ф., Кужель М. П., Сухаренко В. И., Тагиров Р. М., Царёва С. М. Способ снижения содержания водорода в газообразных продуктах термодеструкции органических теплоизоляционных материалов | 98 |
|--|-----|
| Чернов И. И., Калин Б. А., Стальцов М. С. Особенности поведения водорода в реакторных материалах | 109 |
| Денисов Е. А., Шестаков П. В., Столбова М. В., Иванова С. В., Хазов И. А. Исследование кинетики накопления водорода циркониевыми образцами в водяном паре | 113 |
| <i>Пушилина Н. С., Чернова Е. В., Чернов И. П., Черданцев Ю. П.,</i> <i>Лидер А. М.</i> Влияние водорода на свойства сплава Zr-1 % Nb, модифицированного импульсным электронным пучком | 123 |
| Тихонов В. В., Шестаков П. В., Денисов Е. А., Хазов И. А. Работоспособность защитных покрытий на основе хрома на циркониевом сплаве в пароводяной среде | 129 |
| Денисов Е. А., Компаниец Т. Н., Шикин И. В., Юхимчук Александр А. Исследование влияния термообработки на сорбционно-десорбционные свойства ферритно-мартенситной сталью | 140 |
| Вертей А. В., Малков И. Л., Юхимчук А. А. Сравнение параметров водородопроницаемости нержавеющей стали 08Х18Н10Т в области упругой и пластической деформаций | 150 |
| Секция 3. Гидриды и гидридные превращения | |
| Голубков А. Н. Влияние некоторых технологических факторов на термическую стойкость гидрида титана | 158 |
| <i>Бобырь Н. П., Спицын А. В., Зубарев В. Ф.</i> Изучение характеристик пористых геттеров на основе TiV | 174 |
| <i>Демина С. В., Веденеев А. И., Глаголев М. В.</i> Равновесные давления изотопов водорода над сплавами Zr _{1-x} Ti _x Co _{0,5} Ni _{0,5} | 177 |
| Нецкина О. В., Комова О. В., Симагина В. И., Одегова Г. В. Изучение термического разложения нанесенного амминборана | 183 |
| Постников А. Ю. Термодинамический анализ процессов горения в системах CBC на основе комплексных гидридов | 203 |
| Постников А. Ю., Лошкарев В. Н., Чулков Д. В., Потехин А. А., Тарасова А. И., Стеньгач А. В., Кремзуков И. К., Соколова Л. Ю., Тихий А. В., Иванов В. В. Окисление механически диспергированного гидрида титана | 211 |
| Шахурина И. С., Голубков А. Н., Фильчагин С. В., Юхимчук А. А., Kumar S., Siskind В. Исследование характеристик интерметаллида (Ti _{0,9} Zr _{0,1}) _{1,1} CrMn в процессе термоциклирования | 221 |

| <i>Чепель В. Е., Компаниец Т. Н., Юхимчук А. А.</i> Исследование теплопроводности прессованного порошка сплава (Ti _{0,9} Zr _{0,1}) _{1,1} CrMn в среде водорода высокого давления | 226 |
|---|-----|
| <i>Любименко Е. Н., Гольцова М. В., Глухова Ж. Л.</i> Явление водородоупругости для палладиевой пластинки и формирование градиентного PdH _x сплава | 237 |
| Бушмин Б. В., Глаговский Э. М., Денисов Е. А., Дубровский Ю. В., Иванова С. В., Колпаков А. Я., Селезнева Л. В., Хазов И. А. О результатах разработки защитных вакуумных ионно-плазменных покрытий, снижающих поглощение водорода циркониевыми изделиями | 245 |
| Секция 4. Аппаратура и методы исследования | |
| Попов В. В. Математическое моделирование физико-химических процессов в металлогидридном топливном баке | 256 |
| <i>Лобко В. Н.</i> Сравнительный анализ интегрального и дифференциального вариантов метода проницаемости. Математический аппарат. Эксперимент | 270 |
| Волков А. Ф., Гольцов В. А. Диффузионные фильтры изотопов водорода | 283 |
| Изгородин В. М., Пепеляев А. П. Применение метода регистрации вторичного излучения трития при исследованиях насыщаемости и истечения изотопов водорода для некоторых сталей | 287 |
| <i>Стеньгач А. В., Тарасова А. И., Голубева В. Н., Миронова И. М.</i> Выбор оптимальных температурно-временных режимов перераспределения трития в титане для последующего его захоронения | 299 |
| Стеньгач А. В., Казаковский Н. Т., Голубева В. Н., Тарасова А. И., Масленникова О. Б., <u>Пурьева А. П.</u> Применение нанодисперсного пористого углерода и гидридообразующих металлов при детритировании конструкционных материалов | 303 |
| Хапов А. С., Киселёв В. Г. Особенности организации работ с тритием в ФГУП «ВНИИА им. Н. Л. Духова» | 306 |
| Порошин А. В. Статистический метод оценки безвозвратных потерь ядерных материалов | 315 |
| <i>Лумпиева Т. П., Волков А. Ф., Гольцова М. В.</i> Организация «водородного» образования в ВУЗе | 323 |
| Список участников | 327 |
| Авторский указатель | 337 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1999 году в г. Сарове в ходе Международного семинара «Потенциал Российских ядерных Центров и МНТЦ. PRITT 99» специалистами, работающими в области водородной тематики, было принято решение об организации Международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM.» Дальнейшая история подтвердила правильность принятого решения. За это время были организованы и успешно проведены:

| Семинары / Конференции | Школы |
|-----------------------------|------------------------------|
| 2001 – Саров | 2005 – Урозеро, Петрозаводск |
| 2004 – Саров | 2006 – Урозеро, Петрозаводск |
| 2007 – СПетербург, Петергоф | 2007 – СПетербург, Петергоф |
| 2010 – Воронеж | 2008 – Н. Новгород – Углич – |
| | Н. Новгород, |
| | теплоход «Георгий Жуков» |
| | 2009 – Саров |
| | 2010 – Воронеж |

Решением участников Второго Международного семинара был изменен статус мероприятия – теперь это Международная конференция.

В работе Четвертой Международной конференции и Шестой Международной Школы приняли участие 102 человека из 29 организаций РФ, Украины, Казахстана, Германии, в том числе 54 молодых специалиста (до 35 лет).

На конференции были заслушаны обзорные и узкоспециальные доклады, связанные с ее тематикой, рассмотрен широкий круг вопросов по направлениям: кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода с твердыми телами, включая эффекты накопления радиогенного гелия; механические свойства и структурные превращения; гидриды и гидридные превращения; аппаратура и методы исследования. Для слушателей Школы были прочитаны общеобразовательные лекции, а слушатели Школы выступили со своими докладами, которые оценивались строгим жюри. По результатам этих выступлений были определены и отмечены грамотами лучшие доклады слушателей Школы: Антон Пепеляев из ВНИИЭФ (секция «Кинетика и термодинамика взаимодействия водорода с твердыми телами»); Лилия Суфиярова из УГАТУ и Василий Тихонов из ВНИИЭФ (секция «Механические свойства и структурные превращения»); Владислав Чепель из НИИФ СПбГУ (секция «Гидриды и гидридные превращения») и Ольга Амосова из ИНХС РАН, МГУ (секция «Аппаратура и методы исследований»). Оргкомитет благодарит за помощь в организации и спонсорскую поддержку руководителей ФГУП «Российский федеральный ядерный центр – ВНИИЭФ», научно-исследовательского ядерного университета МИФИ, конструкторского бюро химавтоматики, Воронежского государственного университета, Нововоронежской АЭС и Международного Научно-Технического Центра.

Конференция и Школа проводились на гостеприимной Воронежской земле – экономической, культурной и научной столице российского Черноземья. Хозяевами конференции были организованы интересные экскурсии в музей ракетных двигателей КБХА, на Нововоронежскую АЭС, по г. Воронежу. На берегу тихого Дона прошло много интересных и полезных встреч. Были обсуждены результаты совместных работ уже действующих коллабораций, намечены планы новых работ, завязались новые научные и личные контакты.

СЕКЦИЯ 1

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

ЗАХВАТ ВОДОРОДА В УГЛЕГРАФИТОВЫЙ КОМПОЗИТ ПРИ АТОМАРНОМ И ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

А. А. Айрапетов, Л. Б. Беграмбеков, А. Е. Евсин

Национальный Исследовательский Ядерный Университет «МИФИ», г. Москва lexxair@plasma.mephi.ru

В работе представлены результаты исследования захвата водорода в углеграфитовый композит при облучении атомами водорода и электронами. Проанализированы зависимости захвата водорода от времени атомарного облучения, спектры термодесорбции водорода из углеграфитового композита, облученного в разных условиях. Сделаны выводы о закономерностях и механизмах захвата водорода при атомарном облучении и при облучении электронами.

1. Введение

Проблема захвата и удержания изотопов водорода в графитовых материалах является одной из важнейших для токамаков и других термоядерных установок с графитовыми элементами первой стенки и диверторов. Несмотря на большое количество работ, посвященных данному вопросу, до сих пор остаются недостаточно изученными аспекты этой проблемы. В частности, до настоящего времени не до конца выявлен вопрос о роли атомарной и электронной бомбардировки в захвате газа в графит. Анализируя характер захвата водорода в углеграфитовые материалы, облученные в газоразрядной плазме, авторы работы [1] пришли к выводу о том, что захват водорода в графитовые материалы определяется не только имплантируемыми быстрыми ионами плазмы, но может стимулироваться и электронами плазмы за счет энергии их неупругих взаимодействий с поверхностью. Предполагается, что при таких взаимодействиях в приповерхностных слоях создаются активные центры, способные обеспечить диссоциацию сорбированных молекул дейтерия, проникновение атомов дейтерия через поверхность и их захват. Однако при облучении поверхности в плазме наряду с электронами с графитом взаимодействует водород в виде молекул, атомов, положительных и отрицательных ионов. Поэтому авторам работы не удалось разделить влияние электронов и атомов и отрицательных ионов на захват газа в графит. В данной работе было изготовлено устройство позволяющее проводить облучение атомами и электронами, и была проведена серия экспериментов по изучению захвата дейтерия в углеграфитовый композит СFC при облучении электронами и тепловыми атомами дейтерия.

2. Экспериментальная установка и методика эксперимента

Для проведения экспериментов по облучению образцов электронами в газе была модернизирована установка «МИКМА» (Многофункциональный исследовательский комплекс масс-спектрометрического анализа) [2]. Установка (рис. 1) позволяет облучать образцы электронами, атомами, плазмой, а также проводить термодесорбционный анализ образцов без их перемещения по атмосфере.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки «МИКМА»: 1 – шлюзовая камера; 1-1 – уплотнение; 2 – камера электронного и атомарного облучения; 2-1 – устройство для облучения электронным и атомарным потоками; 2-2 – воздушное охлаждение; 3 – плазменная камера; 3-1 – накальный катод; 3-2 – анод; 3-3 – защитный кожух; 3-4 – воздушное охлаждение; 4 – ТДС камера; 4-1 – квадрупольный масс-спектрометр; 4-2 – натекатель; 4-3 – водяное охлаждение; 4-4 – уплотнение; 5 – ввод образца; 5-1 – образец; 5-2 – нагреватель образца; 6 – ввод рабочего газа; 7 – направление откачки; 8 – проходные затворы; 9 – соединительные патрубки

Основными частями установки являются шлюзовая камера (1), камера электронного и атомарного облучения (2), плазменная камера (3), камера ТДС-анализа (4), и подвижный ввод с системой крепления и нагрева образца (5), с помощью которого осуществляется перемещение образца между камерами. Напуск рабочего газа осуществляется через патрубок 6.

Для проведения экспериментов использовался углеграфитовый композит CFC N11 (Франция). Размеры исследуемых образцов составляли $7 \times 7 \times 1$ мм. Перед облучением образцы отжигались в вакууме до температуры 1500 К. Для проведения экспериментов был сконструирован и собран прибор, генерирующий потоки атомов водорода и электронов. Основными частями прибора являлись накальная вольфрамовая спираль ($T \sim 1500$ K), служащая атомизатором дейтерия и источником электронов, и система электродов и диафрагм, ускоряющих электроны и формирующих облучающие мишень потоки атомов и электронов. Предельный вакуум равен $5 \cdot 10^{-7}$ Торр, основной компонент остаточного газа – пары воды. Рабочее давление дейтерия составляло $P_{\text{раб}} = 1 \cdot 10^{-3}$ Торр. Энергия электронов варьировалась от 100 до 400 эВ, поток электронов на образец был равен $1 \cdot 10^{16} e^{-/(\text{см}^2 \cdot \text{с})}$. Температура образца при облучении – $T_{\text{обр}} = 600-630$ К. Облучение атомами длилось от 1 до 180 мин. Время облучения электронами было 80 мин. Это время выбрано, так как при атомарном облучении (неизбежном при облучении электронами) за это время достигается насыщение (см. рис. 5) и погрешность по времени не приведет к большим изменениям количества захваченного дейтерия за счет облучения атомами.

После облучения образец перемещался в камеру ТДС-анализа, где провододился термодесорбционный анализ (скорость нагрева 5 К/с, максимальная температура 1500 К). При анализе регистрировались следующие газы: D₂, HD, H₂, H₂O, HDO, D₂O. Основная часть дейтерия десорбировалась в составе D₂ и HD.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Эксперименты по атомарному облучению

На рис. 2. представлены спектры термодесорбции (ТДС-спектры) дейтерия в составе D_2 из образцов, после облучения атомарным потоков в течение различного времени. Спектры газовыделения из образцов, время облучении которых было менее 80 мин, содержат два основных пика – низкотемпературный (800–850 К) и высокотемпературный (1200–1250 К).



Рис. 2. ТДС спектры дейтерия в составе молекул D₂ из образцов, облученных тепловыми атомами дейтерия при разных временах облучения

Основываясь на выводах работы [1], в которой авторы ставят в соответствие положение пиков ТДС-спектров водорода из графитов с механизмами захвата и типами водородных ловушек, на основании приведенных результатов можно сделать следующие выводы. Высокотемпературный пик свидетельствует о захвате дейтерия в ловушки, существование которых не связано с облучением графита ионами, атомами или электронами (к примеру, краевые дислокации). Появление низкотемпературного пика связано с десорбцией частиц, захваченных по потенциальному механизму, при котором за счет энергии неупругого взаимодействия атомов водорода (или электронов) с поверхностью создаются активные центры, благодаря которым происходит как захват самих облучающих атомов, так и диссоциация сорбированных на поверхности молекул, с последующим захватом их компонент.

При больших временах облучения (82 и 123 мин) помимо вышеуказанных пиков появляется пик при температуре около 950 К, который наблюдается при облучении ионами и связывался авторами [1] с захватом дейтерия в ловушки в зоне торможения ионов. Такие ловушки создаются за счет кинетической энергии быстрых частиц при торможении. Таким образом, можно предположить, что при атомарном облучении при увеличении количества захваченного дейтерия возрастает дефектность структуры и появляются ловушки, сходные с дефектами, созданными быстрыми ионами в зоне их торможения.

На рис. 3 представлены ТДС-спектры HD из образцов, облученных тепловыми атомами дейтерия при разных временах облучения. Видно, что происходит захват не только атомов облучающего потока и дейтерия, сорбированого на поверхности, но и происходит стимуляция захвата водорода из сорбированного на поверхности слоя воды. При этом водород захватывается в те же ловушки, что и дейтерий – в потенциальные, в появляющиеся за счет увеличения дефектности структуры при накоплении в СFC больших концентраций водорода, и в ловушки, существующие в материале без внешнего воздействия. Так как пик на 950 К в спектре десорбции HD более явно выражен, чем в спектре D₂, и скорость диффузии водорода больше, чем скорость диффузии дейтерия, можно предположить, что соответствующие ловушки находятся не только в приповерхностном слое, но и в глубине образца. Общее количество захваченного водорода составляет приблизительно 30 % от количества захваченного дейтерия.

На рис. 4. показано количество D_2 и HD, вышедшее в разных частях спектров – в низкотемпературном пике, соответствующему потенциальному захвату и в высокотемпературном пике, соответствующему захвату в «глубине» образца. Видно, что характер зависимости количества захваченного газа от времени для дейтерия и водорода разный. Дейтерий в основном заполняет приповерхностные ловушки и хуже проходит в глубину, в то время как водород, при малых временах облучения захватывается в основном в приповерхностные ловушки, а с увеличением времени облучения более интенсивно диффундирует в глубину и захватывается там. Захват водорода в глубине образца в итоге даже превосходит по величине захват в приповерхностные ловушки. Видно, что со временем захват в оба типа ловушек выходит на насыщение. Соответственно, и общее количество захваченного дейтерия выходит на насыщение (рис. 5.).



Рис. 3. ТДС спектры HD из образцов, облученных тепловыми атомами дейтерия при разных временах облучения



Рис. 4. Рост захвата газа в приповерхностной области и в «глубине» образца со временем облучения атомами для D₂ (а) и HD (б) (■ – низкотемпературный пик, соответствующий потенциальному захвату, о – высокотемпературный пик, соответствующий захвату в «глубине» образца)



Рис. 5. Зависимость количества захваченного дейтерия в зависимости от длительности атомарного облучения

Замедление роста низкотемпературного пика связано с насыщением газом приповерхностного слоя. Если предположить, что при насыщении отношение концентраций дейтерия к углероду D: C = 0,4 [3], то, зная число атомов дейтерия, удерживающегося в приповерхностной области (вышедших в составе D₂ и HD при температуре меньшей 1000 K), которое составляет $5,2 \cdot 10^{15}$ ат/см², можно оценить число атомов углерода в области существования данного типа ловушек как $1,3 \cdot 10^{16}$ ат/см². То есть, механизм возникновения этих ловушек действует на глубине не меньшей, чем 13 монослоев.

3.2. Эксперименты по облучению электронами

На рис 6. представлены спектры десорбции дейтерия из образцов, облученных электронами. На спектрах видно, что при низких энергиях электронов захват осуществляется по потенциальному механизму в ловушки в приповерхностной области (пик при 800 К), а также в глубине образца (пик при 1200–1300 К). При облучении электронами с энергией 150 эВ на спектрах дейтерия начинает появляться пик при 950 К. Выше (раздел 3.1) было упомянуто, что аналогичный пик, наблюдается при создании быстрыми ионами ловушек в зоне торможения.

При увеличении энергии растет количество ловушек, созданных в зоне торможения, за счет кинетической энергии электронов. Это приводит как к захвату атомов непосредственно в эти ловушки (рост пика на 950 К), так и к увеличению диффузии вглубь образца, где атомы дейтерия захватываются в неразрушенной области (рост пика на 1200 К).



Рис. 6. ТДС спектры дейтерия после электронного облучения образца при различных энергиях электронов

Выводы

На основе проделанных экспериментов можно сделать следующие выводы:

При облучении поверхности CFC тепловыми атомами дейтерия происходит захват водорода из слоя сорбции воды и дейтерия. Дейтерий и водород захватываются в ловушки трех типов: ловушки, связанные со структурой образца (краевые дислокации и др.); ловушки, созданные по «потенциальному» механизму; ловушки, появившиеся при большой степени дефектности структуры при большом количестве захваченного водорода.

Дейтерий в большей степени захватывается в приповерхностной области, а водород в силу большей диффузионной способности – в глубине образца.

Облучение углеграфитового композита электронами с энергиями 100– 400 эВ приводит к захвату дейтерия из сорбированных на поверхности молекул.

Электроны с энергией более 150 эВ разрушают структуру поверхностных слоев графита, что приводит к появлению на спектре ТДС пиков, соответствующих тем, что наблюдались при создании быстрыми ионами ловушек в зоне торможения. Подобное воздействие электронов увеличивается с ростом их энергии. С ростом энергии облучающих электронов за счет увеличения количества ловушек в зоне торможения увеличивается диффузия дейтерия, что приводит к увеличению количества дейтерия, захваченного в глубине.

Список литературы

1. Айрапетов А. А., Беграмбеков Л. Б., Вергазов С. В., Кузьмин А. А., Смирнов В. М., Шигин П. А. Известия РАН. Сер. Физическая. 2010. Т. 74, № 2. С. 248.

2. Беграмбеков Л. Б., Айрапетов А. А., Вергазов С. В., Кузьмин А. А., Шигин П. А., Садовский Я. А. ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2010, № 3. С. 52.

3. Roth J., Scherzer B. M. U., Blewer R. S. et al. Trapping, detrapping and replacement of keV hydrogen implanted into graphite // J. Nucl. Mater. 1980. Vol. 93–94. P. 601.

HYDROGEN TRAPPING IN CFC UNDER ELECTRON AND ATOM IRADIATION

A. A. Ayrapetov, L. B. Begrambekov, A. E. Yevsin

National Research Nuclear University «MEPhI», Moscow

In this work the results of investigation of hydrogen retention in CFC under atom and electron irradiation are presented. Dependences of hydrogen trapping on irradiation time, TDS-spectra of hydrogen from CFC, irradiated in different conditions, are analyzed. Some conclusions about dependences and mechanisms of hydrogen trapping under atom and electron irradiation are proposed.

КИНЕТИКА РОСТА НОВЫХ ФАЗ В ХОДЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ИНДУЦИРОВАНЫХ ВОДОРОДОМ В СПЛАВЕ Sm₂Fe₁₇

А. Ф. Волков, С. Б. Рыбалка, Е. В. Додонова, А. А. Волкова

Государственное высшее учебное заведение «Донецкий национальный технический университет» rybalka@rambler.ru

Исследована кинетика роста новых фаз в ходе индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве Sm_2Fe_{17} . Показано, что развитие прямого фазового превращения замедляется с понижением температуры превращения. Анализ кинетики роста новых фаз в ходе индуцированных водородом прямого фазового превращения в сплаве Sm_2Fe_{17} позволил установить, что процесс роста новых фаз в исследованном интервале температур контролируется диффузией больших атомов (Fe, Sm) компонентов сплава.

There has been investigated kinetics of growth of new phases during hydrogen-induced direct phase transformation in Sm_2Fe_{17} alloy. It is shown that evolution of direct phase transformation decrease with temperature transformation decreasing. Analysis of kinetics of growth of new phases during hydrogen-induced direct phase transformations in Sm_2Fe_{17} alloy has been established that the process of growth of new phases in investigated temperature interval is controlled by diffusion of big atoms of alloy's components (Fe, Sm).

Введение

Разработанный в 1989 году Такешитой и Накаямой HDDR-процесс (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination) представляет собой новый путь для улучшения свойств постоянных магнитов, с помощью индуцированных водородом фазовых превращений в сплавах редкоземельных металлов [1–3]. HDDR-процесс позволяет получить нанокристаллические порошки из сплавов Nd₂Fe₁₄B и Sm₂Fe₁₇ с размером зерна $\sim 0,1-0,3$ мм. Как результат, практическое применение прямых и обратных индуцированных водородомфазовых превращений в магнитотвердых сплавах редкоземельных и переходных металлов, таких как Nd₂Fe₁₄B и Sm₂Fe₁₇, позволяет улучшить их структуру и магнитные свойства, а также ведет к миниатюризации новых технических устройств на основе Nd₂Fe₁₄B и Sm₂Fe₁₇ постоянных магнитов, которые используются в DVD-ROM, акустических системах и других устройствах.

На первом этапе, при температуре выше ~ 300-400 °C, в сплаве Sm₂Fe₁₇ развивается прямое индуцированное водородом фазовое превращение по следующей схеме:

$$\operatorname{Sm}_2\operatorname{Fe}_{17} + \operatorname{H}_2 \to \operatorname{Sm}_2 + \alpha \operatorname{-Fe}.$$
 (1)

В результате формируются частицы фазы SmH₂ с размерами до 50 нм в диаметре расположенные в матрице α-Fe фазы.

При эвакуации водорода в вакууме сплав претерпевает обратное фазовое превращение, ведущее к рекомбинации распавшихся фаз в исходную фазу Sm₂Fe₁₇, по следующей фазовой схеме:

$$\operatorname{SmH}_2 + \alpha \operatorname{-Fe} \to \operatorname{Sm}_2\operatorname{Fe}_{17} + \operatorname{H}_2 \uparrow \to \operatorname{Sm}_2\operatorname{Fe}_{17}.$$
 (2)

В результате проведения прямого и обратного фазовых превращений в сплаве Sm₂Fe₁₇ формируется реформированная микроструктура сплава Sm₂Fe₁₇ с размерами зерен ~ 0,1–0,3 мм, приводящая к улучшению магнитных свойств постоянных магнитов, изготовленных из обработанных сплавов [3].

Однако, как правило, условия HDDR-обработки (температура, длительность выдержки, давление) выбираются без учета кинетических особенностей данного рода превращений, что в некоторых случаях приводит к росту зерен основной ферромагнитной фазы и вследствие этого к уменьшению коэрцитивной силы магнитотвердого сплава [4].

Очевидно, что понимание кинетических особенностей индуцированных водородом фазовых превращений в сплаве Sm₂Fe₁₇ позволит контролировать получаемую микроструктуру, а также магнитные свойства данного материала.

В настоящей работе исследовали кинетику роста новых фаз в ходе прямых индуцированных водородом фазовых превращений в магнитотвердом сплаве Sm₂Fe₁₇ при температурах 320–750 °C и давлении водорода 0,1 МПа.

Материалы и методика эксперимента

Исследование кинетики роста новых фаз в ходе прямых фазовых превращений проводили на специальной водородно-вакуумной установке, используя магнитометрический метод Садикова [1, 2]. Данная установка позволяет изучать кинетику индуцированных водородом фазовых превращений при температурах до 1000 °С и в интервале рабочих давлений водорода от 0,1 до 1,4 МПа, а также в вакууме до ~ 1 Па.

В основе регистрации выделяющихся в ходе фазовых превращений новых фаз лежит тот факт, что в исследуемом температурном интервале (320–750 °C) исходный сплав Sm₂Fe₁₇ парамагнитен ($T_c = 254$ °C), а фаза α -Fe является ферромагнитной. Таким образом, по увеличению или уменьшению количества ферромагнитной фазы регистрировали развитие фазовых превращений данным методом.

Исследуемый сплав Sm₂Fe₁₇ был изготовлен в лаборатории кафедры магнетизма физико-технического факультета ТверГУ путем сплавления чистых компонентов в электропечи. После этого производилось дробление слитков сплава в шаровой мельнице до размеров частиц ~ 50–600 мм. Порошок исследуемого сплава массой 1,25 г помещали в рабочую камеру, а затем вакуумировали ее до давления ~ 1 Па. Далее сплав нагревали в вакууме со скоростью 80 °С/мин до температур в интервале 320–750 °С, после установления изотермических условий в камеру подавали водород под давлением 0,1 МПа. В процессе изотермической выдержки в водороде исследовали развитие прямого фазового превращения при помощи вышеописанного магнитометрического метода. Данные, полученные в ходе эксперимента, использовали далее для построения кинетических кривых.

Рентгеноструктурный анализ исходного и обработанного в водороде сплава Sm₂Fe₁₇ проводили на дифрактометре ДРОН-3М в излучении FeK-α.

Результаты и обсуждение

В наших экспериментах исследовалась кинетики роста новых фаз, на первом этапе HDDR-процесса в соответствии с уравнением (1). Напомним, что нагрев сплава Sm_2Fe_{17} в атмосфере водорода приводит к развитию прямого фазового превращения, ведущего к распаду сплава Sm_2Fe_{17} с образованием новых фаз – фазы гидрида SmH_2 и α -фазы Fe.

Результаты исследования кинетики роста новых фаз в ходе прямого фазового превращения, индуцированного водородом в сплаве Sm₂Fe₁₇, обобщены на рис. 1 в виде изотермической кинетической диаграммы в координатах «Температура – Время – Степень Превращения». Как видно из рис. 1, при температурах 750, 730, 710 и 690 °C прямое индуцированное водородом фазовое превращение завершается полностью за время эксперимента. При более низких температурах прямое фазовое превращение не завершается полностью за время эксперимента, достигая при 610 °C 87 % завершенности, постепенно замедляясь до 10 % завершенности при 330 °С. Таким образом, с понижением температуры от 750 до 330 °С исследуемое прямое фазовое превращение сильно замедляется, и при 320 °C оно не развивается за время эксперимента. Необходимо также отметить, что с уменьшением температуры обработки имеет место увеличение продолжительности инкубационного периода превращения. Если для температур 750, 690 и 650 °С его продолжительность составляла 4-8 с, то с понижением температуры до 400-330 °С инкубационный период увеличился до 10-30 мин.

Рентгенофазовые исследования, выполненные после проведения прямого превращения при 320 °C, подтвердили результаты, полученные магнитометрическим методом, о том, что при данной температуре обработки прямое фазовое превращение не развивается за время эксперимента, и фазовый состав сплава не изменяется по сравнению с исходным.



Рис. 1. Кинетика индуцированных водородом прямых фазовых превращений в сплаве Sm₂Fe₁₇

Индуцированные водородом фазовые превращения протекают в соответствии со схемой (1) и (2), из которой видно, что для таких фазовых переходов необходима диффузионная транспортировка атомов компонент сплава (Sm, Fe), что подтверждено также при исследованиях процесса фазового распада сплава Sm_2Fe_{17} [3] где in situ экспериментально было зафиксировано образование центров новых фаз SmH₂ и α-Fe и их последующий рост путем диффузии атомов-компонентов Sm и Fe к зародышам новых фаз. Известно, что диффузионные фазовые превращения могут быть двух типов: спинодальный распад, а также превращения, протекающие по механизму зарождения и роста. В частности, фазовые превращения, протекающие по механизму зарождения и роста, требуют диффузии на большие (по сравнению с межатомными) расстояния, поэтому они обычно протекают при относительно высоких температурах и требуют более длительного периода времени для их завершения. Для фазовых превращений такого типа характерно также наличие инкубационного периода, предшествующего началу развития превращений. Таким образом, можно высказать предположение, что исследуемые фазовые переходы развиваются по механизму зарождения и роста.

Используем теорию фазовых превращений Джонсона-Мэла-Аврами для дальнейшего анализа механизма превращения [5], согласно которой степень завершенности фазового превращения х может описываться следующим выражением:

$$\xi = 1 - \exp\left(-kt^n\right),\tag{1}$$

где t – время превращения, а k и n – кинетические коэффициенты.

Известно, что если экспериментальные результаты перестроить в координатах $\ln[-\ln(1-x)]$ от $\ln t$, то можно установить значения кинетической константы n, которые в первом приближении дают некоторую важную качественную информацию о наиболее вероятных механизмах превращения [5]. На рис. 2 представлены такие зависимости для индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве Sm₂Fe₁₇.



Рис. 2. Зависимость $\ln[-\ln(1-x)]$ от $\ln t$ для индуцированных водородом прямых фазовых превращений в сплаве Sm₂Fe₁₇ при температурах превращения: 1 – 750; 2 – 650; 3 – 610; 4 – 570; 5 – 510; 6 – 450; 7 – 400; 8 – 360; 9 – 340; 10 – 330 °C.

Полученные значения п представлены в таблице для различных температур (где n_1 – тангенс угла наклона зависимости, описывающей степени превращения от 10 до 60 % превращения; n₂ – тангенс угла наклона зависимости, описывающей степени превращения от 60 до 90 % превращения). В соответствии с классификацией Дж. Кристиан [5] полученные значения *n* характерны для превращений с диффузионно-контролируемой скоростью роста центров новой фазы. Таким образом, это подтверждает наше предположение о диффузионно-контролируемом характере изучаемых фазовых превращений. Интересно, что при этом, как видно из рис. 2, для температур 750-510 °C наблюдается излом прямых, обусловленный сменой значений *n*. В соответствии с теорией Кана [5] наблюдаемое явление связано с исчерпанием мест зарождения. До исчерпания мест зарождения (в нашем случае до 60 % превращения) кинетический коэффициент k в уравнении (1) пропорционален скоростям зарождения и роста, а после исчерпания – только скорости роста. Следовательно, наше высказанное ранее предположение о том, что данного типа превращение реализуются по механизму зарождения и роста, получило еще одно подтверждение. При температурах 450–330 °C излома прямых не наблюдается, что повидимому обусловлено тем фактом, что при данных температурах еще не произошло исчерпание мест зарождения.

Таблица

Значения коэффициента n при различных температурах для индуцированных водородом прямых фазовых превращений в сплаве Sm₂Fe₁₇

| T, °C | 750 | 650 | 610 | 570 | 510 | 450 | 400 | 360 | 340 | 330 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| <i>n</i> ₁ | 1,06 | 1,23 | 2,02 | 2,00 | 2,4 | 0,77 | 0,69 | 0,74 | 0,89 | 0,95 |
| <i>n</i> ₂ | 0,39 | 0,11 | 0,29 | 0,11 | 0,34 | | | | | |

Таким образом, анализ, проведенный в рамках кинетической теории фазовых превращений, показал, что индуцированные водородом прямые фазовые превращения в сплаве Sm₂Fe₁₇ развивается по механизму зарождения и роста.

Для дальнейшего выяснения контролирующей стадии превращения в сплаве Sm₂Fe₁₇ было дополнительно проведено исследование процесса диффузии атомов водорода, как атомов внедрения, в сплаве Sm₂Fe₁₇.

Как правило, HDDR-процесс используется для обработки порошков из сплава Sm₂Fe₁₇ имеющих форму сферы с последующим изготовлением из обработанных порошков прессованных или связанных на полимерной основе постоянных магнитов [3, 6]. Учитывая это, нестационарное уравнение диффузии для атомов водорода в сплав Sm₂Fe₁₇ было записано в сферических координатах:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\rm H} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right),\tag{3}$$

где *с* – концентрация атомов водорода в сплаве Sm₂Fe₁₇, *r* – радиус, D_H – коэффициент диффузии атомов водорода в сплаве Sm₂Fe₁₇.

Расчет диффузии атомов водорода был проведен для частиц сплава Sm_2Fe_{17} , имеющих форму сферы радиусом R = 1 мм. Начальные и граничные условия для уравнения (1): концентрация водорода внутри частицы Sm_2Fe_{17} в начальный момент времени c(r, 0) = 0; на поверхности частицы в любой момент времени поддерживается концентрация водорода c(1, t) = 1. Коэффициент диффузии атомов водорода в сплаве Sm_2Fe_{17} при расчетах принимался $D_{\rm H} = 11 \cdot 10^{-3}$ мм/с² при T = 750 °C согласно данным работы [7]. Уравнение диффузии атомов водорода (3) в сплаве Sm_2Fe_{17} при заданных выше начальных и граничных условиях решалось численными методами в среде MAPLE 8.0. На рис. 3 показаны концентрационные профили относительной концентрации с/с₀ атомов водорода в сплаве Sm_2Fe_{17} , полученные для моментов времени t = 1, 2, 3, 4, 5, 10, 24 с.



Рис. 3. Концентрационные профили с/с₀ в сплаве Sm₂Fe₁₇, полученные для моментов времени *t* = 1, 2, 3, 4, 5, 10, 24 с (*T* = 750 °C)

Как следует из рис. 3, при температуре 750 °C атомы водорода достигают центра сферической частицы Sm₂Fe₁₇ через 5 с, а через 24 с относительная концентрация атомов водорода в сплаве достигает ~ 0,5. Однако, согласно нашим данным (см. рис. 1) для завершения индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве Sm₂Fe₁₇ при температуре 750 °C требуется $7,2 \cdot 10^3$ с, т. е. приблизительно на три порядка величин больше, чем необходимо для диффузии атомов водорода в сплав Sm₂Fe₁₇ в соответствии с проведенными расчетами.

Таким образом, анализ и проведенные расчеты показали, что диффузия атомов водорода в сплав Sm_2Fe_{17} является наиболее быстрой стадией, и процесс дальнейшего роста новых фаз в ходе развития индуцированного водородом прямого фазового превращения в сплаве Sm_2Fe_{17} , контролируется наиболее медленной стадией превращения, т. е. диффузией больших атомов замещения (в нашем случае – атомов Fe и Sm), т. е. как и при аналогичном превращении в сплаве $Nd_2Fe_{14}B$ [2].

Выводы

1. Экспериментально установлено, что с уменьшением температуры развитие прямого фазового превращения сильно замедляется, а при низких температурах (320 °C) фазовое превращение не развиваются за время эксперимента. 2. Проведенный анализ в рамках кинетической теории фазовых превращений показал, что индуцированные водородом прямые фазовые превращения в сплаве Sm₂Fe₁₇ развиваются по механизму зарождения и роста.

3. Показано, что кинетика роста новых фаз в ходе превращения в сплаве Sm_2Fe_{17} контролируется наиболее медленной стадией превращения, т. е. диффузией больших атомов замещения, т. е. атомов компонентов сплава (атомов Fe и Sm)

Список литературы

1. Progress in hydrogen treatment of materials. Edited by V. A. Goltsov. Donetsk: Coral Gables. 2001. P. 544.

2. Rybalka S. B., Goltsov V. A., Didus V. A., Fruchart D. Fundamentals of the HDDR treatment of $Nd_2Fe_{14}B$ type alloys // J. Alloys Comp. 2003. Vol. 356–357. P. 390–394.

3. Okada M., Saito K., Nakamura H., Sugimoto S., Homma M. Micro structural evolutions during HDDR phenomena in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ compounds // J. Alloys Comp. 1995. Vol. 231. P. 60–65.

4. Liu N. C., Kim A. S. Abnormal grain growth in sintered Nd-Fe-B magnets // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 67. P. 4629.

5. Кристиан Дж. Теория фазовых превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. С. 806.

6. Мишин Д.Д. Магнитные материалы. М.: Высшая школа, 1991. С. 384.

7. Coey J. M. D., Skomski R., Wirth S. Gas phase interstitial modification of rareearth intermetallics // IEEE Trans. Magn. 1992. Vol. 28, N 5. P. 2332–2337.

УДЕРЖАНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В СПЛАВЕ ХАСТЕЛЛОЙ-N, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

И. М. Неклюдов, А. Н. Морозов, В. Г. Кулиш, В. И. Журба, С. Д. Лавриненко, А. Г. Галицкий¹

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков

¹Харьковский Национальный педагогический университет им. Г. С. Сковороды, г. Харьков morozov@kipt.kharkov.ua

Методом термодесорбционной спектрометрии (ТДС) исследованы температурные диапазоны удержания изотопов водорода в сплаве типа Хастеллой-N, предварительно имплантированного ионами гелия. Установлено, что для сплава типа Хастеллой-N, предварительно облученного ионами гелия в интервале значений $1 \cdot 10^{16} - 1,2 \cdot 10^{17}$ He/cm², с ростом имплантационной дозы последовательно появляются дополнительные ловушки удержания водорода. Ступенчатый характер процесса свидетельствует о наличии в исследованном диапазоне доз двух различных энергетических состояний системы металл-гелий.

Введение

Наличие водорода в конструкционных материалах приводит к ухудшению их эксплуатационных характеристик. Ситуация существенно ухудшается при одновременном присутствии в материалах атомов гелия и водорода. Поэтому вполне закономерным выглядит повышенное внимание исследователей к изучению совместного влияния водорода и гелия на охрупчивание, эрозию поверхности и т. д. [1–8]. В настоящей работе представлены результаты исследований влияния предварительного внедрения гелия на температурные диапазоны удержания имплантированных изотопов водорода (протия и дейтерия) в сплавах типа Хастеллой-N, основной функцией которых является эффективная работа при высоких температурах и давлениях в условиях контакта с едкими веществами, например, в котлах атомных и химических реакторов [9–11].

Экспериментальная процедура

В работе исследовались образцы сплава типа Хастеллой-N, состав которого приведен в табл. 1.

Таблица

| Марка сплава | Химический состав, вес. % | | | | | | |
|-----------------|---------------------------|------|----|------------|------|----|-----------------|
| | Ni | Мо | Cr | Fe | Ti | Al | Другие элементы |
| Хастеллой-N [3] | Основа | 1113 | 68 | $\leq 0,1$ | ≤2,0 | | $\leq 0,1$ |

Химический состав сплава типа Хастеллой-N

С целью обезгаживания объектов и очистки их поверхности от загрязнений перед облучением образцы подвергались кратковременному отжигу (в течение 1 мин) при температуре ~ 1350 К и давлении ~ $2 \cdot 10^{-5}$ Па непосредственно в измерительной камере. Облучение образцов, в зависимости от условий эксперимента, осуществлялось либо раздельно, одним из пучков одноименных ионов H_2^+ , D_2^+ и He^+ , либо комплексно: пучком ионов He^+ с последующей имплантацией ионов H_2^+ или D_2^+ . Гелий имплантировался в образцы при температурах ~ 300 и ~ 900 К с энергией ~ 25 кэВ в интервале доз $1 \cdot 10^{16}$ – $1,2 \cdot 10^{17}$ He/cm². Облученные ионами гелия образцы охлаждались до температуры ~ 140 К, после чего внедрялись ионы H_2^+ или D_2^+ . Имплантированные образцы подвергались нагреву со скоростью ~ 5 К/с до температуры ~ 1700 К с одновременной регистрацией спектра десорбции соответствующей газовой компоненты. Внедрение изотопов водорода производилось имплантацией ионов энергией ~ 25 кэВ, плотностью тока ~ 5 мкА/см² в интервале доз $2,5 \cdot 10^{15}$ – $2 \cdot 10^{17}$ ат./см² при температуре мишени ~ 140 К.

Результаты и обсуждения

Облучение ионами изотопов водорода

Наиболее характерные спектры термодесорбции дейтерия из образцов сплава, позволяющие проследить эволюцию спектра с ростом дозы облучения, приведены на рис. 1.

Вплоть до дозы ~ $2 \cdot 10^{16}$ D/см² в спектре присутствует только один простой пик с температурой максимума, которая с ростом количества внедренного дейтерия незначительно смещается в направлении понижения температуры. Эвтектическая природа газовыделения в этом пике свидетельствует об отсутствии упорядоченного нахождения дейтерия в объеме сплава, что подтверждается дальнейшим развитием спектра с превышением указанной имплантационной дозы. С ростом дозы структура спектра усложняется. Происходит уширение спектра как в направлении возрастания, так и понижения температуры. При дозе ~ $2 \cdot 10^{17}$ D/см² в спектре наблюдаются два дополнительных пика с температурами максимумов ~ 320 и ~ 420 K, одновременное по дозе появление которых свидетельствует о генетической связи их происхождения. Учитывая, что основным компонентом сплавов типа Хастеллой-N является гидридообразующий никель и при этом температура максимумов пиков выделения дейтерия не соответствует температуре развала гидридов титана, входящего также в состав сплава, вполне логично связать выделение дейтерия при температуре ~ 320 К с развалом гидрида никеля (упорядоченное состояние) и, соответственно, более высокотемпературный пик с максимумом при температуре ~ 420 К отражает дефектность структуры обусловленную образованием-развалом того же гидрида никеля.



Рис. 1. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в сплав типа Хастеллой-N при $T_{\rm oбл} \sim 140$ К, полученные для доз облучения: $1 - \sim 2,5 \cdot 10^{15} {\rm cm}^{-2}$; $2 - \sim 2 \cdot 10^{16} {\rm cm}^{-2}$; $3 - \sim 7 \cdot 10^{16} {\rm cm}^{-2}$; $4 - \sim 2 \cdot 10^{17} {\rm cm}^{-2}$

На рис. 2 приведен характерный спектр выделения водорода из образца, облученного ионами водорода H_2^+ дозой $2 \cdot 10^{16}$ H/cm². Сравнение спектров, приведенных на рис. 1 и 2 выявляет отличия термодесорбции водорода и дейтерия, свидетельствующие о наличии изотопического эффекта: пик термодесорбции дейтерия смещен на ~ 25 К выше по температурной шкале. Наряду с этим, в спектрах термодесорбции водорода наблюдается высокотемпературная компонента газовыделения, обусловленная десорбцией водород содержащих газов с элементов конструкций измерительной камеры, что проявляется в спектрах, как увеличение парциального давления водорода при температуре образца выше ~ 1200 К (см. рис. 2).



Рис. 2. Спектр термодесорбции водорода, имплантированного в сплав типа Хастеллой-N при $T_{\rm oбn} \sim 140$ K, полученный для дозы облучения ~ $2 \cdot 10^{16}$ H/см²

Учитывая наличие разницы атомных весов He (4 а. е. м.) и H₂ (2 а. е. м.) при наличии двух масс-спектрометров предпочтительней использовать именно эту комбинацию для изучения взаимного влияния на удержание гелия и водорода в материалах. На рис. 3 приведен результат такого эксперимента. Из рисунка видно, что десорбция гелия происходит при температурах выше 1000 К (кривая а).



Рис. 3. Спектры термодесорбции гелия (доза ~ $1 \cdot 10^{17}$ He/cm²) и водорода (доза ~ $2 \cdot 10^{16}$ H/cm²) из образцов сплава типа Хастеллой-N, последовательно имплантированных ионами гелия и водорода

Вклада гелия в спектр газовыделения при температурах ниже этой температуры не обнаружено. Первое, что обращает на себя внимание, смещение пика термодесорбции водорода в область более высоких температур с одновременным появлением более высокотемпературного пика выше ~ 600 К. Сравнение со спектром термодесорбции водорода из исходного образца (см. рис. 2) с наличием выделения водорода в этой же области не позволяет однозначно идентифицировать образование дополнительной ловушки, вызванной предварительной имплантацией гелия. Вышеизложенное свидетельствует о том, что наиболее корректно в исследованиях использовать дейтерий с проведением контрольных облучений водородом.

Увеличение температурного диапазона удержания изотопов водорода в сплаве типа Хастеллой-N в результате имплантации ионов гелия

Исследование температурных диапазонов удержания водорода в образцах сплава Хастеллой-N, предварительно имплантированных ионами гелия выявило образование дополнительных высокотемпературных ловушек. При этом имплантируемый водород сначала заполняет самую высокотемпературную из имеющихся в наличии ловушек и, только после ее заполнения, с ростом дозы заполняет более низкотемпературные с тем же приоритетом заполнения более высокотемпературных из оставшихся незаполненных ловушек [8]. Таким образом, с ростом дозы внедренного водорода происходит последовательное заполнение все более низкотемпературных ловушек, что приводит к развитию спектра термодесорбции водорода в направлении понижения температуры. Другими словами водород обладает не просто декорирующей способностью, но и избирателен в выборе ловушки, т. е. выбором тестирующей имплантационной дозы водорода можно выявить отдельные энергетические состояния системы металл-гелий. При условии, что тестирующая доза имплантируемого водорода не влияет на структуру материала и, соответственно, имеет концентрацию фазового состояния твердого раствора.

Изменения состояний системы Хастеллой-N в зависимости от дозы имплантированного гелия проводилось тестирующей дозой дейтерия, установленной на основе вышеприведенных данных о поведении дейтерия в сплаве. Введение даже небольшой дозы гелия (см. рис. 4, кривые 1 и 2) сопровождается увеличением температурного диапазона удержания дейтерия, что проявляется в сдвижке пика термодесорбции дейтерия на ~ 40 К в направлении возрастания температуры. При этом гелий десорбируется в виде одинокого пика с температурой максимума при температуре ~ 1500 К. Увеличение дозы гелия вплоть до значения ~ $2,5 \cdot 10^{16}$ He/см² практически не изменят вида спектра термодесорбции как дейтерия, так и гелия (см. кривые 2, 3 и 4). Дальнейшее увеличение дозы гелия сопровождается изменениями в спектре, которые проявляются в появлении более высокотемпературного пика десорбции дейтерия с температурой максимума 540 К. Кривая десорбции гелия качественно изменилась, наблюдаются два превалирующих пика термодесорбции искаженной формы, что может быть объяснено пузырьковым механизмом выделения гелия (см. кривые 6–8).



Рис. 4. Спектры термодесорбции дейтерия (доза ~ 2 10^{16} D/см²) и гелия из образцов в зависимости от дозы имплантированного гелия: 1 – 0; 2 – ~ 1,2 · 10¹⁶ He/см²; 3 – ~ 1,8 · 10¹⁶ He/см²; 4 – ~ 2,5 · 10¹⁶ He/см²; 5 – ~ 3,6 · 10¹⁶ He/см²; 6 – ~ 5,5 · 10¹⁶ He/см²; 7 – ~ 8,8 · 10¹⁶ He/см²; 8 – ~ 1,2 · 10¹⁷ He/см²

Приняв температуры максимумов выделения тестирующей дозы в качестве характеристики температурного диапазона выделения дейтерия построена его зависимость верхнего предела температурного диапазона удержания дейтерия от дозы внедренного гелия (см. рис. 5). Отчетливо проявляется ступенчатый характер смещения верхнего предела температурного диапазона удержания дейтерия при достижении определенных концентраций предварительно внедренного гелия. В диапазоне доз 1 · 10¹⁶-3 · 10¹⁶ He/см² температурный диапазон удержания дейтерия увеличивается на ~ 40 К, а в диапазоне доз гелия $3,5 \cdot 10^{16} - 1,2 \cdot 10^{17}$ He/см² – увеличивается дополнительно на ~ 120 К. Следовательно, в диапазоне доз гелия $1 \cdot 10^{16} - 1.2 \cdot 10^{17} \text{ He/cm}^2$ лве ступеньки различных энергий связи дейтерия с ловушками: первая – в диапазоне доз гелия (1,2-3) · 10¹⁶ He/cm², в этом случае температурный диапазон удержания дейтерия простирается до ~ 500 К (температура максимума самого высокотемпературного пика в спектре термодесорбции дейтерия составляет $T_{\rm M} \sim 420$ К), а вторая – в диапазоне доз гелия $3.6 \cdot 10^{16}$ –1.2 10^{17} He/см². при этом температурный диапазон удержания дейтерия простирается до ~ 650 К (температура максимума самого высокотемпературного пика в спектре термодесорбции дейтерия составляет T_м~ 540 К). Отметим, что для водорода температурный диапазон удержания будет смещен на ~25 К в направлении понижения температуры, как это следует из изотопического эффекта, представленного выше.



Рис. 5. Зависимость температуры максимумов выделения тестирующей дозы дейтерия (~ $2 \cdot 10^{16}$ см⁻²) от дозы внедренного гелия

Квантовые энергетические состояния выделения дейтерия (водорода), а соответственно и удержания, говорят о различной природе водородных ловушек в сплаве типа Хастеллой-N, созданных предварительной имплантацией гелия. Это дает возможность утверждать о наличии в исследованном диапазоне доз (концентраций) гелия двух различных энергетических состояний системы гелий-металл.

Ступенчатый характер смещения температуры максимума выделения тестирующей дозы дейтерия свидетельствует о существовании диапазонов концентраций внедренного гелия, в пределах которых происходит формирование в имплантационном профиле залегания определенного фазового состояния системы гелий-металл с соответствующей энергией связи, что подтверждается неизменным положением водородного пика на температурной шкале. Влияние различных фазовых состояний системы гелий-металл выражается в изменении энергии активации десорбции дейтерия, которая с ростом дозы изменяется также ступенчато. Энергии активации десорбции дейтерия для двух фазовых состояний, полученных для образцов сплава типа Хастеллой-N при облучении гелием до дозы $1,2 \cdot 10^{17}$ см⁻² превышают энергию активации выделения дейтерия из необлученных образцов сплава. Соответственно, величины этих энергий следует отнести к значениям энергий диссоциации гелий-дейтеривых комплексов с различным содержанием атомов гелия.

Исходя из данных о дозах внедрения и профиле залегания проведены оценки концентрации внедренного гелия в профиле залегания. С ростом концентрации внедренного гелия вплоть до ~ 2 ат. % в спектрах термодесорбции как дейтерия, так и гелия наблюдается одинокий хорошо разрешенный пик. Другими словами энергетическое состояние системы Хастеллой-гелий не изменяется с ростом концентрации гелия до ~ 2 ат. %. Соответственно, предельная концентрация фазы твердого раствора гелия в сплаве Хастеллой-N равна ~ 2 ат. %.

Дальнейшее повышение концентрации гелия сопровождается изменениями в спектре, которые проявляются в появлении дополнительных пиков как гелия, так и дейтерия, что свидетельствует о фазовых изменениях в системе металлгелий. Увеличение дозы гелия вплоть до значения ~ $1,2 \cdot 10^{17}$ He/cm², соответствующее концентрации гелия ~ 15 ат. % Не практически не изменят вида спектра термодесорбции тестирующей дозы дейтерия, что свидетельствует о наличии в системе Хастеллой-гелий устойчивого фазового состояния вплоть до концентрации гелия ~ 15 ат. %. Учитывая, что гелий при температуре внедрения (температура облучения 300 К) находится в профиле залегания, фазовое состояние при этих концентрациях, соответствующее пику выделения дейтерия при 540 К, вызвано образованием гелиевых комплексов в решетке Хастеллоя-N.

Полученные результаты исследований показали, что наличие гелия в сплаве типа Хастеллой-N приводит к возрастанию температуры удержания водорода вследствие образования гелий-водородных комплексов. Возникновение следу-
ющего фазового состояния гелия только после завершения застройки предыдущего свидетельствует о квантовой природе гелиевых комплексов в металлах.

В связи с тем, что планируются высокие рабочие температуры использования сплавов типа Хастеллой, нами проведены исследования образцов, предварительная имплантация гелия в которые осуществлялась при температуре ~ 900 К. На рис. 6 для сравнения представлены спектры термодесорбции дейтерия и гелия из сплава типа Хастеллой-N при двух температурах одной и той же дозы имплантации гелия: а $- \sim 900$ K; b $- \sim 300$ K. Пик термодесорбциии дейтерия сместился в направлении возрастания температуры на ~ 50 К и стал более широким. Температурный диапазон десорбции гелия, имплантированного при $T \sim 900$ K, практически не изменился, тем не менее видно, что произошло перераспределение интенсивности двух основных пиков десорбции. Следовательно, изотопы водорода десорбируются из сплавов типа Хастеллой-N при температурах ниже 900 K как при наличии гелия, так и при его отсутствии. При этом прослеживается тенденция увеличения диапазона удержания дейтерия в направлении возрастания температуры с ростом температуры предварительной имплантации гелия.



Рис. 6. Спектры термодесорбции дейтерия (доза ~ $2 \cdot 10^{16} \text{D/cm}^2$) и гелия (доза ~ $1,2 \cdot 10^{17} \text{ He/cm}^2$) из сплава типа Хастеллой-N в зависимости от температуры имплантации гелия: а – ~ 900 K; b – ~ 300 K

Выводы

Показано, что предварительная имплантация ионов гелия приводит к увеличению температурного диапазона удержания изотопов водорода в направлении возрастания температуры. Смещение верхнего предела температурного диапазона удержания дейтерия имеет ступенчатый характер, обусловленный фазовыми состояниями системы Хастеллой-гелий. С ростом температуры предварительной имплантации гелия прослеживается тенденция увеличения температурного диапазона удержания водорода также в направлении роста температуры.

Предложенная диагностика водородом несомненно займет достойное место в ряду современных перспективных методик исследования, позволяющая получать количественные характеристики состояния систем гелий-металл.

Список литературы

1. Myers S. M., Besenbacher F., Brittiger J. Deuterium in He-implanted Fe: trapping and the surface permeation barrier // Appl. Phys. Lett. 1981. Vol. 39. P. 450–452.

2. Ogura M., Higuchi T., Yamaji N., Imai M., Itoh A. et al. Thermal behavior of hydrogen in helium-implanted high-purity SUS316L. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 1998. Vol. B136–138. P. 483–487.

3. Nagata S., Tsuchiya B., Sugawara T., Ohtsu N., Shikama T. Helium and hydrogen trapping in W and Mo single-crystals irradiated by He ions // J. Nucl. Mater. 2002. Vol. 307–311. P. 1513–1516.

4. Iwakiri H., Morishita K., Yoshida N. Effects of helium bombardment on the deuterium behavior in tungsten // J. Nucl. Mater. 2002. Vol. 307–311. P. 135–138.

5. Nagata S., Tsuchiya B., Ohtsu N., Sugawara T. et al. Hydrogen and deuterium uptake in helium implanted layer of Mo and W // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 313–316. P. 279–283.

6. Henriksson K. O. E., Nordlund K., Krasheninnikov A., Keinonen J. Difference in formation of hydrogen and helium clusters in tungsten // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87. P. 163113.

7. Lee H. T., Haasz A. A., Davis J. W., Macaulay-Newcombe R. J. Hydrogen and helium trapping in tungsten under single and sequential irradiations // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 360. P. 196–207.

8. 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.

9. Novikov V. M., Ignat'ev V. V., Fedulov V. I., Cherednikov V. N.. Molten-salt nuclear energy devices: prospects and problems (in Russian). Moscow: «Ehnergoiz-dat publ.». 1990. P. 192.

10. Ul'yanin E. A., Svistunova T. V., Levin F. L. High corrosion-resistance alloys (in Russian). Moscow: «Metallurgiya publ.». 1987. P. 88.

11. Azhazha V. M., Bakai A. S., Lavrinenko S. D., Bobrov Yu. P. et al. Alloys for molten-salt reactors. Вопросы атомной науки и техники. Сер. «Физика радиационных повреждений и радиационного материаловедение». 2005. Вып. 4/87. С. 40–47.

HYDROGEN DIAGNOSTICS OF PHASES STATES HELIUM-HASTELLOY

I. M. Neklyudov, O. M. Morozov, V. G. Kulish, V. I. Zhurba, S. D. Lavrinenko, O. G. Galytsky¹

National Science Center «Kharkov Institute of Physics and Technology», 1 Akademicheskaya St., 61108 Kharkov, Ukraine

¹G. S. Skovoroda National Pedagogical University at Kharkov, Ukraine morozov@kipt.kharkov.ua

Thermal desorption spectrometry was used to investigate the temperature range of hydrogen isotope retention in a Hastelloy-N type alloy that had previously been implanted with helium. Helium implanted in the dose range $1 \cdot 10^{16} - 1.2 \cdot 10^{17}$ He/cm² provided additional traps for retention of hydrogen, with the hydrogen release temperature increasing as the implanted helium dose increased. The step character of the release and retention processes bears witness to the presence of two-phase states in the metal-helium system.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДЕСОРБЦИИ ТРИТИЯ ИЗ ОБРАЗЦОВ НЕКОТОРЫХ СТАЛЕЙ В ЗАМКНУТЫЙ ОБЪЕМ

В. М. Изгородин, А. П. Пепеляев

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия anton.pepelyaev@gmail.com

В статье рассматриваются особенности выделения трития из некоторых материалов, которые могли бы применяться в комплексах по изготовлению и доставке мишеней для инерциального термоядерного синтеза. Приведены результаты исследования кинетики выделения газообразного трития из образцов, изготовленных из сталей 30, 12X18H10T и сплава ЭП534У-ИД, предварительно насыщенных изотопами водорода. Регистрировались характеристические спектры аргона, возбужденных электронами, образующимися при распаде трития. Исследование показало, что выделение трития из образцов носит нелинейный характер, причем, в случае со сталью 30 этот процесс замедлен по сравнению с остальными материалами, что обусловлено особенностями поверхности образцов из этого материала.

Введение

Особую важность при использовании термоядерных реакторов имеет вопрос радиационной безопасности, в том числе, проблемы, связанные с наводороживанием конструкционных материалов, используемых в комплексах по изготовлению и доставке термоядерных мишеней в камеру зажигания. Как известно, при изготовлении мишеней для инерциального термоядерного синтеза, наполнение ключевого элемента мишени – стеклянной полой микросферы – дейтерий-тритиевой смесью происходит в специальной камере наполнения при высоких температуре и давлении (до 300 °С и 600 атм.). Элементы камеры, а также транспортировочный контейнер насыщаются тритием. При цикличной работе термоядерного реактора возможно многократное использование этих узлов комплекса после детритизации или без таковой. Проведенное нами исследование заключалось в изучении характера выделения газообразного трития в замкнутый объем некоторыми конструкционными материалами при комнатной температуре, т. е. при условиях нахождения комплекса между операциями наполнения-транспортировки.

Эксперимент

Исследования проводились на образцах из трех материалов: сталь 30, нержавеющая сталь 12Х18Н10Т и сплав ЭП543У-ИД. Эти материалы были выбраны как возможные материалы для изготовления деталей камеры наполнения. Из этих материалов были изготовлены цилиндрические образцы длиной 10 мм и диаметром 4 мм. Насыщение образцов проводилось при температуре 250 °C в течение 5 суток в камере, заполненной смесью D-T (0,5:0,5) до давления 40 атм.

После наводороживания проводился мониторинг скорости счета рентгеновских квантов – регистрировались рентгеновские спектры аргона, в среду которого происходила десорбция газообразного трития из образцов, с применением Si(Li)-детектора, для чего образцы по отдельности помещались в герметичный полый алюминиевый цилиндр (длина 80 мм, внутренний диаметр 25 мм), заполненный аргоном до 1 атм., в одном торце которого находилось приемное окно детектора (рис. 1). Образующиеся в результате распада трития β-электроны возбуждали рентгеновское излучение К-полосы аргона. Сигнал К-линий аргона накапливался в течение 30 мин для каждого измерения. Аналогичная методика использовалась в [1].



Рис. 1. Схема эксперимента

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приводятся результаты измерений скорости счета квантов рентгеновского излучения К-полосы аргона, возбуждаемого β-электронами выделившегося из образцов трития.

Из приведенных графиков видно, что в начальный период скорость счета растет и эта зависимость имеет нелинейный характер. Затем увеличение скорости счета происходит линейно. Изменение скорости счета от времени хорошо описывается уравнением

$$\dot{N} = a + bt + c \exp(-t/\tau). \tag{1}$$

Величины коэффициентов a, b, c, τ для образцов из разных материалов приведены в табл. 1, на рис. 2 сплошными линиями представлены вычисленные по формуле (1) зависимости $\dot{N} = f(t)$.

Таблица 1

| Образец | <i>а</i> , имп/мин | <i>b</i> , имп/(мин · сут.) | <i>С</i> , имп/мин | τ, cyτ. |
|------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|------------|
| Сталь 30 | 2,616 | 0,0655 | - 2,903 | 21,618 |
| Сталь 12Х18Н10Т | 12,74 | 0,247 | - 12,693 | 2,472 |
| Сплава ЭП543У-ИД | 36,4 | 0,692 | - 32,03 | 3,424 |

Значения коэффициентов для образцов

Скорость счета импульсов пропорциональна плотности частиц трития и аргона и определяется выражением

$$\dot{N} = n_T n_{\rm Ar} A \sigma G, \tag{2}$$

где A и n_T – постоянная распада и плотность частиц трития в объеме; γ – эффективность флуоресценции; n_{Ar} – плотность атомов аргона; σ – коэффициент, определяющий количество возбуждений К-оболочки аргона одним β -электроном трития; G – геометрический фактор, учитывающий поглощение регистрируемого излучения в газе и эффективность детектора [2].

Из результатов, представленных на рис. 2 и в табл. 1, можно сделать следующие выводы.

Во-первых, количество трития десорбированного из образцов в замкнутый объем, наибольшее для сплава ЭП543У-ИД и наименьшее для стали 30. Из [2] следует, что при десорбции трития из образцов скорость уменьшения количества трития в приповерхностном слое наибольшая для образцов из сплава ЭП543У-ИД и наименьшая для стали 30. Таким образом, наиболее быстро дегазируется приповерхностный слой образцов из сплава ЭП543У-ИД, а медленней всего из изучаемых трех материалов - приповерхностный слой образцов из стали 30. Это связано, по-видимому, с наличием слоя окисла на поверхности стали 30, образовавшегося после выдержки образцов на воздухе.

Во-вторых, линейный участок зависимости скорости счета квантов в области энергий К-полосы аргона, а следовательно и концентрации трития в газе, от времени для нержавеющей стали и сплава ЭП543У-ИД начинается примерно через один и тот же промежуток времени (через ≈ 10 суток), а для стали 30 значительно позднее (через 30–40 суток). Концентрация трития в газе в момент перехода к линейному характеру зависимости наибольшая для сплава ЭП543У-ИД и наименьшая для стали 30.

Выводы

В результате исследования было получено, что накопление в замкнутом объеме трития, вышедшего из цилиндрических образцов из сплава ЭП543У-ИД, сталей 12Х18Н10Т и 30 имеет сначала экспоненциальный характер, а затем становится линейным. При этом концентрация трития в газовой среде наибольшая в случае с ЭП543У-ИД и наименьшая в случае со сталью 30. Причина этого – наличие окисной пленки на поверхности образца из стали 30.



Рис. 2. Изменение скорости счета рентгеновских квантов К-полосы аргона, возбужденного β-электронами трития, вышедшем из образца: а – сплав ЭП543У-ИД; б – нержавеющая сталь 12Х18Н10Т; в – сталь 30 (см. также с. 43)



Рис. 2. Окончание

Список литературы

Shmayda C. R., Shmayda W. T., Kherani N. P. Monitoring tritium activity on surfaces: recent development // Fusion science and technology. May 2002. Vol. 41. P. 500.
Izgorodin V. M., Abzaev F. M., Balyaev A. P., Bessarab A. V. et. al. Target technology development for the research of high energy density physics and inertial fusion at the RFNC-VNIIEF. Laser and Particle Beams. Dec 2009. Vol. 27, N 4. P. 657–680.

RESEARCH OF TRITIUM DESORPTION KINETICS FROM SOME STEELS INTO CLOSED VOLUME

V. M. Izgorodin, A. P. Pepelyaev

RFNC-All-Russian Research Institute of Experimental Physics, Sarov anton.pepelyaev@gmail.com

Peculiarities of tritium desorption from some materials that could be used in ICF targets fabrication and delivery systems are studied in the given work. Results of research of gaseous tritium desorption from samples made of steel 30, steel 12X18H10T and alloy EP543U-ID saturated with hydrogen isotopes are given. Characteristic spectra of argon excited with electrons being generated during tritium decay are used in the research. It is shown that tritium desorption character is linear, though that process in steel 30 is much more slower and that depends on samples surface features.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТРИТИЯ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОБРАЗЦОВ ИЗ СТАЛЕЙ 30, 12Х18Н10Т И СПЛАВА ЭП543У-ИД, НАСЫЩЕННЫХ ИЗОТОПАМИ ВОДОРОДА

В. М. Изгородин, А. П. Пепеляев

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия anton.pepelyaev@gmail.com

Проведено исследование распределения тяжелого изотопа водорода в приповерхностном слое образцов из сталей 30, 12X18H10T и сплава ЭП543У-ИД, предварительно насыщенных изотопами водорода. Измерение содержания трития было выполнено с помощью метода регистрации вторичного излучения, возбуждаемого в образцах при распаде радиоактивного изотопа водорода. Показано, что для стали 12X18H10T и сплава ЭП543У-ИД характер распределения трития одинаков - на поверхности его концентрация минимальна, она начинает увеличиваться по мере удаления от поверхности образца и выходит на плато на глубине приблизительно 30 мкм. Для стали 30 картина противоположная – на поверхности концентрация трития имеет максимальное значение, она уменьшается до минимальной постоянной величины на глубине 20 мкм. Во всех случаях характер изменения концентрации трития от поверхности образца образиа описывается экспоненциальной функцией.

Введение

При взаимодействии конструкционных материалов (КМ) с тритийсодержащими средами КМ насыщаются тритием. Вследствие этого их механические свойства изменяются. Как правило, эти изменения приводят к охрупчиванию металлов и сплавов, что не может не сказаться на прочности конструкций, изготовленных из этих материалов. Особое внимание этому явлению стоит уделить в том случае, если речь идет о термоядерных реакторах и т. п., поскольку вопросы радиационной безопасности весьма актуальны при создании современных энергетических установок такого типа.

В статье рассматривается вопрос распределения трития в приповерхностном слое образцов из сталей 30, 12Х18Н10Т и сплава ЭП543У-ИД, предварительно насыщенных тритием, так как интересным представляется изучить характер изменения концентрации трития в материале, контактирующем с тритийсодержащей средой.

Эксперимент

Исследования проводились на цилиндрических образцах длиной 10 мм, диаметром 4 мм из сталей 30, 12Х18Н10Т и сплава ЭП543У-ИД, которые предполагается использовать в качестве КМ для основных узлов комплекса по изготовлению лазерных термоядерных мишеней (в том числе наполнению мишеней дейтерий-тритиевой смесью).

Насыщение образцов проводилось при температуре 250 °C в течение 5 суток в камере, заполненной смесью D-T (0,5 : 0,5) до давления 40 атм.

Каждый образец после насыщения тритием пошагово протравливался в смеси соляной и азотной кислот (в соотношение 3 к 1). Толщина удаленного слоя определялась взвешиванием на весах ВЛР-20 с точностью до $5 \cdot 10^{-5}$ г с последующим расчетом при известной плотности материала. Средняя толщина удаленного слоя составила примерно 3 мкм. Общая глубина травления от 30 до 140 мкм. После каждого шага травления Si(Li) детектором регистрировалась скорость счета рентгеновских квантов возникших у поверхности образца в результате распада трития, содержащегося в нем, с образованием бетаэлектронов. Среднее время проведение одного измерения – 10 мин.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, 2 приводятся полученные результаты по регистрации скорости счета исследуемых образцов.

Для стали 12Х18Н10Т и сплава ЭП543У-ИД картина изменения скорости счета схожа – на поверхности образца скорость минимальна, она начинает увеличиваться по мере удаления от поверхности образца и достигает плато приблизительно на глубине 20–25 мкм. Характер распределения трития в стали 12Х18Н10Т сходен с характером распределения ³Не, обнаруженном в тритированном цилиндрическом образце из такой же стали [2]. Равномерное распределение ³Не в центральной части образца резко уменьшается до нуля вблизи поверхности.

Для стали 3 картина совсем другая – на поверхности образца скорость счета максимальна, она уменьшается до минимальной постоянной величины по экспоненте. Такой характер изменения скорости счета можно объяснить особенностями поверхности образца из стали 30. Поскольку этот материал подвержен коррозии и после насыщения тритием поверхность образца в дальнейшем (при первом шаге измерения скорости счета) не подвергалась ни механической, ни химической обработке, то на поверхности образца образовалось соединение



из окислов железа и изотопов водорода, содержащих больше трития, чем «чистый» тритированный металл. Этот же слой препятствует десорбции трития из образца.

б

Рис. 1. Изменение скорости счета рентгеновских квантов у поверхности образцов в зависимости от расстояния от поверхности образца: а – сплав ЭП543У-ИД; б – сталь 12Х18Н10Т



Рис. 2. Изменение скорости счета рентгеновских квантов у поверхности образца из стали 30 в зависимости от расстояния от поверхности образца

Выводы

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что тритий в приповерхностном слое образцов из стали 12Х18Н10Т и сплава ЭП543У-ИД распределяется равномерно и лишь около поверхности его концентрация резко уменьшается практически до нуля. Такой характер распределения трития, видимо, обусловлен более активными процессами диффузии трития на границе двух сред.

Распределение трития в образце из стали 30 иное, чем в образцах из стали 12X18H10T и сплава ЭП543У-ИД. Концентрация трития в стали 30 максимальна на самой поверхности и резко уменьшается по мере удаления от поверхности образца, оставаясь постоянной до глубины 150 мкм от поверхности образца. Причиной такого эффекта является способность этой стали окисляться на воздухе и вступать в реакции с образованием соединений, содержащих изотопы водорода. Оксидная пленка, образовавшаяся после насыщения образца тритием, препятствует его свободному выходу при нормальных условиях.

Список литературы

1. Masao Matsuyama, Tadayuki Murai, Kuniaki Watanabe. Quantitative measurement of surface tritium by β -ray-induced *x*-ray spectrometry. Fusion science and technology. May, 2002. Vol. 41. P. 505.

2. Малков И. Л., Юхимчук А. А., Златоустовский С. В. Расчетно-экспериментальное исследование процесса насыщения ³Не металлов // Сб. докладов 2 международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», IHISM-04. 2005. С. 111–118.

RESEARCH OF TRITIUM DISTRIBUTION IN NEARSURFACE LAYER OF STEEL 30, 12X18H10T AND EP543U-ID SAMPLES SATURATED WITH HYDROGEN ISOTOPES

V. M. Izgorodin, A. P. Pepelyaev

RFNC-All-Russian Research Institute of Experimental Physics, Sarov anton.pepelyaev@gmail.com

Research of heavy hydrogen isotope distribution in nearsurface layer of steel 30, 12X18H10T and alloy EP543U-ID samples saturated with hydrogen isotopes are is carried out. Tritium concentration was measured with the help of secondary tritium decay radiation registration. Tritium is distributed similarly in steel 30, 12X18H10T and alloy EP543U-ID. Tritium concentration is minimal near the surface and is increasing depthward. Situation in steel 30 is opposite. It is maximal at the surface and is decreasing depthward. Tritium distribution can be approximated with exponential function in all cases.

СЕКЦИЯ 2

ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА НА СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ВОДОРОДА НА ИСТИННУЮ ДИАГРАММУ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ХРОМОНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ХН40МДТЮ

И. Л. Малков, И. Е. Бойцов, И. П. Максимкин, Н. Ю. Туманова, Е. В. Шевнин, А. А. Юхимчук

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия

В работе приведены результаты испытаний на растяжение цилиндрических образцов из хромоникелевого сплава ХН40МДТЮ в диапазоне температур 20–600 °C в среде водорода при давлении 80 МПа и на воздухе, описана методика построения истинных диаграмм деформирования на участке равномерного деформирования (то есть, до момента образования шейки при максимальной нагрузке на образце), приведены аналитические описания истинных диаграмм деформирования.

Показано, что водород оказывает влияние на величину равномерной деформации ($\overline{\epsilon}_{iB}$) и это влияние зависит от температуры испытаний (T_{ucn}): максимальное относительное снижение величины равномерной деформации наблюдается при $T_{ucn} = 300$ °C и составляет ≈ 50 %, что свидетельствует о заметном охрупчивании материала. В исследованном диапазоне температур (20–600 °C) при деформациях $\leq \overline{\epsilon}_{iB}$ наблюдается удовлетворительное совпадение истинных диаграмм деформирования сплава ХН40МДТЮ в водороде и на воздухе.

Введение

Интерес к проблеме влияния водорода на механические свойства конструкционных материалов (КМ) в последние десятилетия связан с возрастающими требованиями к надежности эксплуатации оборудования, работающего с водородосодержащими средами (химические отрасли, энергетика и т. д.). Важным аспектом в решении этой проблемы является исследование процесса деформирования КМ при активном воздействии водородосодержащей среды. Имеется большое количество данных о влиянии водорода на стандартные характеристики механических свойств КМ (σ_B , $\sigma_{0,2}$, δ , ψ) [1–4]. В то же время для решения задач о предельном состоянии элементов конструкций необходимо иметь максимально полное описание процессов деформирования и разрушения КМ, и диаграмма деформирования, устанавливающая связь между нагрузкой (напряжением) и деформацией, «остается единственно доступным источником знаний об индивидуальных механических свойствах конкретного материала» [5].

Результатов исследований влиянии водорода на диаграммы деформирования КМ сравнительно немного [3, 4, 6–8] и они, как правило, противоречивы, так как воздействие водорода на процесс деформирования зависит от многих факторов, таких как химический состав и структура КМ, концентрация и распределение водорода в КМ, условия испытаний и т. д. Например, в работе [6] показано, что концентрация дейтерия $4,7 \text{ см}^3 \cdot D_2/\text{см}^3 \cdot \text{Ме}$ в нержавеющей стали 304L слабо влияет на диаграмму деформирования при температуре ~ 220 К и скорости деформации 0,0085 мм/с. В то же время в титановом сплаве ВТ6 водород оказал заметное влияние на диаграмму деформирования [7]. Авторы работы [3] отмечают, что при электролитическом наводороживании стали 12Х18Н10Т существенно изменяется пластическое деформирование стали на начальной стадии нагружения, при дальнейшем нагружении влияние водорода снижается, а в работе [4] приводятся прямо противоположные данные – водород не влияет на начальную область пластического деформирования стали, а заметное водородное охрупчивание имеет место только после достижения максимальной нагрузки. В связи с этим для теории и практики водородного охрупчивания представляют определенный интерес новые экспериментальные результаты по исследованию влияния водорода на диаграммы деформирования промышленных конструкционных материалов.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния внешнего водорода высокого давления на диаграмму деформирования жаропрочного дисперсионно-твердеющего сплава аустенитного класса ХН40МДТЮ.

1. Диаграммы деформирования

Наиболее распространенным видом механических испытаний КМ является испытание образцов на растяжение. Обычно при испытании на растяжение записывается зависимость осевой растягивающей нагрузки P от абсолютного удлинения образца Δl (машинная диаграмма деформирования). Типичный вид машинной диаграммы (МДД) деформирования приведен на рис. 1. С помощью МДД определяют такие характеристики механических свойств КМ, как предел пропорциональности $\sigma_{nц}$, предел упругости σ_{yn} , условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, временное сопротивление σ_B . На МДД можно выделить три участка: участок упругой деформации I, участок равномерной упругопластической деформации II и участок локализации деформации III. На участь ке I деформация КМ является упругой и наблюдается линейная зависимость между нагрузкой и абсолютным удлинением: $P = \kappa \cdot \Delta l$ (закон Гука).



Рис. 1. Машинная диаграмма деформирования

В инженерной практике за границу участка I обычно принимают нагрузку $P_{0,2}$, при которой остаточная (пластическая) деформация образца равна 0,2 %. Деформация образца на участке II является упругопластической, по всей длине образца деформация поперечного сечения одинаковая, а удлинение – равномерное. Нагрузка монотонно увеличивается от $P_{0,2}$ до максимальной нагрузки $P_{\rm B}$, но зависимость P от Δl уже не является линейной. Для пластичных KM при $P_{\rm B}$ величина остаточных деформаций составляет от 10 до 15 %. За максимумом $P_{\rm B}$ МДД имеет нисходящую ветвь (участок III). Деформация образца локализуется, что ведет к образованию местного сужения в виде «шейки» и к падению нагрузки P. Участок III заканчивается разрушением образца при нагрузке $P_{\rm K}$.

Так как нагрузка и абсолютное удлинение зависят от формы и размеров образцов и непосредственное использование МДД для расчетов на прочность и исследование поведения КМ невозможно, то результаты экспериментальных исследований механических свойств КМ обычно представляют в виде графика зависимости условных напряжений σ от условных деформаций ε , ψ . При этом нагрузку на образце относят к первоначальной площади поперечного сечения F_0 , удлинение образца $\Delta l_0 = l - l_0 \kappa l_0$, уменьшение площади поперечного сечения $\Delta F = F_0 - F \kappa F_0$

$$\sigma = \frac{P}{F_0}; \quad \varepsilon = \frac{\Delta l_0}{l_0}; \quad \psi = \frac{\Delta F}{F_0}.$$
 (1)

В выражениях (1) не учитывается изменение площади поперечного сечения образца и его неравномерное деформирование по длине. График зависимости условных напряжений от условных деформаций $\sigma = f(\varepsilon)$ называется условной диаграммой деформирования (УДД) (рис. 2, кривая а).



Рис. 2. Условная (а) и истинная (б) диаграммы деформирования

УДД в определенных пределах не зависит от геометрии и размеров образцов и позволяет помимо стандартных характеристик механических свойств КМ (опц,

 σ_{yn} , $\sigma_{0,2}$, σ_B) определять также модуль упругости ($E = tg\beta$), наибольшую равномерную деформацию (ε_B , ψ_B), деформацию образца при разрушении (ε_k , ψ_k). Важным свойством УДД является то, что она адекватно описывает поведение пластичных КМ в области малых упруго-пластических деформаций и хрупких КМ вплоть до разрушения. Это обусловливает ее широкое использование при расчетах напряженно-деформированного состояния (НДС) и исследованиях механических свойств КМ.

Основной недостаток УДД связан с допущением о неизменности поперечного сечения образца и равномерности деформации. В действительности площадь поперечного сечения непрерывно уменьшается, а при некоторой величине деформации нарушается равномерное деформирование образца (образование шейки). Поэтому для решения задач, характеризующихся большими деформациями (то есть при деформациях, превышающих несколько процентов), необходимо располагать истинной диаграммой деформирования (ИДД). Для построения ИДД ($\sigma_i = f(\varepsilon_i)$) определяют истинные напряжения и деформации

$$\sigma_i = \frac{P}{F}$$
; $\varepsilon_i = \ln \frac{l}{l_0}$ (при равномерной деформации); $\psi_i = \ln \frac{F}{F_0}$. (2)

Типичный вид ИДД приведен на рис. 2 (кривая б). Как следует из формул (1) и (2) при деформациях до ≈ 3 % ИДД и УДД практически совпадают. Расхождение между ИДД и УДД существенно проявляются к моменту, когда $\sigma \approx \sigma_B$. После достижения максимальной нагрузки условные напряжения уменьшаются, в то время как истинные напряжения продолжают увеличиваться. Понижение нагрузки и, соответственно, условных напряжений, обусловлено способом испытания образцов (растяжение), при котором происходит образование шейки. При других видах испытаний (например, кручение, изгиб) этого явления не наблюдается. Таким образом, истинные напряжения имеют больший физический смысл, чем условные.

2. Методика

Испытаниям на растяжение подвергались стандартные цилиндрические образцы с диаметром рабочей части 3 мм (тип IV, № 9, ГОСТ 1497-84) из жаропрочного дисперсионно-твердеющего сплава аустенитного класса ХН40МДТЮ (химический состав, % по массе: $C \le 0.04$; Si ≤ 0.5 ; Mn ≤ 0.80 ; Cr 14,0–17,0; Ni 39,0–42,0; Ti 2,5–3,2; Al 0,7–1,2; Mo 4,4–6,0; Cu 2,7–3,3 [9]). Сплав ХН40МДТЮ был термообработан по следующему режиму: старение при 600–630 °C в течение 6–8 ч, охлаждение на воздухе.

Цилиндрические образцы испытывались на растяжение на воздухе и в среде водорода высокого давления (80 МПа) в диапазоне температур 20–600 °С. Испытания образцов на воздухе проводились на модернизированной установке на базе разрывной машины UTS 100К [10], а в среде водорода – на установке для испытания на растяжение образцов в среде водорода высокого давления [11].

Сплав ХН40МДТЮ при температуре 20 °С имеет следующие исходные механические свойства: $\sigma_B = 1346 \text{ MIa}$, $\sigma_{0,2} = 970 \text{ MIa}$, $\delta = 18,9 \%$, $\psi = 43,3 \%$.

В процессе испытаний фиксировалась зависимость осевой растягивающей нагрузки P от деформации Δl системы «образец-машина» и определялись температурные зависимости механических свойств (σ_B , $\sigma_{0,2}$, относительного удлинения после разрыва – δ , относительного сужения после разрыва – ψ) сплава ХН40МДТЮ. Водородное охрупчивание сплава ХН40МДТЮ оценивалось величиной $\beta = X_H/X_0$, где X_H и X_0 – изучаемая характеристика механических свойств при воздействии водорода и в исходном состоянии соответственно Перестройка машинной диаграммы деформирования в условную и истинную диаграммы деформирования в области равномерного деформирования образцов, то есть до напряжений σ_{iB} и максимальной равномерной деформации ε_{iB} , соответствующих максимальной нагрузке на образце P_B , проводилась по методике, приведенной в работе [12].

Для аналитического определения НДС при расчетах за пределами упругости и определения несущей способности элементов конструкций, например методом конечных элементов [13], необходимо иметь аналитическое описание диаграммы деформирования. Вопросам математической аппроксимации диаграмм деформирования посвящено большое число работ [5, 14–17]. В настоящей работе, как наиболее простые и удобные в инженерных расчетах на прочность, были использованы линейная [15] и степенная [17] аппроксимации диаграммы деформирования сплава ХН40МДТЮ на участке равномерного деформирования. Диаграмму деформирования удобно записывать в относительных

координатах $\overline{\sigma}_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{0,2}}$ и $\overline{\varepsilon}_i = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{0,2}}$, где $\varepsilon_{0,2}$ – деформация, соответствующая $\sigma_{0,2}$.

Линейная аппроксимация диаграммы деформирования записывается в виде кусочно-линейной функции [15]:

$$\overline{\sigma}_{i} = \begin{cases} \overline{\varepsilon}_{i}, \text{ если } \overline{\varepsilon}_{i} \leq 1, \\ \overline{E}_{T} \overline{\varepsilon}_{i}, \text{ если } \overline{\varepsilon}_{i} > 1. \end{cases}$$
(3)

где \overline{E}_{T} – относительный модуль упрочнения ($\overline{E}_{T} = E_{T}/E$; *E*, *E*_T – модули Юнга и упрочнения, соответственно).

Аппроксимация диаграммы деформирования степенной функцией по сравнению с линейной позволяет более точно описать нелинейную часть ИДД [17]. В этом случае при $\overline{\varepsilon}_i > 1$ функция $\overline{\sigma}_i = f(\overline{\varepsilon}_i)$ имеет вид:

$$\overline{\sigma}_i = A \overline{\varepsilon}_i^n, \tag{4}$$

где *А* – константа, *n* – коэффициент деформационного упрочнения, зависящий от химического состава и структурного состояния КМ.

Результаты исследований и их обсуждение

Влияние водорода при давлении 80 МПа на стандартные характеристики механических свойств сплава ХН40МДТЮ в диапазоне температур 20–600 °С показано на рис. 3.



Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов влияния водорода на характеристики механических свойств сплава ХН40МДТЮ

Поведение сплава ХН40МДТЮ в среде водорода при растяжении характеризуется умеренным уменьшением предела прочности σ_B в диапазоне температур 200–500 °C, при этом влияние водорода на условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ практически отсутствует. Характеристики пластичности существенно снижаются при температурах больше ≈ 200 °C. Таким образом сплав ХН40МДТЮ по сравнению с большинством сталей имеет расширенный температурный диапазон водородного охрупчивания, сдвинутый в область более высоких температур. Аналогичный характер водородного охрупчивания дисперсионно-твердеющих железо-никелевых сплавов отмечается и в работе [18].

Типичный вид диаграмм деформирования сплава ХН40МДТЮ в водороде и на воздухе приведены на рис. 4. На рис. 4, а – температура испытаний равна 20 °С, видно, что диаграммы деформирования на воздухе и в водороде практически совпадают, равны и равномерные деформации ($\overline{\varepsilon}_{iB} \approx 20$), а, следовательно, среда испытаний на поведение сплава ХН40МДТЮ при нагружении не повлияла. Иная картина (рис. 4, б) наблюдается при испытании образцов при 300 °С – диаграммы деформирования на воздухе и в водороде совпадают до достижения максимальной нагрузки на образце, испытывавшемся в водороде ($\overline{\sigma}_{iB} \approx 1,35$). Далее при нагружении образца в водороде происходит локализации пластической деформации, то есть образуется шейка, а образец на воздухе продолжает деформироваться до $\overline{\sigma}_{iB} \approx 1,54$. При этом равномерная деформации образцов, испытанных в водороде.



Рис. 4. Типичные диаграммы деформирования сплава ХН40МДТЮ: <u>а – температура 20 °C; б – температура 300 °C;</u> <u>— воздух;</u> — водород

Температурная зависимость $\overline{\sigma}_{iB}$ и $\overline{\epsilon}_{iB}$, характеризующих максимальную равномерную деформацию сплава ХН40МДТЮ при испытании на воздухе и в водороде, приведена на рис. 5.



Рис. 5. Температурная зависимость коэффициентов влияния водорода $\beta_{\overline{\sigma}_{iR}}, \beta_{\overline{\epsilon}_{iR}}$

Влияние водорода на $\overline{\sigma}_{iB}$ и $\overline{\epsilon}_{iB}$ аналогично влиянию водорода на стандартные характеристики механических свойств (рис. 3): водородное охрупчивание сплава ХН40МДТЮ наблюдается в интервале температур 200–500 °С.

Результаты математической аппроксимации диаграммы деформирования сплава ХН40МДТЮ на воздухе и в водороде представлены в таблице и на рис. 6. Анализ диаграмм деформирования сплава ХН40МДТЮ показывает, что его поведение в области упругопластической деформации удовлетворительно описывается линейной функцией (3) (рис. 6, а). Повышение точности расчетов можно достичь применением степенной аппроксимации $\overline{\sigma}_i = A\overline{\varepsilon}_i^n$ (4), в этом случае разница между экспериментальными и расчетными значениями не превышает ≈ 2 % (рис. 6, а). Коэффициент *A* в формуле (4) для упрощения прочностных расчетов с точностью, достаточной для практического применения, можно принять равным ≈ 1. При степенной аппроксимации диаграммы деформирования удобно представлять в логарифмических координатах, в этом случае коэффициент упрочнения n представляет собой тангенс угла наклона прямой $\ln \overline{\sigma}_i = n \ln \overline{\varepsilon}_i$ (рис. 6, б).

Таблица

| Температура, <i>Е</i> · 10 ⁻ | | Линейная аппроксимация | | | | Степенная аппроксимация | | | | | |
|---|-------|-----------------------------|--------|-----------------------------|---------|-------------------------|--------|-------|------|---------|-------|
| | | BO3 | воздух | | водород | | воздух | | | водород | |
| °C | мПа | $\overline{E}_{\mathrm{T}}$ | R^2 | $\overline{E}_{\mathrm{T}}$ | R^2 | A | п | R^2 | A | п | R^2 |
| 20 | 2,084 | 0,039 | 0,855 | 0,038 | 0,882 | 0,99 | 0,142 | 0,988 | 0,97 | 0,162 | 0,991 |
| 200 | 1,956 | 0,047 | 0,837 | 0,053 | 0,951 | 1,0 | 0,158 | 0,995 | 0,99 | 0,158 | 0,996 |
| 300 | 1,885 | 0,048 | 0,786 | 0,063 | 0,926 | 1,0 | 0,156 | 0,998 | 1,0 | 0,144 | 0,998 |
| 400 | 1,800 | 0,051 | 0,806 | 0,057 | 0,889 | 0,99 | 0,160 | 0,997 | 0,99 | 0,136 | 0,986 |
| 500 | 1,750 | 0,048 | 0,716 | 0,058 | 0,813 | 1,01 | 0,141 | 0,998 | 1,01 | 0,134 | 0,987 |
| 600 | 1,663 | 0,058 | 0,775 | 0,055 | 0,790 | 1,02 | 0,143 | 0,998 | 1,02 | 0,144 | 0,997 |

Параметры аппроксимационных зависимостей диаграмм деформирования

 R^{2} – величина достоверности аппроксимации, $R^{2} = 1 - \frac{\sum (Y_{i} - \hat{Y}_{i})^{2}}{(\sum Y_{i}^{2}) - \frac{(\sum Y_{i})^{2}}{(\sum Y_{i}^{2})^{2}}$







б – аппроксимированные диаграммы деформирования в логарифмических координатах:
— воздух;

Выводы

Проведены исследования водородостойкости сплава ХН40МДТЮ в диапазоне температур 20–600 °С и при давлении водорода 80 МПа; показано, что водородное охрупчивание проявляется в интервале 200–500 °С, при этом максимальное снижение механических свойств наблюдается при 300 °С.

Построены истинные диаграммы деформирования сплава ХН40МДТЮ при испытаниях на растяжение на воздухе и в водороде. Испытание образцов на растяжение в водороде приводит к более ранней локализации деформации (образование шейки), до момента образования шейки диаграммы деформирования на воздухе и в водороде практически совпадают во всем исследованном диапазоне температур (20–600 °C).

Определены параметры уравнений линейной и степенной аппроксимации диаграмм деформирования сплава ХН40МДТЮ, что позволяет использовать полученные зависимости $\overline{\sigma}_i = f(\overline{\epsilon}_i)$ для проведения прочностных расчетов элементов конструкций в упругопластической области.

Список литературы

1. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985.

2. Арчаков Ю. А. Водородная коррозия стали. М.: Металлургия, 1985.

3. Ткачев В. И., Холодный В. И., Левина И. Н. Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода. Львов: Вертикаль, 1999.

4. Швед М. М. Изменение эксплуатационных свойств железа и стали под влиянием водорода. Киев, Наукова Думка, 1985.

5. Александрова О. В., Маркочев В. М. Математическое описание диаграмм деформирования. Заводская лаборатория. 2003. Т. 69, № 4. С. 49–52.

6. Caskey G. R., Jr. «Effect of Hydrogen on Work Hardening of Type 304L Austenitic Stainless Steel», DP-MS-80-129, April 27, 1981.

7. Федотов В. П. Моделирование диаграммы деформирования металлов при воздействии температуры и диффузии водорода. Металлы. 1997, № 3. С. 58–64.

8. Мороз Л. С., Чечулин Б. Б. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1967.

9. Ульянин Е. А. Коррозионностойкие стали и сплавы. Справочник. М.: Металлургия, 1991.

10. 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 °C до + 300 °C // Сб. докладов Четвертой международной Школы молодых ученых и специалистов «Взаи-

модействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM-08 JUNIOR).» Нижний Новгород, 04–08 июля 2008 года. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 280–286.

11. Хабаров Ю. А., Базунов А. В., Бойцов И. Е. и др. Физико-механические свойства конструкционных материалов в водородосодержащих средах // Сб. докладов международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-01.» Саров, 02–06 апреля 2001 года. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2002. С. 102–111.

12. Коршунов А. И., Кравченко Т. Н., Савельева О. М. К вопросу о построении диаграммы напряжений путем пересчета машинной диаграммы. Проблемы прочности. 1982. Т. 48, № 9. С. 93–95.

13. Каплун А. Б., Морозов Е. М., Олферьева М. А. ANSYS в руках инженера: Практическое руководство. М.: Едиториал УРСС, 2003.

14. Фридман Я. Б. Механические свойства металлов. В двух частях. М.: Машиностроение, 1974.

15. Серенсен С. В., Когаев В. П., Шнейдерович Р. М. Несущая способность и расчеты деталей машин на прочность. Руководство и справочное пособие. М.: Машиностроение, 1975.

16. Когаев В. П., Махутов Н. А., Гусенков А. П. Расчеты деталей машин и конструкций на прочность и долговечность. Справочник. М.: Машиностроение, 1985. 17. Глинер Р. Е. Аппроксимационный анализ диаграмм растяжения. Заводская лаборатория. 2008. Т. 74, № 4. С. 64–66.

18. Ткачев В. И., Левина И. Н. Водородная деградация высокопрочных дисперсионно-твердеющих железоникелевых сплавов // Сб. докладов международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-01.» Саров, 02–06 апреля 2001 года. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2002. С. 92–101.

ГОРЯЧЕЕ ИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ПРЕССОВАНИЕ ГРАНУЛ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ВОДОРОДОСТОЙКОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т. В. Бондаренко, А. И. Дмитренко, В. С. Рачук

OAO «Конструкторское бюро Химавтоматики» cadb@comch.ru

Надежность и ресурс жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) с дожиганием, работающих на криогенных компонентах, в значительной мере зависят от выбранных для изготовления материалов и технологий.

Особо сложной задачей является обеспечение работоспособности конструкционных материалов в турбонасосных агрегатах (THA) с насосами, работающими на высокоактивных криогенных жидкостях (водород), и с турбинами, работающими на высокотемпературном водородосодержащем газе.

Высокие статические и динамические нагрузки, возникающие в процессе работы кислородно-водородных двигателей, влияют, прежде всего, на работоспособность материалов рабочих колес водородного насоса и турбины, как наиболее напряженных элементов не только ТНА, но и всего ЖРД в целом.

Применение водорода в качестве высоко экологического и энергоемкого топлива акцентирует внимание на проблеме водородной деградации физико-механических свойств конструкционных материалов (КМ), проявляющейся в снижении прочностных и пластических характеристик, снижении малоцикловой усталости, трещиностойкости, усталостной и длительной прочности и приводящей, в конечном итоге, к преждевременному разрушению конструкции.

Водородная деградация КМ – это многообразные проявления различных факторов отрицательного 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, 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. Оно присуще большинству сплавов на основе железа, а также другим сплавам, не образующим гидридов в условиях низкотемпературного взаимодействия (до 473 K). Размер атома водорода минимальный, поэтому водород легко проникает в дефекты 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. Теоретически доказано, что при равномерном распределении водорода в стали наибольшая концентрация, которую можно достичь при нормальных условиях, составляет 1 атом водорода на 10³–10⁴ атомов металла. Поэтому основной причиной, обуславливающей изменения свойств, является стремление атомов водорода к локализации [3].

Из вышесказанного вытекает важный практический вывод о том, что реальное поведение материалов определяет водород, локализованный в дефектах строения, и 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, невыполнимой задачей.

Обеспечение практически бездефектной структуры конструкционных материалов связано с технологией горячего изостатического прессования гранул, что должно существенно повысить их водородостойкость.

Эта технология способна решать сложнейшие задачи при разработке новых высоконагруженных изделий. Получение порошков для данного способа изготовления деталей основано на нарушении сплошности материала электрода, расплава его на частицы (капли) и воздействия на них центробежных сил. Получаемые по такому принципу порошки называются гранулами, а сам процесс получения заготовок – горячим изостатическим прессованием гранул (ГИП – Насыпная плотность гранул в зависимости от марки материала составляет ~ 2,9 г/см³ для титановых сплавов и ~ 5,6 г/см³ для никелевых сплавов. Сами гранулы представляют собой микрослитки, лишенные ликвационной неоднородности, с равномерно распределенными легирующими элементами и мелкодисперсной структурой. Размер гранул экспериментально установлен в интервале 60–190 мкм, что обеспечивает требуемое качество поверхности и ресурс работоспособности изделий, а также приемлемую стоимость изготовления. Такой исходный материал существенно отличается от используемых слитков, литых деталей, особенно крупногабаритных.

Сравнительный анализ механических характеристик и структуры литых и гранульных деталей из сплавов аналогичного химического состава выявил несомненные преимущества гранульных материалов, скомпактированных методом горячего изостатического прессования. Во-первых, гранульные материалы имеют практически 100 % плотность и не содержат дефектов, неизбежных при литье (пор, раковин, рыхлот, неметаллических включений). Во-вторых, структура этих материалов характеризуется мелким зерном, однородностью и изотропностью свойств независимо от размера сечения деталей, чего невозможно добиться при изготовлении деталей литьем, ковкой или штамповкой. Кроме того, в сравнении с литейными аналогами гранульные сплавы на основе никеля имеют в 1,3–1,5 раза большую прочность и в два с лишним раза большую пластичность. Механические характеристики гранульных титановых сплавов находятся на уровне деформированного металла, но заготовки из гранульных титановых сплавов отличаются мелким зерном и изотропностью механических свойств. Кроме этого, ГИП повышает коэффициент использования металла, т. к. позволяет формировать профиль с минимальной механической обработкой. В связи с этим процесс ГИП стал неотъемлемой частью при производстве деталей ответственного назначения.

Технология изготовления деталей из гранул различных сплавов достаточно хорошо освоена. Пионером в области развития гранульной металлургии в России является Всесоюзный институт легких сплавов (ВИЛС). С 1978 года в КБХА совместно с ВИЛС-началось освоение технологий горячего изостатического прессования гранул для крыльчаток водородного насоса и рабочих колес турбины ТНА маршевого кислородно-водородного двигателя РД-0120 ракетно-космической системы «Энергия-Буран». В результате этой работы КБХА впервые в ЖРД внедрило метод ГИП для крыльчаток насосов, рабочих колес турбины и резьбовых крепежных деталей фланцевых разъемов турбины. Во всех последующих разработках ЖРД в КБХА технология ГИП стала неотъемлемой технологией создания ТНА.

Специалисты КБХА, опираясь на опыт ВИЛС и на основании собственных проведенных работ, выработали свой подход к проектированию специальной оснастки, позволяющий получать за счет различной жесткости и направленной деформации детали сложной формы с припусками в десятые доли мм при усадке гранул до 33 % в процессе компактирования [4]. Принцип расчета и проектирования специальной оснастки заключается в использовании закладных и подкладных элементов, формирующих внутренние полости готовых деталей и удаляемых впоследствии, что практически позволяет исключать внутреннюю механическую обработку. От тщательности и правильности проработки и изготовления капсул, закладных и подкладных элементов зависит качество и геометрическая точность будущих деталей. Одним из преимуществ гранульной металлургии является возможность получения заготовок, весьма близких по конфигурации к размерам готовой детали.

Применительно к ТНА кислородно-водородных ЖРД рассмотрим использование заготовок из титановых сплавов ВТ5-1кт и ВТ6С и никелевых сплавов ЭП741П и ЭП741НП, полученных методом ГИП.

Рабочие колеса водородного насоса

Трехступенчатый водородный насос ТНА кислородно-водородного двигателя РД-0120, созданнный КБХА для ракетно-космической системы «Энергия» – «Буран», имеет три рабочих колеса, относящихся к высоконагруженным элементам конструкции агрегата. В одной ступени насоса реализуется перепад давлений до 17 МПа при окружной скорости рабочего колеса, достигающей 600 м/с. Расчетным путем было установлено [5], что величина напряжений от действия центробежных нагрузок достигает в основном и покрывном дисках ~ 550 МПа, в лопатках – ~ 740 МПа, в ступице – ~ 830 МПа. Сложность конструкции и высокая напряженность рабочих колес (РК), в том числе создаваемая за счет динамических нагрузок, приводят к необходимости детального анализа проблемы прочности РК как при выборе материалов, так и при проектировании и доводке конструкции.

В качестве критерия применимости материалов может быть использован такой параметр как удельная прочность материала $\sigma_{\rm B}/\rho$. Применительно к вращающимся деталям указанный параметр может быть представлен в виде $C_0 = \sqrt{\sigma_{\rm B}/\rho}$. Параметр C_0 достаточно широко используется при предварительном выборе материалов. Но, несмотря на очевидную простоту и практическую полезность этого параметра, указанный критерий обладает одним существенным недостатком, он не учитывает пластичность, которая имеет большое значение при использовании высокопрочных материалов и при выборе материалов для деталей, работающих при криогенных температурах и в среде газообразного водорода высокого давления.

Наряду с параметром C_0 может быть предложена аналогичная зависимость, вытекающая из механики разрушения [5]. В механике разрушения характеристикой надежности материала и его способности сопротивляться хрупкому разрушению при наличии дефектов является отношение $(K_{1c}/\sigma_{0,2})^2$. Вязкость разрушения K_{1c} связана с разрушающим напряжением и пластичностью материала, причем отношение K_{1c}/ρ может рассматриваться как некоторый аналог удельной прочности. Комбинируя эти два указанных отношения, получим следующее выражение $C_2 = \sqrt{(K_{1c}/\sigma_{0,2})^2 K_{1c}/(\rho l^{3/2})}$. В этой формуле l – характерный размер дефекта, например, длина.

Дальнейшее развитие рассматриваемого подхода основано на учете обоих параметров C_0 и C_2 , из которых первый связан непосредственно с прочностью материала, а второй – с надежностью. Комбинация указанных параметров приводит к выражению $C_{\kappa} = \sqrt{C_0 C_2}$. Параметры C_0 , C_2 и C_{κ} имеют размерность м/с.

Изначально на стадии проработки конструкции предполагалось изготавливать РК из титановых или алюминиевых сплавов.

В табл. 2 приведены результаты расчетов удельной прочности материалов, представленных в табл. 1. Как следует из табл. 2, при температуре 293К титановые сплавы BT5-1кт и BT6C и алюминиевый сплав AK6 без учета пластичности имеют близкие значения параметра C_0 . Однако, с учетом вязкости разрушения (параметр C_{κ}), преимущества по удельной прочности имеет титановые сплавы BT5-1кт и BT6C. Вместе с тем следует иметь в виду, что в среде водорода при температуре 293 К в сплаве BT5-1кт наблюдается более существенное, чем в сплаве BT6C, падение пластичности. Поэтому, при работе конструкции в среде водорода при температуре 293 К, предпочтение следует отдать сплаву BT6C по сравнению со сплавом BT5-1кт. На основании проведенного анализа для рабочих колес водородного насоса двигателя РД-0120 был выбран титановый сплав BT5-1кт.

Таблица 1

| Матариал | | <i>T</i> = 293 К | | <i>T</i> = 20 K | | | |
|--|-------|------------------|--------------|-----------------|-------|--------------|--|
| материал | C_0 | C_2 | C_{κ} | C_0 | C_2 | C_{κ} | |
| Титановый сплав ВТ5-1кт деформированный | 425,4 | 615,3 | 511,6 | 582,5 | 202,0 | 342,0 | |
| Титановый сплав ВТ6С деформированный | 452,2 | 508,3 | 479,4 | 599,6 | 194,5 | 341,5 | |
| Алюминиевый сплав АК6 | 413,4 | 306,5 | 355,9 | 478,6 | 200,4 | 309,7 | |

Таблица 2

| Материал | ρ, | σ_{B} , МПа | | σ _{0,2} , МПа | | ψ,% | |
|--|-------------------|--------------------|------|------------------------|------|-------|------|
| материал | кг/м ³ | 293 К | 20 К | 293 К | 20 K | 293 К | 20 K |
| Титановый сплав ВТ5-1кт де- формированный | 4420 | 800 | 1500 | 750 | 1300 | 25 | 14 |
| Титановый сплав ВТ6С де- формированный | 4450 | 850 | 1550 | 850 | 1500 | 25 | - |
| Алюминиевый сплав АК6 де- формированный | 2750 | 470 | 630 | 390 | 470 | 33 | 20 |
| Титановый сплав ВТ5-1кт, полученный ГИП | 4460 | 736 | 1324 | 687 | 1226 | 20 | 15 |

При выборе марки титанового сплава для РК необходимо учитывать механические характеристики сплавов, обеспечиваемые принятой технологией изготовления и термообработки. Как отмечалось ранее, существенным достоинством обладают сплавы, получаемые методом горячего изостатического прессования. По такой технологии получены заготовки РК из титановых сплавов ВТ5-1кт и ВТ6С. В заготовках, получаемых методом ГИП, не только обеспечивается высокая прочность и пластичность материала, но и практически отсутствуют дефекты, достигается однородная мелкозернистая структура материала в сравнении с литым вариантом изготовления. Успешное освоение технологии изготовления методом ГИП рабочих колес из титанового сплава BT5-1кт предопределило выбор в пользу этого материала. Именно поэтому в ТНА двигателя РД-0120 для высоконагруженных РК водородного насоса применены заготовки из титанового сплава ВТ5-1кт, получаемые методом ГИП. Лопатки и покрывной диск РК формируются закладным элементом и одновременно сращиваются с основным диском методом ГИП. Подкладной элемент (основной диск) выполняется из отдельной заготовки. После ГИП закладной элемент удаляется и между основным и покрывным дисками образуется проточная часть с рабочими лопатками. После прессования заготовки поверхности межлопаточных каналов РК не подвергаются механической обработке. Качество заготовки РК контролируется ультразвуковым методом, контроль механических характеристик осуществляется при нормальной и при рабочей температуре (20 К) испытаниями на растяжение стандартных (гладких и с надрезом) образцов, вырезанных из припуска заготовки.

Первоначально при ГИП заготовки РК двигателя РД-0120 использовалась штампованная заготовка подкладного элемента из титанового сплава ВТ5-1кт. Впоследствии была освоена технология получения заготовки РК методом ГИП с использованием подкладного элемента, также изготовленного методом ГИП. Величина макрозерна штампованной части РК составляет 7 баллов по шкале инструкции ВИАМ № 1054-76, тогда как в гранульной части не превышает 4 баллов, что позволило обеспечить с переходом на гранульную технологию равномерную мелкозернистую структуру по всему сечению заготовки и улучшить качество соединения.

При испытаниях РК получены скорости, соответствующие разрушению, до 780 м/с в воздушной среде нормальной температуры и до 930 м/с в среде водорода при рабочей температуре. РК из титанового сплава BT5-1кт, изготовленные методом ГИП, отличаются высокой стабильностью разрушающей скорости. Разница между максимальной и минимальной разрушающими скоростями при комнатной температуре составляет всего 8 %, для криогенных температур (60 К) значение разрушающей скорости вращения на ~ 20–25 % выше разрушающей скорости вращения при комнатной температуре [6].

РК, изготовленные из титанового сплава BT5-1кт методом ГИП, показали высокую работоспособность при эксплуатации THA в составе двигателя. Опыт эксплуатации двигателя показал, что такие колеса обладают высокой живучестью. Даже при значительных повреждениях, вызванных разрушением элементов конструкции насоса, РК сохраняли работоспособность. Это свидетельствует о том, что при их производстве рационально сочетаются конструкция, материал и технология изготовления.

Рабочие колеса турбины

Совершенство двигателя в значительной степени зависит от напряженности колес турбины. Поэтому в водородных двигателях лопатки рабочего колеса турбины (РКТ) всегда являются высоконапряженными элементами конструкции, определяющими ресурс двигателя. Сложность условий работы РКТ заключается в воздействии на него ряда трудно учитываемых факторов: кратковременного повышения температуры при запуске и выключении двигателя, неравномерности температурного поля на входе, пульсаций давления в проточной части, способа выхода на режим и порядка выключения, циклограммы работы двигателя, деформации диска из-за утечек в турбину холодного водорода. Сложные условия работы колеса турбины усугубляются воздействием высокотемпературного водорода, влияющего, как правило, на пластичность материала.

Рабочие колеса турбины ТНА двигателя РД-0120 выполнены из гранул жаропрочного и высокопрочного никелевого сплава ЭП741П методом ГИП. Диск, лопатки и бандаж выполняются за одно целое. Качество РКТ контролируется ультразвуковым методом. В РКТ, как и в других высоконагруженных деталях, механические характеристики материала контролируются испытаниями на растяжение стандартных образцов. Контроль механических характеристик материала проводится на образцах, вырезанных из каждой заготовки. Дополнительно контролируется длительная прочность материала.

Уровень механических свойств материала при комнатной и рабочей температурах представлен в табл. 3.

| Марка сплава | <i>Т</i> _{исп.} , К | $\sigma_{B},$ МПа | σ ₀₂ , МПа | δ,% | ψ,% | КСU, Дж/см ² |
|-------------------|------------------------------|-------------------|-----------------------|-------|-------|----------------------------|
| 207410 | 293 | 1226 | 785 | 13 | 15 | 49 |
| 911/4111 | 1073 | 932 | 785 | 15-22 | 18-25 | |
| 00741100 | 293 | 1275 | 834 | 13 | 15 | 39 |
| <i>3</i> 11/41HII | 1073 | 1005 | 830 | 27 | 29 | |

| 1 4 0 0 1 1 1 4 4 0 | Τ | а | б | Л | И | Ц | а | 3 |
|---------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
|---------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|

При испытаниях в воздушной среде нормальной температуры получена скорость, соответствующая разрушению, до 725 м/с.

При длительных испытаниях двигателей на повышенных режимах наблюдались дефекты на лопатках РКТ второй ступени турбины, причиной которых явилось сочетание действующих высоких напряжений от центробежных сил бандажа и высокотемпературного водорода [6,7].

Анализ показал, что трещины вследствие многоциклового нагружения носят усталостный характер и их образование связано как с особенностью поведения сплава ЭП741П в среде газообразного водорода высокого давления, так и с достаточно высокой напряженностью лопаток РКТ [8]. Исследованием установлено, что при воздействии водорода высокого давления (~ 30 МПа) при температуре 970–1170 К в сплаве происходит образование измененного поверхностного слоя, характеризующегося превращенной структурой $\gamma' - \phi a$ зы. Наличие слоя незначительно снижает циклическую долговечность и относительное сужение материала, однако непосредственной корреляции разрушения лопаток РКТ, связанной с измененным слоем, не установлено.

Для рабочих колес турбин может использоваться сплав ЭП741НП, имеющий несколько повышенный уровень механических характеристик (табл. 3). Однако испытания данного материала в среде водорода с имитацией рабочих условий не выявили его преимуществ по отношению к сплаву ЭП741П. Сплав ЭП741НП применяется в КБХА при изготовлении РКТ кислородно-керосинового двигателя РД-0124 для ракет-носителей «Союз-2» и «Ангара».

Водородостойкость материалов

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

$$\beta = X_{\text{H}_2} / X_{\text{B}},$$

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

Основными критериями, дающими наиболее яркое представление о работоспособности материалов в среде водорода и используемыми в инженерных расчетах, являются коэффициенты β_{σ} , β_{ψ} , β_N , характеризующие, соответственно, снижение прочности и пластичности материала, а также малоцикловой усталости при низких скоростях нагружения при испытании образцов. По степени охрупчивания принято разделять КМ на четыре категории:

- экстремально охрупчиваемые – $\beta < 0.5$;

- сильно охрупчиваемые $-0.5 < \beta < 0.75$;

- слабо охрупчиваемые- 0,75 < β < 0,9;

– незначительно охрупчиваемые – $\beta > 0,9$.

Исследование водородостойкости гранулируемых конструкционных материалов, примененных в турбонасосных агрегатах, проводилось в исследовательском центре «Протон» (г. Львов, Украина) на стандартных гладких образцах при различных давлениях водорода и температурах в зависимости от условий эксплуатации. В табл. 4 представлены сравнительные характеристики влияния водорода на механические свойства сплава ЭП741П и титановых BT5-1кт и BT6-C.

| Таблица 4 | 1 |
|-----------|---|
|-----------|---|

| Матариал | Температура | σ ₀₂ , Ν | ∕ЛПа | ψ, | $\beta_{\psi} \!=\! \psi_{H_2} \!/\! \psi$ | |
|----------------------------|--------------|--|--------|-------|--|------|
| материал | испытания, К | смпература пытания, К σ ₀₂ , МПа Вакуум H ₂ Ваку 293 930 780 22 1073 840 820 22 293 710 650 34 293 830 790 35 | Вакуум | H_2 | | |
| ЭП741П, | 293 | 930 | 780 | 22 | 10 | 0,45 |
| $P = 30 \text{ M}\Pi a$ | 1073 | 840 | 820 | 22 | 12 | 0,54 |
| ВТ5-1кт, P = 35 МПа | 293 | 710 | 650 | 34 | 30 | 0,88 |
| ВТ6С, <i>P</i> = 35 МПа | 293 | 830 | 790 | 35 | 33 | 0,94 |

Как и все никелевые сплавы, сплав ЭП741П относится к категории достаточно охрупчиваемых газообразным водородом: при комнатной температуре потеря прочности составляет до 15 %, а пластичности – до 55 % в сравнении с инертной средой; при повышенных температурах вредное воздействие водорода на пластичность сплава несколько ослабевает. При этом благодаря отсутствию внутренних дефектов, являющихся источниками локализации водорода, РКТ показали высокую работоспособность в нагруженном состоянии, обеспечивая многократность включения ТНА в процессе эксплуатации.

В газообразном водороде комнатной температуры лучшей работспособностью обладает сплав ВТ6С (табл. 4), тогда как в жидком водороде (табл. 1, 2) предпочтительнее сплав ВТ5-1кт, обладающий более высокими показателями пластичности при практически равнозначной прочности.



Рис. 1. Ротор ТНА двигателя РД-0120 (вверху) и ротор водородного ТНА двигателя РД-0146 (внизу)



Рис. 2. Детали ТНА двигателя РД-0146, изготавливаемые из титановых сплавов методом ГИП: 1 – РК первой ступени турбины, 2 – РК второй ступени водородного насоса, 3 – направляющий аппарат водородного насоса, 4 – РК второй ступени турбины

Технология получения заготовок методом горячего изостатического прессования гранул используются в КБХА свыше 30 лет и показала высокую свою эффективность при эксплуатации ТНА кислородно-водородных двигателей. Эта технология использовалась для получения заготовок рабочих колес насосов ТНА двигателей РД-0120 и РД-0146 из титанового сплава ВТ5-1кт. Этот метод, отработанный в КБХА для рабочих колес насосов, используется также для изготовления заготовок сложнопрофильных направляющих аппаратов.

Для рабочих колес турбины кислородно-водородного двигателя РД-0120 и кислородно-керосинового двигателя РД-0124 используются гранульные никелевые сплавы ЭП741 и ЭП741НП. Для рабочих колес турбины двигателей безгенераторной схемы, турбина которых работает на газообразном водороде с температурой близкой к комнатной, успешно используется гранульный сплав ВТ6С.

На рис. 1 показаны роторы ТНА кислородно-водородных двигателей РД-0120 и РД-0146, в которых все рабочие колеса водородного насоса и турбины изготовлены с использованием метода ГИП [9]. Все детали ротора двигателя РД-0146, включая и вал, изготовлены методом ГИП из титановых сплавов ВТ5-1кт и ВТ6С (рис. 2). В ТНА, созданном КБХА для двигателя RL10 компании Пратт-Уитни Рокетдайн (США), изготовление рабочих колес и направляющего аппарата водородного насоса также выполняется методом горячего изостатического прессования гранул.

Выводы

Изготовление высоконагруженных деталей методом горячего изостатического прессования гранул открывает широкие возможности совершенствования технических характеристик, как турбонасосных агрегатов, так и ЖРД в целом. Наибольший эффект технологии ГИП гранул дают при их использовании для рабочих колес водородных насосов и турбин кислородно-водородных ЖРД, так как при этом формируется практически бездефектная мелкозернистая структура, обеспечиваются изотропные механические характеристики и прогнозируется существенное повышение водородостойкости.

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. Мусатов М. И., Демчаков Г. Г., Кузин В. Ф., Астрединов М. И., Холодный В. И. Авторское свидетельство № 204322. Заготовка для изготовления детали типа крыльчатки.

5. Дмитренко А. И., Рачук В. С., Рудис М. А., Холодный В. И. Прочность колес водородных насосов высокого давления. Международный научно-технический журнал «Физико-химическая механика материалов». Львов. 2000, № 4.

6. Бондаренко Т. В., Дмитренко А. И., Холодный В. И. Горячее изостатическое прессование – современный метод обеспечения высоких технических характеристик изделий. Научно-технический юбилейный сборник. Воронеж: ИПФ «Воронеж», 2001.

7. Дмитренко А. И., Рачук В. С., Холодный В. И. Опыт применения газостатического прессования заготовок в турбонасосных агрегатах ЖРД. Научно-технический сборник «Новые технологические процессы и надежность ГТД». Вып. 2. М.: ЦИАМ, 2001.

8. Белогуров А. И., Рачук В. С., Рудис М. А., Сушков А. М., Холодный В. И. Расчет элементов конструкций водородной энергетики на прочность. Международный научно-технический журнал «Физико-химическая механика материалов». Львов. 2004, № 6.

9. Рачук В. С., Дмитренко А. И. Применение титановых сплавов в жидкостных ракетных двигателях. Научно-технический журнал «Двигатель». 2009, № 3.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ВОДОРОДОСТОЙКОСТИ СПЛАВА ХН40МДТЮ-ИД, СОДЕРЖАЩЕГО ДО 250 аррт ³Не

И. Е. Бойцов, А. Ю. Баурин, С. К. Гришечкин, И. Л. Малков, Е. В. Шевнин, А. А. Юхимчук

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия

В докладе изложены результаты исследований влияния газообразного водорода (при давлении 80 МПа), радиогенного ³Не (при концентрации до 250 аррт) и их совместного воздействия на механические свойства сплава ХН40МДТЮ-ИД в интервале температур 20–600 °C.

Показано, что совместное воздействие на сплав внешнего и внутреннего водорода не оказало существенного влияния на прочностные характеристики сплава, но привело к его охрупчиванию в интервале температур от 200 до 500 °C с минимальными величинами характеристик пластичности при температуре 300 °C. Введение в сплав радиогенного ³Не методом «тритиевого трюка» ведет к существенному снижению пластичности сплава при всех температурах испытания, причем охрупчивание сплава усиливается с ростом концентрации ³Не и температуры. При температуре 600 °С и концентрации ³Не 250 аррт характеристики пластичности сплава практически равны нулю, а разрушение образцов происходило при напряжениях на $\approx 25-30$ % меньших величины условного предела текучести исходных образцов. Также установлено, что совместное воздействие ³Не и водорода может охрупчивать сплав сильнее, чем водород или ³Не по отдельности и не может быть представлено как простое сумммирование отдельно взятых водородного и гелиевого охрупчивания. Электронно-микроскопические исследования образцов, содержащих 140 аррт ³Не, показали присутствие в структуре большого количества дислокационных петель и плоских линзообразных кластеров атомов 3 He.

Введение

Служебные характеристики материалов конструкций, которые при эксплуатации в течение длительного времени подвергаются воздействию тритийсодержащих сред, могут ухудшаться. Такое ухудшение свойств конструкционных материалов может быть вызвано как хорошо известным явлением водородного охрупчивания, так и влиянием ³He, накапливающегося в металле при радиоактивном распаде растворенного трития. Кроме того, накопление ³He сопровождается образованием специфических дефектных структур, что может усилить степень водородного охрупчивания материалов. Для прогнозирования поведения материалов в тритийсодержащих средах в работе [1] был предложен метод моделирования влияния трития на их свойства совместным воздействием водорода и ³He. Этот подход применен и в данной работе. В настоящей работе представлены результаты исследований механических свойств, структуры и водородостойкости (при давлении водорода 80 МПа) жаропрочного дисперсионно-твердеющего сплава аустенитного класса ХН40МДТЮ-ИД, содержащего до 250 аррт ³Не, в интервале температур 20–600 °С.

Методика испытаний

Исследования проводились 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 никелевого сплава ХН40МДТЮ-ИД. Химический состав сплава приведен в табл. 1.

Таблица 1

| С | Si | Mn | Cr | Ni | Ti | Al | Мо | Cu | S | Р | Fe |
|--------|------------|------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|--------|------|
| ≤ 0,04 | \leq 0,5 | ≤0,8 | 14–17 | 39–42 | 2,5- 3,2 | 0,7– 1,2 | 4,5- 6,0 | 2,7– 3,3 | \le 0,02 | ≤0,035 | ост. |

Химический состав сплава ХН40МДТЮ-ИД, %

Образцы вырезались из прутка \emptyset 60 мм в продольном направлении и, после термообработки по режиму – старение 600–630 °C в течение 5–8 ч, охлаждение на воздухе, имели следующие характеристики механических свойств: $\sigma_{\rm B} = 1370$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1060$ МПа, $\delta = 21$ %, $\psi = 44$ %.

Две партии образцов, содержащих ³Не в количестве 140 и 250 аррт (партии ЭП-1 и ЭП-2 соответственно), были получены методом «тритиевого трюка» [2] путем их выдержки в тритии при давлении ≈ 50 МПа и температуре ≈ 500 °C в течение 700 и 1400 ч соответственно. Перед испытаниями образцы были детритированы до радиационно-безопасного уровня последовательно методами высоковакуумной термодесорбции и изотопного замещения трития протием [3].

Влияние радиогенного ³Не на механические свойства сплава определялось сравнением результатов испытаний на растяжение в среде гелия при давлении 80 МПа исходных образцов и образцов, насыщенных ³Не.

Влияние водорода и совместного воздействия ³He + водород на механические свойства сплава оценивались по результатам испытаний на растяжение в среде водорода при давлении 80 МПа исходных образцов и образцов, содержащих ³He. Перед испытаниями в среде водорода образцы предварительно наводороживались при температуре 500 °C в течение трех часов до равновесной концентрации водорода, соответствующей условиям испытаний. Требуемое значение концентрации водорода в образцах обеспечивалось величиной давления водорода при наводороживании, определенной расчетным путем.

Образцы испытывались на растяжение в гелии и водороде при давлении 80 МПа и температурах 20, 300 и 600 °C. Растяжение образцов производилось с постоянной скоростью деформации $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Подробное описание установки для испытаний на растяжение образцов в газовых средах высокого давления – ее устройство и технические характеристики приведены в [4].

71
Содержание водорода, остаточного трития и ³Не в образцах определялось с помощью модернизированного газоанализатора ОН900 фирмы «ELTRA» [5].

Для оценки влияния процессов тритирования и детритирования (прежде всего длительного воздействия высокой температуры) на характеристики механических свойств сплава ХН40МДТЮ-ИД проводились испытания на растяжение образцов-свидетелей, прошедших специальную подготовку, которая имитировала воздействие режимов тритирования и детритирования образцов партии ЭП-1. Для имитации режима тритирования образцы-свидетели помещались в специальный контейнер и выдерживались в течение 700 ч под давлением водорода 50 МПа при температуре 500 °C. Имитация режима детритирования осуществлялась при температуре 550 °C по следующей схеме: контейнер с образцами-свидетелями вакуумировался в течение четырех часов до остаточного давления ~ 1 Па; затем контейнер с образцами заполнялся водородом под давлением 11 МПа и выдерживался в течение 70 ч; вакуумирование контейнера в течение четырех часов; заполнение контейнера водородом под давлением 1 МПа, выдержка в течение 340 ч; окончательное вакуумирование контейнера в течение четырех часов.

Результаты испытаний

Результаты измерения в образцах концентраций ³Не, остаточного трития и водорода

Фактические значения концентраций в металле образцов ³Не, остаточного трития и водорода определялись непосредственно после испытаний на растяжение. Для этого от рабочей цилиндрической части обломков образцов отрезались пробы длиной около 8 мм и весом примерно 0,5 г.

Фактическая концентрация радиогенного ³Не в образцах партии ЭП-1, экспериментально определенная на пяти пробах, составила $C_{\text{He}}(\Im\Pi-1) = (138 \pm 6)$ аррт. Концентрация ³Не в образцах партии $\Im\Pi-2$, определенная на восьми пробах, составила $C_{\text{He}}(\Im\Pi-2) = (252 \pm 14)$ аррт.

Величина концентрации остаточного трития в металле образцов определялась только для партии ЭП-1. Концентрация остаточного трития, измеренная на восьми пробах, составила C_{T_2} (ЭП-1) = (2,2 ± 0,1) аррт.

Концентрация водорода в образцах, наводороженных для испытаний в среде водорода, определялась по трем пробам для каждой испытательной температуры и для каждого состояния материала. Средние значения измерений представлены в табл. 2.

Таблица 2

| Состояние материала образцов | Температура испытания на растяжение, °С | | | | |
|---|---|------|------|--|--|
| | 20 | 300 | 600 | | |
| Образцы без ³ Не | 865 | 4665 | 8435 | | |
| Образцы, содержащие 140 аррт ³ Не (партия ЭП-1) | 655 | 4820 | 8740 | | |
| Образцы, содержащие 250 аррт ³ Не (партия ЭП-2) | 750 | 4090 | 7860 | | |

Концентрация водорода в наводороженных образцах* (аррт)

* - с учетом концентрации металлургического водорода (112 appm).

Результаты испытаний на растяжение образцов-свидетелей

Результаты испытаний образцов-свидетелей в среде гелия показали, что длительные воздействия на сплав ХН40МДТЮ-ИД высоких температур и водорода, имитирующие процесс тритирования-детритироавния образцов, не оказали существенного влияния на характеристики механических свойств сплава, что позволило в дальнейшем не учитывать эти факторы.

Влияние водорода на механические свойства сплава ХН40МДТЮ-ИД

В табл. 3 приведены величины относительного снижения характеристик механических свойств образцов, вызванного воздействием внешнего и внутреннего (растворенного) водорода, определенные по формуле:

$$\Delta X = \frac{X(\text{He}) - X(\text{H}_2)}{X(\text{He})} \cdot 100 \%, ,$$

где X(He) – характеристика исходных образцов, испытанных в среде гелия; $X(\text{H}_2)$ – аналогичная характеристика наводороженных образцов, испытанных в водороде.

Таблица 3

Относительное снижение характеристик механических свойств сплава, вызванное совместным воздействием внешнего и внутреннего водорода

| Температура, | Относительное снижение характеристик Δ , %: | | | | |
|---------------|--|-----------------------|------------------|---------------|--|
| $T_{$ исп, °C | $\Delta\sigma_{\rm B}$ | $\Delta \sigma_{0,2}$ | $\Delta\delta_5$ | $\Delta \psi$ | |
| 20 | 2,9 | 5,7 | 22,8 | 48,0 | |
| 300 | 14,5 | 5,0 | 75,7 | 84,8 | |
| 600 | 0,8 | -3,3* | 11,5 | 33,3 | |

* - знак «-» означает увеличение характеристики.

Из табл. 3 видно, что водород не оказывает существенного влияния на условный предел текучести образцов из сплава ХН40МДТЮ-ИД при всех испытательных температурах. Временное сопротивление разрыву также нечувствительно к воздействию водорода при температурах 20 и 600 °C и лишь при температуре 300 °C наблюдается вызванное водородным охрупчиванием снижение $\sigma_{\rm B}$ на 14,5 %.

В отличие от прочностных характеристик характеристики пластичности под воздействием водорода существенно снижаются во всем диапазоне температур. При этом максимальное водородное охрупчивание сплава ($\Delta\delta_5 \approx 75$ %, $\Delta\psi \approx 85$ %) наблюдается при 300 °C. Самой чувствительной к водороду характеристикой является относительное сужение.

Интересно оценить вклад в наблюдаемое водородное охрупчивание сплава отдельно внешнего и отдельно внутреннего водорода. Для того чтобы провести такую оценку хотя бы качественно, можно сравнить полученные в данной работе результаты с результатами испытаний не наводороженных образцов из сплава ХН40МДТЮ-ИД на растяжение в среде водорода, проведенных в работе [6]. На рис. 1 представлено относительное удлинение, полученное в настоящей работе и взятое из работы [6].



Рис. 1. Относительное удлинение после разрыва сплава ХН40МДТЮ-ИД в водороде и гелии: светлые маркеры – испытания в гелии при давлении 80 МПа; темные маркеры – испытания в водороде при давлении 80 МПа наводороженных образцов; × – испытания в водороде при давлении 80 МПа исходных (не наводороженных) образцов. ○, ● – результаты данной работы; △, ▲ – результаты работы [6]

Для более точной аппроксимации температурной зависимости δ_5 , были проведены дополнительные испытания в водороде (при 80 МПа) исходных (не наводороженных) образцов при температурах 100, 200, 400 и 500 °C.

Как видно из рис. 1, результаты настоящей работы и данные, взятые из работы [6], достаточно хорошо согласуются как качественно, так и количественно, несмотря на то, что материал образцов в этих работах отличался разным сортаментом и плавками. Сравнение результатов этих двух работ показывает, что влияние воздействия внутреннего водорода на пластичность сплава заметно лишь при комнатной температуре и практически не проявляется при 300 и 600 °C. Это позволяет сделать вывод, что основной

вклад в совместное водородное охрупчивание сплава внешним и растворенным водородом, которое наблюдалось в данных исследованиях, вносит внешний водород.

Результаты испытаний образцов, содержащих 140 и 250 аррт ³Не

Результаты исследования механических свойств и водородостойкости (при давлении водорода 80 МПа) сплава ХН40МДТЮ-ИД, как без ³Не, так и содержащего 140 аррт и 250 аррт ³Не, при температурах 20, 300 и 600 °C обобщены на рис. 2 и 3.

На рисунках не приведены температурные зависимости для условного предела текучести, так как водород, ³Не и совместное воздействие ³Не + водород практически не оказали влияния на условный предел текучести сплава для концентрации ³Не 140 аррт при всех температурах, а при концентрации ³Не 250 аррт – при температурах 20 и 300 °C. Лишь при температуре 600 °C и концентрации ³Не 250 аррт из-за охрупчивания, вызванного ³Не, разрушение образцов произошло на упругом участке нагружения при напряжениях на $\approx 25-30$ % меньших величины условного предела текучести исходных образцов.



Рис. 2. Температурная зависимость временного сопротивления разрыву: светлые маркеры – испытания в гелии при давлении 80 МПа; темные маркеры – испытания в водороде при давлении 80 МПа наводороженных образцов. ○, ● – исходные образцы (без ³He); △, ▲ – образцы, содержащие 140 аррт ³He; □, ■ – образцы, содержащие 250 аррт ³He



Рис. 3. Температурные зависимости характеристик пластичности сплава ХН40МДТЮ-ИД:
 а – относительное удлинение после разрыва, δ₅; б – относительное сужение после разрыва, ψ; светлые маркеры – испытания в гелии при давлении 80 МПа; темные маркеры – испытания в водороде при давлении 80 МПа наводороженных образцов;

 испытания в водороде при давлении 80 МПа исходных (не наводороженных) образцов. ○, ● – образцы без ³Не; △, ▲ – образцы, содержащие 140 аррт ³Не;
 □, ■ – образцы, содержащие 250 аррт ³Не

Насыщение сплава радиогенным ³Не привело к сильному охрупчиванию образцов во всем интервале температур, которое в наибольшей степени проявилось при температуре 600 °С. С ростом концентрации ³Не его отрицательное влияние усиливается. При концентрации 140 аррт минимальное влияние ³Не на характеристики пластичности наблюдается при 300 °С (δ_5 снижается на ≈ 65 %, а ψ на ≈ 75 %), а максимальное при температуре 600 °С (примерно на 90 и 85 % соответственно). При концентрации ³Не 250 аррт характеристики пластичности падают на $\approx 90-97$ % при температурах 20 и 300 °С и практически равны нулю при температуре 600 °С. Воздействие водорода усиливает охрупчивание, вызванное ³Не.

Качественно зависимость временного сопротивления разрыву образцов, содержащих ³He, от температуры коррелирует с температурными зависимостями характеристик пластичности (прежде всего с параметром δ_5 , что вполне закономерно). Радиогенный ³He, введенный в сплав методом «тритиевого трюка», также ведет к снижению временного сопротивления разрыву во всем интервале температур. При температуре 600 °C падение σ_B максимально и достигает $\approx 8 \%$ для концентрации 140 аррт и 43–46 % для концентрации 250 аррт ³He. Воздействие водорода усиливает отрицательное влияние ³He на σ_B . Также следует отметить, что характеристики пластичности сплава гораздо чувствительнее к воздействию радиогенного гелия и совместному воздействию водород + ³He, чем σ_B .

Анализируя рис. 3, также можно обратить внимание на разный вид температурных зависимостей характеристик пластичности. Они имеют «седлообразный» характер с минимумом при температуре 300 °С для наводороженных и испытанных в водороде образцов без ³He, и близкий к линейному для образцов, содержащих 140 аррт ³He и испытанных как в водороде, так и в инертной среде. Это говорит о том, что совместное воздействие ³He и водорода не может быть представлено как простое суммирование отдельно водородного и отдельно гелиевого охрупчивания. Соответственно, если воздействие трития на механические свойства материала рассматривать тождественным одновременному совместному воздействию ³He и водорода, то не корректно прогнозировать такое воздействие простым суммированием отдельно водородного и отдельно гелиевого охрупчивания.

В завершение следует отметить, что полученные результаты не позволяют сделать однозначного вывода о применимости сплава ХН40МДТЮ-ИД для конструкций, работающих в тритийсодержащих средах, из-за отсутствия общепринятого критерия, ограничивающего его применение. Результаты исследований позволяют сделать лишь единственный однозначный вывод, что недопустимо применять сплав, содержащий 250 аррт ³He, свыше температуры 300 °С, из-за опасности хрупкого непредсказуемого разрушения конструкций. Если же в качестве границы хрупкости сплава использовать значения $\delta_5 = 3 \%$ и $\psi = 6 \%$, принятые в работе [7], то можно предложить следующие рекомендации по применению сплава ХН40МДТЮ-ИД, содержащего ³He:

1. при содержании в сплаве до 140 аррт ³Не рекомендуется его использование в инертной среде в интервале температур 20–600 °C, а в среде изотопов водорода при температурах не более 300 °C; 2. не рекомендуется применять сплав, содержащий более 250 аррт ³Не, в интервале температур 20–600 °С и в любой среде, из-за опасности хрупкого непредсказуемого разрушения конструкций.

Результаты исследований структуры образцов, содержащих ³Не

Структура образцов из сплава ХН40МДТЮ-ИД после их испытаний на растяжение исследовалась сотрудником ИФХ РАН им. А. Н. Фрумкина (г. Москва) С. Л. Канашенко. Структурный анализ проводился с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью электронного микроскопа Philips EM 400T с рабочим ускоряющим напряжением 120 кВ на специально приготовленных образцах.

Исследованиям подвергались обломки образцов после испытаний на растяжение. Образцы для структурного анализа вырезались из деформированной (рабочий цилиндрический участок) части и не деформированной (галтель) части обломков перпендикулярно их осевому направлению. Исследовалась структура исходных образцов и образцов, содержащих 140 аррт ³He. В настоящей работе приведены результаты исследований трех типов образцов, испытанных при температуре 600 °C: исходный образец, испытанный в гелии; образец, содержащий 140 аррт ³He, испытанный в гелии и образец, содержащий 140 аррт ³He, испытанный в водороде.

Исходная структура сплава приведена на рис. 4. На микрофотографии видно, что недеформированная область исходного образца имеет крупные (до 5 мкм) зерна. Тройные границы зерен составляют равновесные углы ≈ 120°. В исходной структуре присутствуют границы зерен двух типов – содержащие и не содержащие интерметаллиды. Структура и состав выпавших из раствора выделений не изучались. Деформация образца проявилась в образовании полос скольжения, которые хорошо видны на рис. 5.



Рис. 4. Структура исходного образца (недеформированная область)



200 нм

Рис. 5. Деформированная область исходного образца

На рис. 6 приведены микрофотографии структуры недеформированной области образцов, содержащих 140 аррт ³Не. На микрофотографиях сразу обращает на себя внимание большое скопление дислокационных петель Франка, которые располагаются в центре зерна, и отсутствие этих петель у границ зерен.



Рис. 6. Структура недеформированной области образцов, содержащих 140 аррт ³Не (дислокационные петли Франка)

Так же следует отметить, что на рис. 6 не наблюдается пузырьков или скопления ³Не другого типа размерами более 1 нм. Однако при большем увеличении (рис. 7, а) в структуре образцов были обнаружены «темные точки», которые были идентифицированы как плоские линзообразные гелиевые кластеры (рис. 7, б) или «плейтлеты». Характерно, что плейтлеты встречаются в местах с пониженной плотностью дислокаций.

а) б

Рис. 7. Гелиевые кластеры (плейтлеты) в образцах, содержащих 140 аррт ³Не

Заключение

1. Длительное воздействие водорода и повышенной температуры на образцы, имитирующее процесс тритирования и детритирования образцов при наработке в них ³Не методом «тритиевого трюка», не оказало существенного влияния на их механические свойства.

2. Совместное воздействие на сплав внешнего и внутреннего водорода не оказало заметного влияния на его условный предел текучести во всем интервале температур и вызвало незначительное (на 14,5 %) снижение предела прочности образцов при 300 °C. Водород сильно охрупчивает сплав в интервале температур от 200 до 500 °C – температурные зависимости характеристик пластичности имеют «седлообразный» характер с минимумом при температуре 300 °C (δ_5 упало в ≈ 5 раз, а ψ – в $\approx 6,6$ раза). Основной вклад в охрупчивание вносит воздействие внешнего водорода.

3. ³Не и совместное воздействие ³Не + водород практически не оказали влияния на условный предел текучести сплава ХН40МДТЮ-ИД для концентрации ³Не 140 аррт во всем интервале температур испытаний и при 250 аррт ³Не – при температурах 20 и 300 °C.

Введение в сплав радиогенного ³Не ведет к снижению временного сопротивления разрыву во всем интервале температур. При температуре 600 °C падение $\sigma_{\rm B}$ максимально и достигает ≈ 8 % для концентрации 140 аррт и примерно 43–46 % для концентрации 250 аррт ³Не. При 600 °C из-за катастрофического охрупчивания, вызванного ³Не, образцы, содержащие 250 аррт ³Не и испытанные как в гелии, так и в водороде разрушились на упругом участке нагружения при напряжениях примерно на 25–30 % меньших величины условного предела текучести исходных образцов. Воздействие водорода усиливает отрицательное влияние ³Не на $\sigma_{\rm B}$.

Воздействие ³Не привело к сильному охрупчиванию образцов во всем интервале температур, которое в наибольшей степени проявилось при температуре 600 °C (при 140 аррт ³Не δ_5 снижается на \approx 90 %, а ψ на \approx 85 %). С ростом

концентрации ³Не его отрицательное влияние усиливается. При 250 аррт ³Не характеристики пластичности падают примерно на 90–97 % при температурах 20 и 300 °C и практически равны нулю при температуре 600 °C. Воздействие водорода усиливает охрупчивание, вызванное ³Не.

4. Различный вид температурных зависимостей характеристик пластичности при воздействии на образцы водорода и 140 аррт ³Не показал, что совместное воздействие ³Не и водорода не может быть представлено как простое суммирование отдельно водородного и отдельно гелиевого охрупчивания. Соответственно не корректно прогнозировать воздействие трития на механические свойства материала простым суммированием отдельно водородного и отдельно гелиевого охрупчивания.

5. По результатам электронно-микроскопических исследований образцов, содержащих 140 аррт ³He, обнаружено присутствие в структуре большого количества дислокационных петель и плоских линзообразных кластеров атомов ³He.

Авторы выражают благодарность сотруднику ИФХ РАН им. А. Н. Фрумкина (г. Москва) С. Л. Канашенко за проведение исследований структуры образцов.

Список литературы

1. Boitsov I. E., Grishechkin S. K., Zlatoustovskiy S. V., Yukhimchuk A. A. «Modeling of the Tritium Impact on Mechanical Properties of Structural Materials by Radiogenic Helium and Hydrogen Synergetic Effect Technique.» Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48, N 1. P. 609–612.

2. Малков И. Л., Клевцов В. Г., Юхимчук А. А. Применение метода «тритиевого трюка» для ускоренного накопления ³Не в конструкционных материалах. Материаловедение. 2002, № 5. С. 34–37.

3. Малков И. Л., Гришечкин С. К., Златоустовский С. В., Лебедев Б. С., Юхимчук А. А. Получение образцов, содержащих ³Не, для исследования физико-механических свойств конструкционных материалов // ВАНТ. 2008. Вып. 2. С. 72–79.

4. Basunov A. V., Boitsov I. E., Grishechkin S. K. et al. Physical and mechanical properties of structural materials in gaseous media, containing hydrogen isotopes // J. Moscow Phys. Society. 1999. Vol. 9, N 3. P. 237–243.

5. 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.

6. Малков И. Л., Бойцов И. Е., Максимкин И. П., Туманова Н. Ю. и др. Влияние внешнего водорода на истинную диаграмму деформирования хромоникелевого сплава ХН40МДТЮ // Сборник тезисов докладов на 4-ой Международной конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» IHISM-10 и Международной школе молодых ученых и специалистов IHISM-10 JUNIOR. Воронеж, 05–10 июля 2010 года.

7. Металловедение. Сталь. Т. 1. Кн. 1. Под ред. М. Л. Берштейна. М.: Металлургия, 1995.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И РАДИОГЕННОГО ³Не НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ СПЛАВА ХН40МДТЮ-ИД

И. П. Максимкин, А. Ю. Баурин, И. Е. Бойцов, С. К. Гришечкин, И. Л. Малков, Е. В. Шевнин, А. А. Юхимчук

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия

В докладе представлены результаты исследования влияния водорода высокого давления (80 МПа), радиогенного ³Не и их совместного воздействия на механические свойства и структуру сплава ХН40МДТЮ-ИД в интервале температур от комнатной до 873 К.

Для исследования были подготовлены образцы с тремя различными концентрациями ³He: ≈ 30 , ≈ 80 и ≈ 190 аррт (партии $N \ge 1$, $N \ge 2$ и $N \ge 3$ соответственно). Наработка ³He осуществлялась методом «тритиевого трюка».

Испытания при комнатной температуре показали, что в зависимости от увеличения концентрации ³Не происходит увеличение условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и снижение характеристик пластичности (относительного удлинения после разрыва δ_5 и относительного сужения после разрыва ψ). Однако, при температуре испытаний 873 К сплав с максимальным содержанием ³Не (партия № 3), оказался более пластичным, чем сплав из партий № 1 и № 2.

Введение

Исследование процессов взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами ведутся уже много лет, тем не менее, они не потеряли своей актуальности и в настоящее время.

Водород растворяется практически во всех сталях и сплавах. Поэтому вопрос водородной коррозии и хрупкого разрушения сплавов и сталей в настоящее время перерос в очень важную проблему водородной хрупкости конструкционных и высокопрочных сталей и сплавов на основе железа, никеля, титана и т. д.

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 наличие ³He вызывает образование специфических дефектных структур.

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

Методика испытаний

Исследования влияния водорода высокого давления (80 МПа), радиогенного ³Не и их совместного воздействия на механические свойства и структуру сплава ХН40МДТЮ-ИД проводились при температурах 293, и 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

| С | Si | Mn | Cr | Ni | Ti | Al | Мо | Cu | S | Р | Fe |
|--------|-------|------|-------|-------|---------|---------|---------|---------|------------|---------|------|
| ≤ 0,04 | ≤ 0,5 | ≤0,8 | 14–17 | 39–42 | 2,5–3,2 | 0,7–1,2 | 4,5–6,0 | 2,7–3,3 | \le 0,02 | ≤ 0,035 | ост. |

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

Для накопления ³Не 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, вакуумировался, и выдерживался в течении времени, соответствующего для наработки требуемой концентрации ³Не. Затем образцы подвергались процессу детритизации. Удаление трития до радиационно-безопасной концентрации проводилось методом высоковакуумной термодесорбции и методом изотопного замещения трития протием.

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: $\sigma_{\rm B}$ – 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 аналогичных условиях.

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

Для исследования совместного воздействия водорода и радиогенного ³Не на механические свойства сплава, испытания на растяжение проводились 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 различным давлением 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].

$$S(T) = S_0 \sqrt{P_{\mu c \pi}} e^{-\frac{H_s}{RT_{\mu c \pi}}},$$
(1)

где $S_0 = 6,6 \text{ см}^3 \cdot \text{H}_2/\text{см}^3 \cdot \text{Me} \cdot \text{ати}^{1/2}$ – 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; $T_{\text{исп}} = 293, 573, \text{ и } 873 \text{ K} -$ температуры испытаний; $R = 8,31 \text{ Дж/K} \cdot \text{моль} -$ универсальная газовая постоянная. Выражение для давления наводороживания получали из преобразования формулы (1):

$$P_{\text{HaBO,I}} = \left(\frac{S(T)}{S_0} e^{\frac{H_s}{RT_{\text{HaBO,I}}}}\right)^2, \qquad (2)$$

где *Т*_{навод} = 773 К – температура при наводороживании образцов.

После проведения испытаний на растяжение определялось фактическое содержание в образцах радиогенного ³Не. Определение фактического содержания ³Не в образцах проводилось методом плавления образца в потоке инертного газа-носителя с помощью модернизированного газоанализатора [3]. Для этого от рабочей части обломков образца отрезались пробы длиной ~ 5 мм.

Фактическое содержание радиогенного ³Не, экспериментально определенное на пяти пробах, составило ≈ 30, ≈ 80 и ≈ 190 аррт для партий № 1, № 2 и № 3 соответственно.

Результаты испытаний

В табл. 2 представлены результаты испытаний на растяжение образцов из партий \mathbb{N} 1, \mathbb{N} 2 и \mathbb{N} 3 в инертной среде при давлении 80 МПа и при комнатной температуре. Результаты растяжений исходных образцов и образцов из партии \mathbb{N} 3 были получены ранее [1].

Таблица 2

| | Характе | ристики | механичес | ких свой | ств спла | ва ХН40 | МДТЮ | -ИД, | |
|------|----------|----------|------------|----------|----------|----------|----------|--------|-------|
| полу | ченные п | ри испыт | аниях в ин | ертной с | реде и п | ри комна | атной те | емпера | атуре |

| Характеристики | Исходные образцы | Партия № 1 (С _{3_{He} ≈ 30 аррт)} | Партия № 2 (С _{3_{He} ≈ 80 аррт)} | Партия № 3 (С _{3_{He} ≈190 аррт)} |
|---------------------------------------|---------------------|---|---|---|
| $\sigma_{\scriptscriptstyle B}^{\;*}$ | 1170 | 1210 | 1220 | 1170 |
| $\sigma_{0,2}^{*}$ | 760 | 800 | 810 | 830 |
| δ ₅ | 36,9 | 36,9 | 32,5 | 25,9 |
| Ψ | 58,2 | 45,2 | 39,1 | 38,2 |

* – значения округлены до 10 МПа.

На рис. 1 представлены характеристики пластичности образцов партии \mathbb{N}_{2} 1, \mathbb{N}_{2} 2 и \mathbb{N}_{2} 3.



Рис. 1. Характеристики пластичности (δ_5 , ψ) сплава ХН40МДТЮ-ИД после испытаний в инертной среде при комнатной температуре в зависимости от концентрации ³Не

Из данного рисунка видно, что с увеличением концентрации ³Не при испытаниях при комнатной температуре в инертной среде происходит заметное снижение характеристик пластичности исследуемого сплава. Максимальное снижение характеристик пластичности наблюдается у образцов из партии № 3 и составляет ≈ 30 и ≈ 34 % для относительно удлинения и относительного сужения после разрыва соответственно.

На рис. 2 представлена зависимость условного предела текучести сплава ХН40МДТЮ-ИД ($\sigma_{0,2}$) от концентрации ³Не, полученная по результатам растяжения образцов в инертной среде при комнатной температуре.



Рис. 2. Зависимость условного предела текучести сплава ХН40МДТЮ-ИД ($\sigma_{0,2}$) от концентрации ³Не, полученная по результатам растяжения образцов в инертной среде при комнатной температуре

Из рис. 2 видно, что введение в сплав ³Не вызывает увеличение условного предела текучести сплава ХН40МДТЮ-ИД ($\sigma_{0,2}$) и максимальное увеличение данной характеристики $\approx 9,2$ % наблюдается у образцов из партии № 3 (с максимальной концентрацией ³Не).

В ранее проведенных исследованиях [5] на образцах из сплава ХН40МДТЮ-ИД с содержанием 140 аррт ³Не было показано, что максимальное совместное воздействие водорода и радиогенного ³Не на механические свойства данного сплава проявляется при температуре 873 К. Так как количество образцов из партий № 1 и № 2 было ограничено, то было принято решение провести испытания на растяжение образцов из данных партий при температуре 873 К в атмосфере водорода и инертного газа. Результаты проведенных испытаний представлены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики механических свойств сплава ХН40МДТЮ-ИД, полученные при испытаниях в инертной среде и в среде водорода при температуре 873 К

| | Партия № 1 | | Партия № 2 | | Партия № 3 | |
|---|--|---------------------|--|----------------|---|----------------|
| Характеристики | $\left(C_{3}_{\text{He}} \approx 30 \text{ appm}\right)$ | | $\left(C_{3}_{\text{He}} \approx 80 \text{ appm}\right)$ | | $\left(C_{3}_{\text{He}} \approx 190 \text{ appm}\right)$ | |
| Характеристики | | Испытательная среда | | | | |
| | He | H ₂ | He | H ₂ | He | H ₂ |
| $\sigma_{\scriptscriptstyle B}^{\;\;*}$ | 990 | 970 | 1000 | 970 | 980 | 990 |
| $\sigma_{0,2}^{*}$ | 690 | 700 | 700 | 700 | 700 | 710 |

| Окончание | табл. | 3 |
|-----------|-------|---|
| | | |

| V | Партия № 1 (<i>C</i> _{3_{He} ≈ 30 аррт)} | | Партия № 2 (<i>C</i> _{3 He} ≈ 80 аррт) | | Партия № 3 (<i>C</i> _{3_{He} ≈ 190 аррт)} | |
|----------------|---|----------------|---|----------------|--|----------------|
| характеристики | Испытательная среда | | | | | |
| | He | H ₂ | He | H ₂ | He | H ₂ |
| δ_5 | 22,1 | ** | 19,8 | 14,7 | 25,8 | 21,5 |
| Ψ | 29,1 | 19,1 | 23,9 | 18,2 | 36,5 | 27,8 |

* – значения округлены до 10 МПа; ** – образец порвался за меткой, определить характеристику не удалось.

Из данной таблицы видно, что при температуре испытаний 873 К не наблюдается заметное воздействие водорода и ³Не на прочностные характеристики сплава ХН40МДТЮ-ИД. Однако, для характеристик пластичности проявился совершенно иной эффект. Материал с максимальной концентрацей ³Не (партия № 3) оказался наиболее пластичными при данной температуре при испытаниях как в среде водорода так и в среде инертного газа.

На рис. 3 графически представлена зависимость характеристик пластичности сплава ХН40МДТЮ-ИД от концентрации ³Не при температуре испытаний 873 К.



Рис. 3. Характеристики пластичности (δ₅, ψ) сплава ХН40МДТЮ–ИД после испытаний в инертной среде и в среде водорода при температуре 873 К в зависимости от концентрации ³Не

Выводы

В данной работе приведены результаты испытания на растяжение стандартных цилиндрических образцов из сплава ХН40МДТЮ-ИД с различными концентрациями ³Не. В ходе проведенных исследований было получено, что с увеличением концентрации ³Не при испытаниях при комнатной температуре в инертной среде происходит заметное снижение характеристик пластичности исследуемого сплава. Максимальное снижение характеристик пластичности проявилось у образцов из партии № 3 и составляет ≈ 30 и ≈ 34 % для относительно удлинения и относительного сужения после разрыва, соответственно. Так же в зависимости от концентрации ³Не происходит увеличение условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$) сплава ХН40МДТЮ-ИД и максимальное увеличение данной характеристики $\approx 9,2$ % наблюдается у образцов из партии № 3 (с максимальной концентрацией ³Не).

В результате испытаний на растяжение при температуре 873 К видна совершенно иная картина. Различие концентраций радиогенного ³Не не оказало заметного воздействия на прочностные характеристики исследуемого сплава. Материал с максимальной концентрацией ³Не (партия № 3) оказался более пластичными по сравнению с материалом из партий № 1 и № 2.

Из сравнения результатов испытаний в инертной среде и в среде водорода видно, что в среде водорода охрупчивание сплава усиливается.

Список литературы

1. Максимкин И. П., Баурин А. Ю., Бойцов И. Е., Гришечкин С. К. и др. Влияние водорода и радиогенного 3Не на механические свойства сплава ХН40МДТЮ-ИД // Сб. докладов Пятой Международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHIZM'09». Саров, 5–10 июля 2009 года.

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. 2002, N 5. 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.

4. Basunov A. V., Boitsov I. E., Grishechkin S. K., Ismagilov V. Z. et. al. Physical and mechanical properties of structural materials in gaseous media containing hydrogen isotopes // J. Moscow Phys. Society. 1999. Vol. 9, N 3. P. 237–243.

5. Boitsov I. E., Grishechkin S. K., Zlatoustovskiy S. V., Yukhimchuk A. A. «Modeling of the tritium impact on mechanical properties of structural materials by radiogenic helium and hydrogen synergetic effect technique». Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. P. 609.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ГЕЛИЯ В ОЦК И ГЦК МАТЕРИАЛЫ НА ПОВЕДЕНИЕ ВОДОРОДА

М. С. Стальцов, И. И. Чернов, Б. А. Калин, С. Ю. Бинюкова, Чжи Зин У

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» m.staltsov@gmail.com

Методом термодесорбционной спектрометрии (ТДС) изучено влияние углерода на захват и выделение ионно-внедренного дейтерия в модельных ГЦК (Ni с 0...0,1 мас. % C) и ОЦК (Fe с 0...0,4 мас. % C) сплавах и реакторных сталях 09X16H15M3Б и 12X13M2БФР, имплантированных ионами D_2^+ с энергией 15 кэВ до флюенсов (0,1–50)·10²¹ ион/м² при 100 и 280 К, а также эффективность гелиевых пузырьков разного типа как ловушек для водорода в ферритно-мартенситной стали 16X12MBCФБАР и аустенитной стали X18H10T.

Введение

В конструкционных материалах активной зоны реакторов на быстрых нейтронах и, особенно, первой стенки и других узлов разрядной камеры реакторов синтеза, наряду с высокой степенью радиационных повреждений структуры будет происходить накопление значительных количеств гелия и водорода, которые образуются в результате различных ядерных реакций при бомбардировке нейтронами, а также могут быть внедрен непосредственно излучением из плазмы в термоядерных реакторах (ТЯР).

Гелий и водород оказывают существенное влияние на радиационную повреждаемость материалов и часто могут быть причиной катастрофического ухудшения свойств и сокращения срока службы конструктивных элементов ядерных реакторов и ТЯР [1–3]. В связи с этим поведению газовых примесей в реакторных материалах уделяется большое внимание [4]. Изучение структуры и свойств материалов, содержащих гелий и водород, выявило ряд особенностей и определенных закономерностей. К таким эффектам относятся: влияние на радиационное распухание, высокотемпературное и низкотемпературное радиационное упрочнение и охрупчивание, радиационно-ускоренную ползучесть, эрозию поверхности материалов первой стенки ТЯР из-за ионного распыления и блистеринг-эффекта, изменение энергетического баланса термоядерной плазмы при выделении «холодного» газа из первой стенки в разрядную камеру реактора и др.

Для прогнозирования работоспособности материалов в условиях накопления значительных концентраций трансмутационных или внедренных из внешней среды газов недостаточно знать только влияние их на радиационные эффекты, но требуются сведения о поведении самих газов в зависимости от различных внутренних и внешних факторов, в частности, от химического состава, который оказывают существенное, а часто решающее влияние на радиационные эффекты в твердых телах [1–3]. Водород, имея очень высокую подвижность в металлах, может быть захвачен лишь на дефектах кристаллической решетки, каковыми могут являться примесные атомы, сильно искажающие решетку, границы раздела различных включений и частиц вторичных выделений с матрицей, вакансионные поры, гелиевые пузырьки и т. д. [5].

В этой связи целью настоящей работы явилось выявление закономерностей поведения водорода в зависимости от содержания углерода, являющегося основным легирующим элементом реакторных сталей и сплавов, в металлах и сплавах различных кристаллических систем, и эффективности гелиевых пузырьков как ловушек для водорода

Методика испытаний

С целью выявления роли углерода в поведении водорода были приготовлены высокочистые модельные сплавы с ГЦК и ОЦК кристаллическими решетками на основе никеля (99,99 %) и армко-железа. Сплавы были закалены в воду после выдержки при 1000 °С в течение 5 ч в кварцевых ампулах в вакууме 10^{-3} Па. Содержание углерода в сплавах на основе никеля и железа лях контролировалось с помощью экспресс-анализаторов на углерод АН-7529 (в диапазоне измеряемых массовых долей углерода от 0,03 до 9,999 %) и АН-7560 (от 0,001 до 0,1 % С). Предел допускаемого основного абсолютного среднего квадратичного отклонения (СКО) результатов анализов, характеризующего сходимость показаний анализаторов, соответствовал значениям, вычисляемым по формулам:

для AH-7529:
$$S_N = \pm (0,005 \text{ N} + 0,0025 \% \text{ C}),$$
 (1)

для AH-7560:
$$S_N = \pm (0,005 \text{ N} + 0,0005 \% \text{ C}).$$
 (2)

Кроме модельных сплавов в исследованиях были использованы конструкционные коррозионно-стойкие стали аустенитного (09Х16Н15М3Б – ЭИ-847 и Х18Н10Т) и ферритно-мартенситного (12Х13М2БФР – ЭП-450 и 16Х12МВСФБАР – ЭП-900) классов.

Электролитически полированные образцы облучены ионами D_2^+ с энергией 15 кэВ до флюенсов $(0,1-50)\cdot 10^{21}$ ион/м² при 100 и 280 К. Образцы сталей ЭП-900 и X18H10T облучены ионами He⁺ энергией 40 кэВ до флюенса $5\cdot 10^{20}$ м⁻² в интервале 290–900 К для создания различной микроструктуры, а затем при комнатной температуре имплантированы ионами H⁺ с энергией 25 кэВ до флюенса $5\cdot 10^{20}$ м⁻² с тем же проективным пробегом, что и у ионов гелия.

Парциальное давление дейтерия в районе мишени регистрировалось датчиком от течеискателя ПТИ-7 и одновременно масс-спектрометром МХ-7304. Измерения проводились как во время облучения (кривые обратного газовыделения), так и при равномерном прогреве после облучения (термодесорбционные спектры).

Микроструктура образцов, облученных ионами He⁺, изучена с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000EX (Япония), содержание водорода определена методом восстановительного плавления в вакууме с использованием газоанализатора модели RH-402 фирмы «Leco» (США).

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены дозовые зависимости коэффициента ре-эмиссии дейтерия из сплавов Ni-C, Fe-C и сталей.



Рис. 1. Дозовые зависимости коэффициента ре-эмиссии дейтерия из ГЦК (а) и ОЦК (б) материалов при облучении ионами D_2^+ с энергией 15 кэВ при 280 К

Из приведенных зависимостей следует, что в присутствии углерода заметно увеличивается количество захваченного дейтерия по сравнению с чистым металлом при одинаковых флюенсах ионов. При концентрации углерода N_C < 0,01 % влияние углерода на ре-эмиссию дейтерия в пределах погрешности измерения не зарегистрировано. При высоких N_C коэффициенты реэмиссии β из чистых металлов и сплавов с углеродом в интервале флюенсов до ~ 10²¹ м⁻² отличаются значительно, в частности, ре-эмиссия из сплава Fe – 0,4 % C на 20 % меньше, чем из сплава Fe – 0,004 % C. (см. рис. 1, б). Влияние углерода заметно и в сплавах Ni-C (см. рис. 1, а). Однако при высоких флюенсах (более 10^{21} м⁻²) коэффициент ре-эмиссии близок к единице для обоих видов материалов и не зависит от содержания углерода. В сталях β значительно меньше, чем в модельных сплавах, и выходит на насыщение лишь при больших флюенсах - порядка 10^{22} м⁻².

Типичные спектры термодесорбции дейтерия из модельных сплавов систем Ni-C, Fe-C, аустенитной стали типа 16–15 и ферритно-мартенситной стали типа X13 приведены на рис. 2. Из сравнительного анализа спектров можно заметить ряд особенностей.

1. При температуре облучения $T_{\rm oбл} = 100$ К углерод сдвигает температуру пиков ТДС в область более высоких температур, причем количество захваченных частиц почти не изменяется см. (рис. 2, а, б).

2. При $T_{\rm obn} = 280$ К количество захваченного дейтерия существенно возрастает с увеличением N_C, причем максимальное количество газа захватывается в конструкционных сталях (рис. 2, в, г).

3. В сплавах Ni-C при 280 К влияние углерода на положение пиков ТДС незначительно, спектры простые (рис. 2, в), в то время как в ОЦК сплавах наблюдаются спектры ТДС со множеством пиков (рис. 2, г).



Рис. 2. Спектры ТДС дейтерия из ГЦК и ОЦК материалов, облученных ионами D_2^+ с энергией 15 кэВ при 100 К до $\Phi = 10^{19} \text{ m}^{-2}$ (а, б) и 280 К до $\Phi = 3,7 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ (в, г), снятые при нагреве со скоростью $\alpha = 5,6$ К/с

По известной методике [6] вычислено (рис. 3), что в системе Ni-C повышение содержания углерода от 0,01 до 0,1 % приводит к увеличению энергии активации газовыделения от 0,45 до 0,55 эВ. В сплавах Fe-C изменение N_C от 0,004 до 0,4 % почти не влияет на энергию активации газовыделения ($E \approx 0,68$ эВ), но уменьшается предэкспоненциальный фактор, о чем можно судить по сдвигу зависимости $\ln(\alpha T_m^{-2})$ от $(1/T_m)$ при неизменном угле наклона прямой (рис. 4).





Рис. 3. Энергия активации выделения дейтерия из сплавов Ni-C и Fe-C, облученных ионами D_2^{++} с E = 15 кэВ при 280 К до флюенса $3,7\cdot 10^{21}$ м⁻²

Рис. 4. Зависимость $\ln(\alpha T_m^{-2})$ от $(1/T_m)$ в сплавах Fe-C (α - скорость нагрева, T_m – температура пика газовыделения

Отличительной особенностью спектров ТДС для ОЦК материалов при высоких флюенсах является существование высокотемпературных пиков газовыделения (рис. 2, г). Кроме того, после облучения сплавов Fe-C с различным содержанием углерода и ферритно-мартенситной стали 12X13M2БФР до флюенсов $(4-5) \cdot 10^{22}$ м⁻² одновременно с газовыделением молекулярного дейтерия в области высоких температур наблюдается изменение парциального давления газа с M = 20 (рис. 5).



Рис. 5. Одновременно измеренные спектры ТДС D₂ и D₂O из стали 12X13M2БФР, облученной ионами D₂⁺ – 15 кэВ при 280 К до флюенса $4,2 \cdot 10^{22}$ м⁻², при скорость нагрева $\alpha = 5,5$ К/с

Были выполнены эксперименты для определения энергии активации для газовыделения в высокотемпературном пике по методике, основанной на смещении пика ТДС при различных скоростях нагрева образца [7]. Найденное значение энергии активации газовыделения составила $E = 4,2 \pm 0,8$ эВ, что в пределах ошибки измерений совпадает с энергией диссоциации молекул метана (3,7 эВ [8]).

Авторы работы [9] наблюдали высокотемпературный пик ТДС аустенитной стали при больших флюенсах и связывали его с диссоциацией молекул метана, образующихся в блистерах. Однако есть основание идентифицировать газ с M = 20 с D₂O [10]. При охлаждении камеры, окружающей мишень, или трубопровода между этой камерой и масс-спектрометром жидким азотом пик D₂O исчезал из-за вымораживания на стенках. Одновременно исчезал и пик D₂. Это свидетельствует о том, что высокотемпературное газовыделение из железа и ферритно-мартенситной стали происходит не в виде D₂, а в виде D₂O (сигнал D₂ появляется при диссоциации молекулы D₂O электронным ударом в масс-спектрометре).

Было обнаружено, что после облучения образцов железа и ферритномартенситной стали толщиной 0,2 мм ионами с пробегом порядка 100 нм след от пучка диаметром 3 мм, которым проводилось облучение, виден как на облучаемой, так и на обратной необлучаемой стороне образца. Характер рельефа поверхности, наблюдаемый в электронном микроскопе, был одинаковым с обеих сторон в пределах пятна и существенно отличался от рельефа за пределами этой области. Можно предположить, что появление D₂O в ТДС исследованиях происходит в результате диффузии дейтерия из зоны внедрения к обратной стороне образца с последующим восстановлением тонкого слоя оксида на ней. В экспериментах, в которых на обратной стороне создавался толстый слой оксида, выделение D_2O не наблюдалось, так как подвижность молекул D_2O в оксидном слое мала. Напыление тонкой пленки титана на необлучаемую сторону мишени также приводило к исчезновению высокотемпературного пика ТДС. Раскисление тонкого оксидного слоя дейтерием, подходящим к нему из объема образца, приводило к формированию неупорядоченной, сильно рельефной структуры поверхности, наблюдаемой в растровом микроскопе.

Высокотемпературная стадия газовыделения наблюдается при температуре облучения 280–300 К. Она исчезает при увеличении температуры облучения до 350–400 К, но оказывается устойчивой к нагреву после облучения. Уменьшение выделения D_2O с обратной стороны при увеличении температуры во время облучения связано с тем, что при 350–400 К начинается интенсивное выделение D_2 с входной стороны в процессе облучения, что приводит к резкому уменьшению диффузии дейтерия к обратной стороне мишени и уменьшению выхода D_2O . Облучаемая сторона в результате бомбардировки не содержит большого количества оксидов (из-за ионной очистки поверхности распылением), поэтому образование D_2O на ней не происходит.

Как отмечено выше, водород может быть захвачен атомами углерода, сильно искажающими кристаллическую решетку металлов [3]. Из приведенных результатов видно, что влияние углерода на захват и выделение дейтерия в сплавах существенно лишь при небольших флюенсах ($< 10^{19} - 10^{20} \text{ м}^{-2}$) и почти отсутствует при флюенсах выше 10^{21} м^{-2} . Это свидетельствует о насыщаемости ловушек при больших концентрациях внедряемого дейтерия. Кроме того, в сплавах Ni-C и Fe-C, облученных при низкой температуре (100 K), углерод сдвигает пики ТДС в область более высоких температуре (см. рис. 2, а, б), а при облучении при 280 K увеличивает лишь интенсивность пиков газовыделения при неизменном положении температуры пика (см. рис. 2, в, г). Это дает основание утверждать, что атомы углерода как ловушки для дейтерия активны при низких температурах. Наряду с этим в сплавах Ni-C наличие углерода приводит к возрастанию энергии активации газовыделения, что свидетельствует о том, что в ГЦК решетке никеля атомы углерода являются более сильными ловушками для внедренного дейтерия, чем в ОЦК решетке железа, так как энергия активации газовыделения из сплавов Fe-C не изменяется с увеличением концентрации углерода, хотя по абсолютной величине она выше (~ 0.7 эВ), чем энергия активации газовыделения из сплавов Ni-C (0.45–0.55 эВ).

Отличие сплавов Fe-C от сплавов Ni-C заключается в том, что в первых при N_C > 0,01 % присутствуют частицы второй фазы (цементита F₃C) [3]. При нагреве облученных образцов дейтерий выходит как в окружающую среду через внешнюю поверхность образцов, так и на границы второй фазы, откуда он начинает выделяться при превышении некоторого критического давления (обратное растворение в матрице и диффузия к поверхности), для чего требуется повышение температуры. Эти факторы, по-видимому, являются причиной сдвига температуры газовыделения в сплавах Fe-C в область более высоких температур при высокой концентрации углерода и образования более сложных спектров ТДС (рис. 2, б, г).

Таблица

| Материал | <i>Т</i> _{обл} , К | Характер гелиевых пузырьков | Массовая доля водорода, 10 ⁻⁴ % |
|----------|-----------------------------|--|---|
| | 570 | Гелий-вакансионные комплексы | 14 |
| 000 חב | 690 | Мельчайшие сверхравновесные пузырьки | 7,7 |
| 511-900 | 770 | Средние сверхравновесные пузырьки | 8,2 |
| | 900 | Крупные доравновесные пузырьки | 9,8 |
| | 570 | Гелий-вакансионные комплексы (возможно мельчайшие сверхравновесные пузырьки) | 18,9 |
| X18H10T | 690 | Мельчайшие сверхравновесные пузырьки | 20,5 |
| | 770 | Средние сверхравновесные пузырьки | 23,4 |
| | 900 | Крупные доравновесные пузырьки | 38,8 |

Содержание водорода в сталях ЭП-900 и X18Н10Т, облученных ионами He⁺ при разной температуре, и дополнительно имплантированных ионами H⁺

Из таблицы видно, что в аустенитной стали X18H10T с предварительно созданной гелиевой пористостью удерживается гораздо больше водорода, чем в ферритно-мартенситной стали ЭП-900, причем с увеличением температуры

облучения He^+ , т. е. при снижении давления гелия в пузырьках, количество захваченного водорода заметно возрастает. В стали ЭП-900 пузырьки преимущественно формируются и растут на дислокациях и узлах дислокационных сплетений (рис. 6, а) в отличие от стали X18H10T, в которой пузырьки образуются гомогенно в матрице. (рис. 6, б).



Рис. 6. Микроструктура ферритно-мартенситной стали ЭП-900 (а) и аустенитной стали X18H10T (б) после облучения ионами He⁺ с энергией 40 кэВ до флюенса $5 \cdot 10^{20} \text{m}^{-2}$ при 900 К

Такие особенности развития пористости в сталях разного класса могут являться основной причиной того, что в стали с ОЦК решеткой гелиевые пузырьки не являются эффективными ловушками для водорода, поскольку даже захваченные пузырьками атомы водорода могут легко выходить из образца по дислокациям и взаимосвязанным цепочкам пузырьков [11]. Это не противоречит известным данным о том, что гелиевые пузырьки могут удерживать водород, поскольку в своем большинстве результаты получены для аустенитных материалов [12].

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)»

Список литературы

1. Зеленский В. Ф., Неклюдов И. М., Черняева Т. П. Радиационные дефекты и распухание металлов. Киев: Наукова думка, 1988. С. 294.

2. Залужный А. Г., Сокурский Ю. Н., Тебус В. Н. Гелий в реакторных материалах. М.: Энергоатомиздат, 1988. С. 224.

3. Калин Б. А., Платонов П. А., Чернов И. И., Штромбах Я. И. Физическое материаловедение. Т. 6. Ч. 1. Конструкционные материалы ядерной техники. М.: Изд-во МИФИ, 2008. С. 672.

Proc. of the 10–13th Intern. Conf. on Fusion Reactor Materials // J. Nucl. Mater.
 2002. Vol. 307–311. 2004. Vol. 329–333. 2007. Vol. 367–370. 2009. Vol. 386–388.
 Чернов И. И., Калин Б. А., Стальцов М. С. Особенности поведения водоро-

5. Чернов И. И., Калин Б. А., Стальцов М. С. Особенности поведения водорода в реакторных материалах // В сб.: Доклады IV Международной конференции и VI Международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (IHISM`10). Воронеж, 05–10 июля 2010 года. Саров, 2011.

6. Писарев А. А., Бандурко В. В., Цыплаков В. Н. Определение энергии активации газовыделения ионно-внедренного дейтерия из нержавеющей стали // Атомная энергия. 1987. Т. 62. Вып. 1. С. 28–30.

7. Чернов И. И., Калин Б. А. Поведение гелия в конструкционных материалах ядерных и термоядерных реакторов / Учебное пособие. М.: Изд-во МИФИ, 2005. С. 60.

8. Кикоин И. Н. Таблицы физических величин. М.: Атомиздат, 1976. С. 425.

9. Жолнин А. Г., Залужный А. Г., Калин Б. А., Польский В. Н. Состав газа в блистерах, образующихся при воздействии водородной и дейтериевой плазмы на аустенитные стали // Атомная энергия. 1986. Т. 60. Вып. 5. С. 360–361.

10. Бандурко В. В., Писарев А. А., Чернов И. И. Влияние содержания углерода в никеле и железе на захват ионно-внедренного дейтерия // Изв. АН СССР. Сер.: Физическая, 1990. Т. 54, № 7. С. 1411–1413.

11. Залужный А. Г., Копытин В. П., Маркин А. В. и др. Влияние некоторых структурных факторов на проникновение водорода через конструкционные материалы в процессе бомбардировки ионами водорода // ВАНТ. Сер.: Физ. радиац. поврежд. и радиац. материаловед. 1990. Вып. 1(52). С. 51-53.

12. Толстолуцкая Г. Д., Ружицкий В. В., Копанец И. Е. и др. Влияние ионноимплантированного гелия на удержание дейтерия в стали X18H10T // ВАНТ. Сер.: Физ. радиац. поврежд. и радиац. материаловед. 2004, № 3. С. 3–9.

INFLUENCE OF CARBON AND PRELIMINARY HELIUM IMPLANTATION ON HYDROGEN BEHAVIOR IN BCC AND FCC MATERIALS

M. S. Staltsov, I. I. Chernov, B. A. Kalin, S. Yu. Binyukova, Kyi Zin Oo

National Research Nuclear University «MEPhI» m.staltsov@gmail.com

The influence of carbon on trapping and release of ion-implanted hydrogen in model FCC (Ni with 0...0,1 wt. % C) and BCC (Fe with 0 0,4 wt. % C) alloys and reactor steels 16Cr15Ni3MoNb and 13Cr2MoNbVB is studied by thermal desorption spectrometry (TDS). The samples were implanted by 15-keV D_2^+ ions up to fluences of $(0,1-50) \cdot 10^{21}$ ions/m² at 100 and 280 K. The effectiveness of helium bubbles of different types as traps for hydrogen in ferritic/martensitic steel EP-900 (12CrMoWSiVNbNB) and austenitic steel 18Cr10NiTi was also investigated.

СПОСОБ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТАХ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т. А. Морозова, В. А. Афанасьев, А. А. Бадыгеев, Л. Ф. Беловодский, М. П. Кужель, В. И. Сухаренко, Р. М. Тагиров, С. М. Царёва

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия

Введение

Современный темп развития техники способствует непрерывному расширению области применения материалов органического происхождения (древесины, полимерных материалов и пр.). К примеру, в последнее время материалы данного класса все более активно используются в различного рода конструкциях в качестве теплоизоляционных, что обосновано их малой теплопроводностью и относительно невысоким удельным весом [1]. Несмотря на высокие теплоизоляционные характеристики, область эксплуатации органических теплоизоляционных материалов ограничена. В частности указанное ограничение связано со склонностью материалов к термодеструкции в области высоких температур.

Согласно результатам исследований, представленных в работах [2–6], процесс термодеструкции материалов органического происхождения при недостатке кислорода (например, в замкнутом пространстве конструкции) сопровождается образованием газовых сред, одним из основных компонентов которых является водород. Как показывают результаты исследований, содержание водорода в газовой среде существенным образом зависит от интенсивности теплового воздействия, а именно возрастает с повышением температуры. Особенно четко указанная тенденция прослеживается при переходе в температурную область свыше 450 °C. Учитывая то, что водород относится к горючим [7] и коррозионно активным газам [8], он может оказывать негативное влияние на состояние и безопасность конструкции. В соответствии с этим снижение содержания водорода в газообразных продуктах термодеструкции органических теплоизоляционных материалов становится актуальной задачей.

Применительно к указанной задаче в настоящей работе проведено исследование влияние оксида меди (II) и оксидов металлов шестой группы периодической системы, в частности оксида молибдена (VI), на содержание водорода в газовой среде продуктов термодеструкции органических теплоизоляционных материалов. При этом в качестве объекта исследования в работе использовалась газовая среда, образующаяся в результате совместной термодеструкции древесины, обработанной раствором буры и ортоборной кислоты, и пенопласта ЭТ-1. Действие перечисленных выше оксидов на содержание водорода в газовой среде осуществлялось путем их химического взаимодействия с данным газом и последующим его превращением в пары воды.

При оценке возможности применения на практике представленного способа снижения водорода в газовой среде в работе использовались расчетный и экспериментальный подходы. Расчетный подход состоял в оценке максимально возможного количества водорода превращенного одним граммом оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в пары воды по уравнениям химических реакций. Экспериментальный подход включал в себя сочетание двух методов исследования: газохроматографического анализа и сравнительной оценки горючести газовой среды до и после взаимодействия с оксидами меди и молибдена. Кроме того, в работе была определена стойкость использованных органических теплоизоляционных материалов к термодеструкции и проведен расчет кинетических параметров термодеструкции.

Исследование стойкости органических теплоизоляционных материалов к термодеструкции

Стойкость использованных в работе органических теплоизоляционных материалов – древесины, обработанной раствором буры и ортоборной кислоты, (далее по тексту просто древесина) и пенопласта ЭТ-1 – к термодеструкции исследовалась методом термогравиметрического анализа (ТГА). В соотвествии с данными [2, 3] ТГА относится к числу наиболее распространенных методов исследования стойкости органических материалов к термодеструкции. Сущность метода заключается в программированном нагреве навески исследуемого материала с непрерывной регистрацией изменения его массы и температуры [9]. ТГА древесины и пенопласта ЭТ-1 проводился на термоанализаторе «Pyris 6 TGA» (фирма-изготовитель прибора «Perkin-Elmer», США). Точность термоанализатора по измерению массы равна $\pm 0,2$ масс. %, по измерению температуры – ± 0,5 °C. При выполнении анализа навески органических теплоизоляционных материалов нагревались в потоке воздуха (расход газа составлял порядка 60 мл/мин) в интервале температур от 30 до 800 °C со скоростью подъема температуры 10 °С/мин. При этом начальные массы навесок материалов составляли от 30 до 32 мг. Получаемые в ходе анализа результаты регистрировались прибором в виде кривых изменения массы (ТГ) и скорости изменения массы (ДТГ) от температуры. Для каждого из материалов ТГА выполнялся три раза. Характер полученных в процессе анализа экспериментальных кривых изображен на рис. 1.



Рис. 1. Кривые термогравиметрического анализа древесины и пенопласта ЭТ-1: а – древесина; б – пенопласт ЭТ-1; 1 – ТГ-кривая; 2 – ДТГ-кривая

Стойкость древесины и пенопласта ЭТ-1 к термодеструкции определялась по данным ТГА анализа. Согласно [2, 3] характеристиками стойкости органических материалов к термодеструкции являются общая убыль массы, температура начала и окончания процесса термодеструкции, а также температуры соответствующие десяти и пятидесяти процентам убыли массы. При этом за температуру начала процесса термодеструкции принималась температура, при которой наблюдалось отклонение кривой ДТГ от базовой линии. Результаты определения характеристик стойкости древесины и пенопласта ЭТ-1 к термодеструкции представлены в табл. 1.

Таблица 1

| | Наименование материала | | | |
|--|------------------------|----------------|--|--|
| Характеристика стоикости материала к термодеструкции | древесина | пенопласт ЭТ-1 | | |
| Температура начала процесса термодеструкции, °С | 185 | 180 | | |
| Температура десяти процентов убыли массы, °С | 266 | 305 | | |
| Температура пятидесяти процентов убыли массы, $^{\circ}\mathrm{C}$ | 375 | 426 | | |
| Температура окончания процесса термодеструкции, °С | 800 | 785 | | |
| Общая убыль массы материала, масс. % | 93,4 | 99,9 | | |

Характеристики стойкости древесины и пенопласта ЭТ-1 к термодеструкции*

*Результаты, приведенные в таблице, являются средним арифметическим значением величин, полученных по данным трех параллельных измерений ТГА.

Из данных, представленных на рис. 1 и в табл. 1, видно, что использованные в работе органические теплоизоляционные материалы, начинают подвергаться термодеструкции при температурах свыше 180 °C. Снижение массы навесок наблюдающееся на кривых ТГА ниже указанного значения, очевидно, связано с удалением влаги и/или легколетучих технологических добавок из материалов.

Расчет кинетических параметров процесса термодеструкции органических теплоизоляционных материалов

По данным ТГА в работе также был выполнен расчет кинетических параметров термодеструкции органических теплоизоляционных материалов. Расчет проводился соответствии с методом, описанным в работе [10]. Использованный метод основан на представлении о том, что каждая стадия термодеструкции материала протекает по определенному механизму и характеризуется присущими данному процессу кинетическими параметрами. В основу метода положено следующее кинетическое уравнение

$$-\frac{dm}{dt} = K_0 \left(m_0 - m_k\right)^{(1-n)} \left(m - m_k\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),\tag{1}$$

где m – текущее значение массы материала, деструктирующего по определенному механизму; t – время; K_0 – предэкспоненциальный фактор; m_0 – начальное значение массы материала, деструктирующего по определенному механизму; m_k – конечное значение массы материала, деструктирующего по определенному механизму; m_k – конечное значение массы материала, деструктирующего по определенному механизму; m_k – конечное значение массы материала, деструктирующего по определенному механизму; m_k – конечное значение массы материала, деструктирующего по определенному механизму; m_k – конечное значение массы материала, деструктирующего по определенному механизму; m_k – формальный порядок реакции; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Результаты расчета кинетических параметров термодеструкции, использованных в работе органических теплоизоляционных материалов, представлены в табл. 2.

Таблица 2

| Mozonuoz | Температурный | Кинетические параметры термодеструкции | | | |
|----------------|---------------|--|----------------------|------|--|
| материал | интервал, °С | <i>Е</i> _{<i>a</i>} , ккал/моль | K_0 , c $^{-1}$ | п | |
| | 185–385 | 31,8 | $3,54 \cdot 10^{9}$ | 2,18 | |
| Π | 390-480 | 20,2 | $5,22 \cdot 10^{3}$ | 1,57 | |
| древесина | 485-585 | 26,4 | $2,71 \cdot 10^{5}$ | 1,20 | |
| | 590–795 | 40,0 | $19,82\cdot 10^6$ | 2,17 | |
| | 180-375 | 23,6 | $1,94 \cdot 10^{6}$ | 1,21 | |
| Пенопласт ЭТ-1 | 380-455 | 72,9 | $2,22 \cdot 10^{22}$ | 4,76 | |
| | 460-785 | 12,3 | 2,14 | 0,74 | |

Результаты расчета кинетических параметров процесса термодеструкции древесины и пенопласта ЭТ-1*

*Кинетические параметры процесса термодеструкции, приведенные в таблице, являются средними арифметическими значениями величин, полученными по данным трех параллельных измерений ТГА исследованных материалов.

Адекватность рассчитанных кинетических параметров реальным изменениям, происходящим в материалах при нагревании, проверялась посредством сравнения экспериментальных значений изменения массы с расчетными значениями, полученными с помощью интегральной формы уравнения (1). Как показало сравнение результатов расчета и экспериментальных данных (в интервале скоростей подъема температуры от 10 до 20 °С/мин) расхождения между обозначенными величинами не превышают 10 % от начальной массы навески. Для подтверждения выше сказанного на рис. 2 приведены экспериментальные и расчетные кривые изменения массы древесины и пенопласта ЭТ-1, полученные при скорости подъема температуры 20 °С/мин.



Рис. 2. Экспериментальная и расчетная кривые изменения массы древесины и пенопласта ЭТ-1: а – древесина; б – пенопласт ЭТ-1; 1 – расчетная кривая; 2 – экспериментальная кривая.

Отмеченное расхождение результатов расчета с экспериментальными данными, наблюдающиеся на кривых изменения массы в приграничных температурных областях между стадиями процесса термодеструкции (рис. 2), с большой долей вероятности, связаны с конкурирующим влиянием различных механизмов деструкции на ход процесса.

Согласно расчетным значениям кинетических параметров, представленных в табл. 2, древесина является более стойким к термодеструкции материалом, чем пенопласт ЭТ-1. Так, если максимальное значение предэкспоненциального фактора K_0 , отражающего скорость процесса термодеструкции, для древесины равно $3,54 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$, то для пенопласта данная величина на несколько порядков выше и составляет $2,22 \cdot 10^{22} \text{ c}^{-1}$. Приведенные кинетические параметры характеризуют процесс термодеструкции материалов в области температур до 450 °C. При дальнейшем росте температуры, как показывают результаты расчета кинетических параметров, скорость термодеструкции исследуемых материалов несколько снижается. По-видимому, с повышением температуры и степени разложения материалов в газовой фазе интенсифицируются процессы разложения промежуточных продуктов термодеструкции. По экспериментальным данным, представленным в [2–6], при температурах выше указанного значения в газовой среде продуктов термодеструкции органических материалов существенно возрастает содержание водорода.

Расчетная оценка эффективности применения оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения содержания водорода в газовой среде

В целях снижения содержания водорода в газовой среде продуктов термодеструкции органических теплоизоляционных материалов в настоящей работе исследовалась возможность применения оксида меди (II) и оксидов металлов шестой группы периодической системы (на примере оксида молибдена (VI)). Влияние данных оксидов на содержание водорода в газовой среде осуществлялось посредством их химического взаимодействия, сопровождающегося превращением последнего в пары воды [8], [11]. В табл. 3 приведены результаты расчетной оценки эффективности применения оксида меди (II) и оксида молибдена (VI), выраженные в виде количества водорода, превращенного одним граммом оксида в пары воды.

Таблица 3

| Уравнение химической реакции | Водород (см ³)/1 г оксида |
|--|---------------------------------------|
| $2CuO_{(T)} + H_{2(T)} = Cu_2O_{(T)} + H_2O_{(T)}$ | 141 |
| $CuO_{(r)} + H_{2(r)} = Cu_{(r)} + H_2O_{(r)}$ | 282 |
| $MoO_{3(r)} + H_{2(r)} = MoO_{2(r)} + H_2O_{(r)}$ | 156 |
| $MoO_{3(r)} + 3H_{2(r)} = Mo_{(r)} + 3H_2O_{(r)}$ | 469 |

Результаты расчетной оценки эффективности оксида меди (II) и оксида молибдена (VI)*

*Расчеты проводились при стандартных условиях (температура 298,15 К и давление 101325 Па).

Из результатов, представленных в табл. 3, видно, что применение оксида меди (II) и оксида молибдена (VI), с теоретической точки зрения может обеспечить эффективное снижение содержания водорода в газовой среде. Так, один грамм оксида меди (II) может превратить в пары воды до 280 см³ водорода, а один грамм оксида молибдена – до 470 см³. Эффективность предлагаемого способа проверялась на практике методами газовой хроматографии и сравнительной оценки горючести.

Получение газовой среды

Газовую среду для исследований получали путем нагревания органических теплоизоляционных материалов в разреженной атмосфере без доступа воздуха. Схема применявшейся для этой цели лабораторной установки представлена на рис. 3. Перед началом эксперимента органические теплоизоляционные материалы – древесина и пенопласт ЭТ-1 – помещались в реакционную пробирку (2), которая затем вакууммировалась до давления, не превышающего 20 мм рт. ст. Тепловое воздействие на органические материалы осуществлялось путем нагревания в шахтной печи (9). Интенсивность оказываемого температурного воздействия соответствовала тепловому режиму, рекомендованному МАГАТЭ для испытания упаковок радиоактивных материалов (максимальная температура 800 °C, продолжительность выдерживания указанной температуры 30 мин) [12]. Образовавшаяся в результате нагревания газовая среда отбиралась в специальный приемник.



Рис.3. Схема лабораторной установки для получения газовой среды: 1 – система водяного охлаждения; 2 – реакционная пробирка; 3 – ЛАТР; 4 – программатор температурного режима; 5 – форвакуумный насос; 6 – ртутный манометр; 7 – краны; 8 – навеска исследуемых материалов; 9 – печь; 10 – приемник газовой среды

Экспериментальная проверка возможности применения оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) для снижения содержания водорода в газообразных продуктах термодеструкции органических теплоизоляционных материалов также выполнялась с использованием представленной на рис. 3 лабораторной установки. В этом случае перед нагреванием оксид, также как древесина и пенопласт ЭТ-1, помещался в реакционную пробирку (2). Далее эксперимент осуществлялся по схеме описанной выше.

Газохроматографический анализ

К экспериментальным методам, использованным в работе для оценки эффективности применения оксида (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения содержания водорода в газообразных продуктах термодеструкции органических теплоизоляционных материалов, относится газохроматографический анализ (ГХА). Использованный метод основан на различном распределении молекул анализируемой пробы между движущейся (инертный газ) и неподвижной (сорбент) фазами [13]. Под действием потока газа-носителя компоненты пробы с различными скоростями перемещаются вдоль хроматографической колонки. Скорость перемещения каждого компонента определяется константой его распределения между газовой и неподвижной фазами. Разделенные компоненты фиксируются детектором, сигнал которого является функцией времени удерживания и количества вещества в пробе.

ГХА газовых сред на содержание водорода проводился на хроматографе «Цвет-560» с детектором по теплопроводности (катарометром) по методике, аттестованной метрологической службой РФЯЦ-ВНИИЭФ. Результаты анализа, полученные в случае применения оксида меди (II), представлены в табл. 4.

Таблица 4

| Соотношение количества оксида к убыли массы деструктирующих материалов, моль/г | Содержание водорода в газовой среде, об. % |
|---|---|
| 0 | 27,4 |
| 0,08 | 2,7 |
| 0,11 | 1,5 |

Результаты хроматографического анализа*

*Погрешность определения содержания водорода в газовой среде составляет 6,7 %.

Из данных, представленных в табл. 4, видно, что применение оксида меди (II) позволяет существенно снизить содержание водорода в газовой среде продуктов совместной термодеструкции древесины и пенопласта ЭТ-1. Так, применение оксида меди в количестве 0,11 моль (по отношению к убыли массы органических теплоизоляционных материалов в процессе термодеструкции равной 1,05 г) позволяет снизить содержание водорода с 27,4 до 1,5 об. %, то есть более чем в 18 раз. Другими словами данные ГХА говорят о соответствии полученных экспериментальных результатов с предствленными ранее результатами расчетной оценки (табл. 3).

Сравнительная оценка горючести

Как уже отмечалось ранее, один из основных газообразных продуктов термодеструкции органических теплоизоляционных материалов – водород – является горючим газом, имеющим довольно широкую область воспламенения от 4,0 до 75,0 об. % [7]. Учитывая данный факт, наличие в газовой среде даже сравнительно небольших количеств указанного компонента в условиях воздействия высоких температур может представлять потенциальную опасность. В связи с этим для оценки эффективности применения оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения содержания водорода в газовой среде, образующейся в результате термодеструкции органических теплоизоляционных материалов, в работе использовался не только ГХА, но и сравнительная оценка горючести. Использованный метод заключается в определении минимального содержания газообразных продуктов термодеструкции в смеси с воздухом, при котором в условиях проведения эксперимента наблюдается распространение пламени по газовой смеси. Под условиями эксперимента

подразумевается разогрев исследуемой газовой смеси в течение нескольких секунд до температуры порядка 1000 °C.

Возможность применения оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения содержания водорода в газовой среде оценивалось исходя из сравнения экспериментальных результатов, полученных при исследовании исходной газовой среды и газовых сред после взаимодействия с оксидами меди и молибдена. Схема использованной при этом экспериментальной установки представлена на рис. 4.



Рис. 4. Схема установки для оценки горючести газовых сред: 1 – блок питания; 2 – пробка; 3 – реакционный сосуд из термостойкого стекла; 4 – электроды; 5 – нихромовая спираль; 6 – трехходовой кран; 7 – встроенный клапан сброса давления; 8 – ртутный манометр; 9 – баллончик с исследуемой газовой средой; 10 – форвакуумный насос

Сходная схема установки использовалась в работе [14] при исследовании концентрационных пределов распространения пламени газовых смесей на основе аммиака.

Перед проведением экспериментов работа представленной на рис. 4 установки была проверена на водороде и ацетилене. Полученные при этом результаты составили соответственно 4,0 и 2,5 об. %, что удовлетворительно согласуется со справочными данными [7]. На стадии подготовки к эксперименту в реакционном сосуде (3) установки формировалась газовая смесь с заданным соотношением (газовая среда продуктов совместной термодеструкции древесины и пенопласта ЭТ-1/воздух). Предварительно для этого в нем форвакуумным насосом (10) создавалось разрежение равное 1 мм рт. ст. Затем поворотом трехходового крана (6) в сосуд (3) перепускалась исследуемая газовая среда из баллончика (9). Необходимое содержание газообразных продуктов термодеструкции в создаваемой смеси устанавливалось по показаниям ртутного манометра (8). При осуществлении эксперимента зажигание образовавшейся газовой смеси производилось от нихромовой электрической спирали (5), соединенной с электродами (4). Напряжение на электроды подавалось от блока питания (1), представляющего собой понижающий трансформатор мощностью 100 Вт. Температура накала спирали составляла при этом порядка 1000 °С, время выхода на рабочую температуру – не более 4 с. Результаты эксперимента фиксировались визуально как отсутствие или наличие распространения пламени по исследуемой газовой смеси. Полученные в ходе экспериментов результаты представлены на рис. 5. Треугольниками на рисунке обозначено появление распространения пламени по газовой смеси, черточками – его отсутствие.



Рис. 5. Результаты сравнительной оценки горючести газообразных продуктов термодеструкции древесины и пенопласта при применении оксида меди (II) и оксида молибдена (VI)

Результаты, представленные на рис. 5, указывают на то, что применение оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения содержания водорода в газовой среде, образующейся в результате совместной термодеструкции древесины и пенопласта, является достаточно эффективным. К примеру, если при содержании 14 об. % газообразных продуктов термодеструкции в воздухе в условиях проведения эксперимента наблюдалось распространение пламени по газовой смеси, то в случае применения 0,11 моль оксида меди (II) отмеченный выше экспериментальный факт не наблюдался даже при содержании газообразных продуктов термодеструкции равном 38,2 об. %. Аналогичная тенденция наблюдается также и в случае применения оксида молибдена (VI).

Заключение

На основании результатов исследований, представленных в работе, можно сделать следующие выводы:
1. Древесина и пенопласт ЭТ-1 начинают подвергаться термодеструкции при температурах свыше 180 °C.

2. Согласно результатам расчета кинетических параметров термодеструкции древесина является более стойким к термодеструкции материалом, чем пенопласт ЭТ-1.

3. Результаты расчетной оценки, выпоненные по уравнениям химических реакций, показали, что один грамм оксида меди (II) как максимум может превратить в пары воды 280 см³ водорода, а один грамм оксида молибдена – 470 см³.

4. Результаты газохроматографического анализа и сравнительной оценки горючести показали эффективность применения оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) в целях снижения содержания водорода в газовых средах, образующихся в результате совместной термодеструкции древесины и пенопласта ЭТ-1. Так, например, применение всего лишь 0,11 моль оксида меди (II) (по отношению к убыли массы органических теплоизоляционных материалов равной 1,05 г) позволяет снизить содержание водорода в газовой среде с 27,4 об. % до 1,5 об. % (то есть более чем в 18 раз) и повысить минимальное содержание исследуемой газовой среды в смеси с воздухом, при котором наблюдается распространение пламени с 14,0 об. % как минимум до 38,2 об. % (то есть, как минимум в 2,7 раза).

Авторы доклада выражают благодарность Г. П. Кустовой, П. Г. Бережко, А. Ю. Постникову за оказанные в ходе работы замечания и рекомендации.

Список литературы

1. Иванов Г. Н. Тепловые свойства веществ: Справочная таблица. М.: ЦНИИатоминформ, 1979. С. 173.

2. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. С. 390.

3. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969. С. 381.

4. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепных полимеров. М.: Химия, 1977. С. 264.

5. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. С. 280.

6. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 189.

7. Рябов И. В. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник. М.: Химия, 1970. С. 336.

8. Степин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1994. С. 608.

9. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. С. 626.

10. Липскис А. Л., Квиклис А. В., Липскене А. М. и др. Расчет кинетических параметров термической деструкции полимеров // Высокомолекулярные соединения. 1976. Т. (А)XVIII, № 2. С. 426–431.

11. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. С. 656.

12. Нормы безопасности МАГАТЭ для защиты людей и окружающей среды. Правила безопасной перевозки радиоактивных материалов. Вена: Международное агентство по атомной энергии, 2005. С. 183.

13. Чмутов К. В. Хроматоргафия. М.: Химия, 1978. С. 128.

14. Шебеко Ю. Н., Трунев А. В., Цариченко С. Г. и др. Исследование концентрационных пределов распространения пламени газовых смесей на основе аммиака // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 5. С. 3–7.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ВОДОРОДА В РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

И. И. Чернов, Б. А. Калин, М. С. Стальцов

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» chernov@mail.ru

Рассмотрена проблема поведения водорода в облученных материалах, основные каналы накопления водорода в материалах ядерных энергетических установок (ЯЭУ) и термоядерных реакторов (ТЯР).

Анализ многочисленных данных показал, что реакторные конструкционные материалы с точки зрения теплоты растворения в них водорода можно разбить на две группы:

 – материалы с экзотермической реакцией растворения, например, сплавы циркония и ванадия;

 – материалы с эндотермической реакцией растворения, например, хромоникелевые и хромистые стали, сплавы вольфрама и молибдена.

Степень влияния водорода на структурно-фазовое состояние и, следовательно, на свойства зависит от природы материала, определяющей характер физикохимического взаимодействия водорода с материалами, включая абсорбцию (растворение), диффузию, хемосорбцию (образование химических соединений).

Специфика поведения водорода в реакторных материалах состоит в том, что в условиях облучения, во-первых, появляется новый канал накопления трансмутационного водорода, и, во-вторых, в облученных материалах значительно увеличивается количество ловушек для водорода, включая радиационные точечные дефекты, их скопления и дислокации, наработку гелия по (n, α) -реакции, выделение дисперсных частиц вторых фаз и т. п. Кроме того, в материалы ТЯР изотопы водорода внедряются из плазмы, контактирующей с материалами, генерируя при этом радиационные дефекты. В конечном итоге радиационноиндуцированные процессы существенно изменяют характер физико-химического взаимодействия водорода с атомами и его поведение в кристаллической решетке.

Основными источниками изотопов водорода в материалах ЯЭУ с водяным теплоносителем являются:

- коррозия металлов;

- диссоциация водяного пара и радиолиз воды;

 – специально вводимый в первый контур водород (ВВЭР-1000) для нейтрализации окисляющих радикалов, образованных в процессе радиолиза воды;

- влага, содержащаяся в ядерном топливе;

- в ЯЭУ с жидкометаллическими теплоносителями трансмутационные реакции (n, p), (n, d), (n, t) и (n, np), имеющие пороговый (энергетический) характер;

 водород, специально вводимый в жидкометаллический теплоноситель для борьбы с оксидными отложениями.

Проникая в реакторные материалы, изотопы водорода взаимодействуют с радиационными дефектами, примесными элементами, частицами вторых фаз и трасмутационным гелием, накапливаемым в значительных количествах, например в сталях, по реакциям ⁵⁸Ni(n, γ)⁵⁹Ni(n, α)⁵⁶Fe и ¹⁰B(n, α)⁷Li. В результате, наряду с образованием гидридов с основным металлом (например, цирконием, ванадием и др.), изотопы водорода образуют водородновакансионные комплексы с достаточно высокой энергией связи, комплексы с примесными элементами и пузырьки, что существенно изменяет структурнофазовое состояние и свойства материалов (см. табл.).

| Металл | H-V | $\begin{array}{l} \mathrm{H}\text{-}V_m^*\\ (m>4) \end{array}$ | Н-дисло- кация | Н-пора | Н-гелиевый пузырек | Граница фаз | |
|--------|--|--|---|-----------|-------------------------------|-------------|--------------------------|
| | | | | | | H-TiC | H- Ni ₃ Ti |
| α-Fe | $\alpha - Fe = \begin{array}{ccc} 0,45 \ [1]; & 0,71 \ [4]; \\ 0,47 \ [2]; & 0,81 \ [5]; \\ 0,53 \ [3,4] & 0,90 \ [1] \end{array}$ | | 0,24 [6]; 0,26 [7, 8]; 0,28 [9–12, 13, 14]; 0,35 [15]; 0,36 [2]; 0,5–0,6 [16]; 0,62 [17] | 0,78 [3] | 0,75 [18]; 0,78 ± 0,08 [4] | 0,29 [19] | _ |
| Ni | 0,35 [1]; 0,43 [20, 21] | 0,52 [20]; 0,70 [1] | 0,09–0,15 [22] | 0,55 [20] | 0,55 [23] | _ | 0,4 [24, 25] |

Энергия связи водорода с различными дефектами в α-Fe и Ni, эВ

**V_m* – комплекс, содержащий т вакансий.

В гидридообразующих материалах, таких как сплавы циркония и ванадия, основными каналами проникновения водорода являются несплошности в оксиде, включая границы частиц вторых фаз. В объеме сплава циркония водород перераспределяется из горячей области в холодную, а в присутствии градиента напряжений – из области сжимающих в область растягивающих напряжений. Когда концентрация водорода в цирконии превышает предел растворимости, образуются гидриды γ-ZrH или δ-ZrH₂. Гидридные выделения снижают способность материала к пластической деформации и уменьшают его трещиностойкость (вязкость разрушения – K_{1C}). Степень снижения пластичности гидрированного сплава зависит от концентрации водорода, температуры, размеров, морфологии гидридов и их ориентации по отношению к действующим напряжениям. При этом факторы температуры и ориентации гидридов чаще всего являются определяющими. Наибольшее охрупчивание пластинчатые выделения, ориентированные перпендикулярно вызывают направлению действия растягивающих напряжений. Низкая растворимость водорода и способность гидридов к переориентации под действием напряжений вызывают специфическое явление, получившее название замедленного гидридного растрескивания [26].

Температура облучения и флюенс нейтронов существенно влияют на количество поглощаемого корпусной сталью водорода, радиационно-водородное охрупчивание перлитных сталей, однако аспекты поведения водорода в перлитной стали изучены недостаточно [26].

Водород существенно влияет на распухание и охрупчивание хромоникелевых и хромистых сталей, сплавов ванадия, вольфрама, бериллия, карбида кремния в определенном интервале температур после достижения критических значений дозы облучения и концентрации водорода. Существенное влияние на радиационные эффекты в твердых телах и процессы деградации материалов под облучением водород оказывает при совместно накоплении с гелием. Синергический эффект гелия и водорода проявляется и при испытании облученных материалов на ползучесть и усталость. Значительный научный интерес представляет исследование механизмов взаимодействия газов с радиационными дефектами, и этому посвящено большое количество реакторных и имитационных экспериментов с применением ионной имплантации изотопов водорода и гелия.

Таким образом, особенности поведения водорода в реакторных материалах являются чрезвычайно важными, так как определяют работоспособность ответственных конструктивных элементов реакторов на тепловых и быстрых нейтронах, термоядерных реакторов и электроядерных установок.

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 годы)».

Список литературы

1. Городецкий А. Е., Захаров А. П., Шарапов В. М. Взаимодействие водорода с вакансионными дефектами в металлах// Ж. Физ.-хим. 1980. Т. 54, № 11. С. 2874–2881.

2. Kim Kwan-Bum, Pyum Su-Li. The effect of vacancien on hydrogen diffusivity and solubility in iron // Arch. Eisenhuttenw. 1982. Vol. 53, N 10. P. 397–401.

3. Myers S. M., Follstatdt D. M., Besenbucher E. Trapping and surface permeation of deuterium in H^+ -implanted Fe // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53, N 12. P. 8734–8744.

4. Myers S. M. IEEE Trans. Nucl. Sci. 1983. Vol. NS-30. P. 1175-1178.

5. Myers S. M., Picraux S. T., Stoltz R. E. Hydrogen effects in metals. N. Y.: Met. Soc. AIME. 1981, N 4. P. 87–95.

6. Kiruta Y. Sygimoto K. Hydrogen-dislocation interaction and its parallelism with hydrogen embrittlement. Transactions ISIJ. 1985. Vol. 15. P. 87–94.

7. Starges C. M., Miodownik A. P. Internal friction deformed iron // Acta Metallurgica. 1969. Vol. 17. P. 1197–1204; Acta Metallurgica. 1977. Vol. 25. P. 551–556. 8. Hirth J. P. Met. Trans. A. 1980. Vol. 11. P. 861–890.

9. Gilaba R. Internal friction in deformed iron. Trans. Amer. Soc. AIME. 1967. Vol. 239, N 10. P. 1574–1585.

10. Saramoto Y., Equchi J. Internal friction in iron. Japan Congresson Materials Research. 1976. Vol. 19. P. 19–97.

- 11. Oriani R. A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel // Acta Metallurgica. 1970. Vol. 18, N 1. P. 141–157.
- 12. Zielinski A., Lunarska E., Smialowski M. The interaction of hydrogen atoms and dislocations in irons of different purity // Acta Metallurgica. 1977. Vol. 25. P. 551–556.
- 13. Orinary R. A. Acta. Met. 1980. Vol. 18. P. 861-890.
- 14. Верт Ч. Водород в металлах. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 362-392.

15. Kiuchi K., McLellan B. B. The solubility and diffusivity of hydrogen in wellannealed and deformed iron // Acta Metallurgica. 1983. Vol. 31, N 7. P. 961–984.

16. Lohnson H. H., Lin R. W. Hydrogen Effects in Metals / Ed. I. M. Bernstein, A. W. Thompson. N. Y.: Met. Soc. AIME, 1981. P. 3–25.

17. Kumnick A. J., Johnson H. H. Deep trapping states for hydrogen in deformed iron // Acta Metallurgica. 1980. Vol. 28. P. 33–39.

18. Myers S. M., Besenbacher F., Bettiger J. Deuterium He-implanted Fe: trapping and the surface permeation barrier // Appl. Phys. Lett. 1981. Vol. 39. P. 450–452.

19. Lee H. G., Lee J. Y. Acta. Met. 1984. Vol. 32. P. 131-136.

20. Norskov J. K., Besenbacher F., Bottiger J. interaction of hydrogen with defects in metals: interplay between theory and experiment // Phys. Rew. Lett. 1982. Vol. 49, N 19. P. 1420–1423.

21. Besenbacher F., Bottiger J., Myers S. M. Defect trapping of ion-implanted deuterium in nickel // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53. P. 3536–3546.

22. Thomas G. J. Hydrogen Effects in Metals / Ed. I. M. Bernstein, A. W. Thompson. N. Y.: Met. Soc. AIME, 1981. P. 77–85.

23. Саррак В. И., Филиппов Г. А., Куш Г. Г. Взаимодействие водорода с ловушками и его растворимость в мартенситно-стареющей стали // Физика металлов и металловедение. 1983. Т. 55. С. 310–315.

24. Myers S. M., Picraux S. T., Stoltz R. E. Appl. Phys. Lett. 1980. Vol. 32. P. 168–170. 25. Besenbacher F., Bottiger J., Laursen T. et al. Hydrogen trapping in ion-implanted nickel // J. Nucl. Mater. 1980. Vol. 93–94. Part 2. P. 617–621.

26. Конструкционные материалы ядерных реакторов / Н. М. Бескоровайный, Б. А. Калин, П. А. Платонов, И. И. Чернов. М.: Энергоатомиздат, 1995. С. 704.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА ЦИРКОНИЕВЫМИ ОБРАЗЦАМИ В ВОДЯНОМ ПАРЕ

Е. А. Денисов, П. В. Шестаков, М. В. Столбова, С. В. Иванова¹, И. А. Хазов²

Физический факультет Санкт-Петербургского Государственного Университета ¹Институт промышленных ядерных технологий, НИЯУ МИФИ ²НТЦ ИНТЕКО denisov70@bk.ru

Для увеличения коррозионной стойкости циркониевых оболочек ТВЭЛов был предложен метод модификации их поверхности или нанесение на нее защитных покрытий.

В работе были произведены эксперименты по определению кинетики насыщения циркониевых образцов водородом в атмосфере водяного пара (давление 200 атм., температура 400 °C). В качестве образцов выступали фрагменты оболочек ТВЭЛов. Были исследованы образцы с различными способами обработки поверхности и типами покрытий на основе хрома. В работе представлены результаты зависимостей насыщения водородом от времени выдержки в автоклаве и термодесорбционные спектры насыщенных образцов. Было установлено, что большинство покрытий и способов обработки не приводят к значительному изменению кинетики накопления/выделения водорода из образцов по сравнению с исходными образцами. Кинетика выделения водорода из образцов с покрытием из хрома существенно отличается от остальных. Также было сделано предположение о том, что на количество накопленного образцами водорода влияет не интегральное время проведенное в автоклаве, а время последней непрерывной экспозиции.

Введение

Циркониевые сплавы активно применяются в качестве конструкционных материалов активной зоны ядерных реакторов. В результате взаимодействия циркониевых элементов конструкций с водяным теплоносителем происходит их наводораживание и ухудшение механических свойств, что существенно ограничивает эксплуатационный ресурс. Встает вопрос защиты циркониевых конструкций от деструктивного воздействия водорода. Один из наиболее перспективных подходов при решении этого вопроса заключается в модификации поверхности циркониевого сплава или создании покрытий. В работе описаны результаты исследования кинетики накопления водорода циркониевыми образцами в атмосфере водяного пара. Анализ полученных результатов позволил сделать некоторые выводы о применимости исследованных покрытий в качестве защитных от водорода.

Образцы

Для определения защитных свойств различных барьерных слоев и покрытий циркониевые образцы проходили автоклавные испытания в атмосфере водяного пара заданных параметров. После этого они подвергались вакуумной термодегазазации, в результате которой определялась кинетика выделения и интегральное количество водорода из образцов.

Образцы вырезались механическим способом из труб (сплав Э-110), используемых в качестве оболочек ТВЭЛов, и представляли собой полоски, вырезанные параллельно оси трубы. Длина образцов составляла 52 мм, размеры образца в поперечном сечении представлены на рис. 1.



Рис. 1. Геометрические размеры поперечного сечения образца из трубчатого элемента

В эксперименте участвовали образцы с покрытиями и барьерными слоями следующих видов:

1. Образцы без покрытия с исходной поверхностью.

2. Покрытие Cr, нанесенное вакуумно-дуговым методом.

3. Покрытие Cr, нанесенное магнетронным методом.

4. Покрытие CrAl, нанесенное вакуумно-дуговым методом.

5. Многослойное покрытие (CrAl + Al) 8 слоев, нанесенное вакуумно-дуговым методом.

6. Струйная обработка сухим льдом

7. Магнитно – абразивная обработка дробью стальной колотой (МАО ДСК).

8. Магнитно – абразивная обработка дробью чугунной колотой (МАО ДЧК).

9. Струйно – абразивная обработка (САО) стеклом.

10. Покрытие Ті с ионным миксингом.

При автоклавных испытаниях использовалась деаэрированная вода с концентрацией кислорода 50–100 мкг/л, при давлении 200 атм. и температуре 400 °С. Длительность испытаний в пароводяной среде составляла 72, 240, 480, 720, 960 и 1440 ч. Испытания образцов на 240 ч проводились с перерывом на промежуточную выгрузку части образцов после 72 ч испытаний. Аналогично, испытания на 480 ч проводились с перерывами после 72 и 240 ч. И так далее. Эти перерывы были связаны с охлаждением автоклавов до комнатной температуры в течение суток, их вскрытием, заменой воды, последующей герметизацией, деаэрацией и нагревом до рабочей температуры. Испытания на 960 ч. проводились без перерывов.

Кинетика выделения водорода исследовалась методом термодесорбционной масс-спектрометрии.

Методика эксперимента

Образцы закреплялись в вакуумной камере, которая затем откачивалась до давления остаточных газов примерно 10^{-7} торр. Далее производился линейный нагрев образца до 1000 со скоростью 0,2 °C/с. Нагрев образцов осуществлялся прямым пропусканием тока через образец. Температура обоазца измерялась W-WRe термопарой, приваренной точечной сваркой в средней части образца. После достижения 1000 °C образец оставался при этой температуре еще 13200 с. За это время газовыделение из образца спадало до уровня фона установки. Это позволяет оценить полное количество водорода, находившееся в образце.

На основе полученных данных были построены термодесорбционные спектры, которые дают представление о кинетике насыщения циркониевых образцов водородом, а также о характере покрытия.

Полученные результаты

На рис. 2–4 представлены спектры термовыделения водорода исследованных образцов.



Рис. 2. Спектры термодесрбции водорода из ряда образцов после 480 ч автоклавирования: 1 – из исходных образцов; 2 – из образцов с покрытием на основе CrAl; 3 – из образцов с покрытием на основе CrAl-Al



Рис. 3. Спектры термодесрбции водорода из ряда образцов после 480 ч автоклавирования: 1, 2 – из образцов с покрытием на основе Cr нанесенным магнетронным способом; 3, 4 – из образцов с покрытием на основе Cr нанесенным вакуумно-дуговым методом



Рис. 4. Спектры термодесрбции водорода из ряда образцов после 480 ч автоклавирования: 1 – из исходных образцов; 2 – из образцов обработанных сухим льдом; 3 – из образцов с обработкой поверхности МАО ДСК; 4 – из образцов с обработкой поверхности МАО ДЧК; 5 – из образцов с обработкой поверхности САО стеклом; 6 – из образцов с покрытием Ті с миксингом

При рассмотрении представленных спектров можно отметить, что термовыделение водорода из большинства образцов идет сходным образом. Начинается оно с температур порядка 200 °C и имеет максимум при температуре около 900 °C. Это говорит о слабом влиянии поверхности на процесс десорбции водорода. Т. е. и для сорбции водорода из газовой фазы образовавшиеся в процессе автоклавирования оксидные слои не представляют существенного барьера. В ходе проведенных коррозионных испытаний было установлено, что покрытия и модификации поверхностей практически не влияют на стойкость поверхности к коррозии. Однако это относится не ко всем типам покрытий. Покрытия на основе Cr и CrAl показали хорошие результаты в коррозионных тестах, но это все же не повлияло на величину сорбированного образцами водорода и кинетику его выделения в поцессе термодегазации.

Выделяется из общей картины образцы с покрытиями на основе хрома (как магентронного, так и вакуумно-дугового). Кинетика выделения водорода из таких образцов оказывается отличной от других. Для этих покрытий характерно смещение максимума термодесорбции в сторону высоких температур, что говорит, во-первых, о существенном снижении скорости поверхностных процессов, а, во-вторых, о слабом влиянии технологии нанесения на характеристики покрытия. Количества выделяющегося из них водорода также отличаются незначительно.

Более подробно приведем сравнение характера термодесорбции водорода из образцов с различными покрытиями и способами обработки поверхности после 480 ч автоклавных испытаний (рис. 2–4). Разделим образцы на несколько групп:

I. Группа, для образцов из которой спектры термодесорбции имеют характер, сходный с термодесорбцией из исходных образцов (см. рис. 4):

- 1. Исходный;
- 2. Обработанный сухим льдом;
- 3. МАО ДСК;
- 4. МАО ДЧК;
- 5. САО стеклом;
- 6. Ті с миксингом.

Спектры термодесорбции водорода для этих образцов отличаются друг от друга лишь величиной максимума скорости термодесорбции и небольшим сдвигом этого максимума в сторону более низких температур с ростом концентрации водорода в образце. Такое изменение положения максимума на температурной шкале может быть объяснено вторым порядком реакции десорбции водорода с поверхности, притом, что константы скорости десорбции для различных образцов из этой группы имеют близкие значения. Внешне эти образцы также имеют сходный вид. Они покрыты черным окислом, характерным для исходного образца.

II. Образцы с покрытием из хрома (см. рис. 3):

1. Сг магентронное напыление;

2. Сг электродуговое напыление.

Эти образцы имеют схожий внешний вид и характер ТДС. Как уже отмечалось, их отличительной особенностью является остроконечный максимум скорости десорбции при температуре 1000 °C, что связано с замедлением скорости поверхностных процессов на этих покрытиях. Такая особенность сохраняется для образцов с магнетронным и электродуговым напылением с временами экспозиции в водяном паре вплоть до 480 ч автоклавирования. Это говорит в пользу хорошей стойкости этих покрытий в атмосфере водяного пара. Однако при 720 ч автоклавных испытаний характер кинетики термовыделения водорода для образцов с магнетронным напылением несколько меняется. Максимум скорости выделения наблюдается уже при температурах ниже 1000 °C (970–980 °C) (рис. 2), в то время как для электродугового напыления положение максимума сохраняется прежним (при 1000 °C).

III. «Особенные» образцы (см. рис. 2):

1. CrAl.

При отличных антикоррозионных свойствах, позволяющих сохранять внешний вид образца при временах экспозиции вплоть до 480 ч, образцы с этим типом покрытия демонстрируют значительное выделение водорода после автоклавных испытаний, почти двукратно превышающее выделение из образцов без обработки поверхности.

2. (CrAl-Al) 8 слоев.

В атмосфере водяного пара быстро коррозирует с образованием рыхлого окисла темно-фиолетового цвета. Спектр термовыделения водорода имеет характерный вид, отличающийся от спектров для других образцов наличием дополнительных максимумов и многократным превышением интегрального выделения водорода.

Кинетика насыщения образцов водородом в пароводяной среде

Далее на рис. 4, а, б, в изображены результаты суммарного количества водорода сорбированного образцами.



a)



Рис. 4. Кинетика насыщения образцов водородом, прошедших до и после автоклавирования в атмосфере пара деаэрированной воды при температуре 400 °C и давлении 200 атм (см. также с. 120)



Рис. 4. Окончание

Анализ полученных результатов

Из рис. 4, а, б, в видно, что концентрация водорода в образцах с исходной поверхностью после автоклавных испытаний в течение от 3 до 30 суток (суммарно) практически не меняется (более того, можно заметить тенденцию к снижению концентрации) и находится на весьма низком уровне $8-10 \cdot 10^{18}$ H₂/г. Сходный характер кинетики насыщения наблюдается для большинства исследованных образцов кроме CrAl и (CrAl-Al). Однако из них только CrAl может рассматриваться в качестве перспективного покрытия, поскольку образцы с покрытием (CrAl-Al) накапливают водород в количествах, вчетверо превышающих накопление в непокрытых образцах, а покрытие не обладают заметными антикоррозионными свойствами.

На образцах, прошедших обработку в пароводяной среде в течение 40 и 60 суток (исходные, МАО ДЧК, МАО ДСК, CrAl), наблюдается существенное увеличение содержания водорода (в 2 и более раз) по сравнению с образцами после 30 суток испытаний. Такое резкое увеличение скорости насыщения водородом может быть объяснено двумя причинами.

1. При больших временах автоклавирования оксидный слой на поверхности циркония меняет свою структуру, становится боле рыхлым, чем при малых временах. В силу этого меняется и кинетика насыщения циркониевого сплава водородом. Подобный эффект хорошо известен и описан в литературе для случая увеличения скорости коррозии. Однако вызывает удивление тот факт, что такое изменение происходит одновременно для образцов с сильно различающимися состояниями поверхности. Скажем, образцы с покрытием CrAl значительно отличаются от непокрытых образцов и по внешнему виду поверхности и по величинам коррозионного привеса.

2. Альтернативное объяснение может заключаться в том, что на величину накопления водорода в образцах влияет не столько полное время автоклавных испытаний (которое играет ключевую роль в коррозионных испытаниях), сколько время, проведенное образцом в автоклаве, с момента перезагрузки образцов. Т. е. время последнего цикла насыщения. Вероятно, что процесс медленного остывания автоклава перед вскрытием, а особенно смена воды в автоклаве перед последующим циклом нагрева, приводят, возможно, к удалению значительной части водорода из образцов. Концентрация водорода при этом падает до уровня близкого к начальному, и последующее насыщение идет, начиная именно с этого уровня. А это приводит к тому, что накопленная концентрация водорода «забывает» всю предысторию, прошедшую до последнего цикла автоклавирования. При этом концентрация водорода будет определяться главным образом лишь временем последнего периода автоклавных испытаний.

На следующем рис. 5 представлены зависимости накопления водорода в некоторых образцах, прошедших длительное автоклавирование, от времени последнего непрерывного периода автоклавирования. (Необходимо отметить, что испытания в течение 40 суток проводились в ходе одного непрерывного периода автоклавирования. Видно, что заметный излом на этой зависимости после 10 суток наблюдается только для непокрытых образцов. Для остальных образцов эта зависимость близка к линейной, что говорит в пользу выдвинутой гипотезы.



Рис. 5. Кинетика насыщения образцов водородом, прошедших до и после автоклавирования в атмосфере пара деаэрированной воды при температуре 400 °C и давлении 200 атм. По оси абсцисс отложено время последнего непрерывного цикла автоклавирования

Заключение

В результате можно сделать вывод, о затруднительности выбора наиболее эффективного защитного от водорода покрытия по результатам автоклавных испытаний, проводящихся с перерывами на выгрузку части образцов, длительными периодами охлаждения и сменой воды в автоклаве. Это связано с тем, что такие перерывы, вероятно, приводят к снижению концентрации водорода в образцах, в результате чего накопление водорода определятся, главным образом, временем последнего непрерывного цикла автоклавирования. Для получения результатов, позволяющих делать с их помощью однозначные выводы о защитных свойствах покрытий, необходимо организовать проведение автоклавных испытаний по схеме, исключающей промежуточное охлаждение автоклава с образцами, а также сократить до минимально возможного время охлаждения в конце автоклавных испытаний.

INVESTIGATION OF HYDROGEN SORPTION KINETICS ON ZIRCONIUM SAMPLES IN WATER STEAM ATMOSPHERE

E. A. Denisov, P.V. Shestakov, M.V. Stolbova, S.V. Ivanova¹, I. A. Khazov²

Saint-Petersburg State University, Physics faculty ¹Institute of industrial nuclear technologies, NIINU MIFI ²NTC INTEKO denisov70@bk.ru

For increasing corrosion stability of zirconium fuel element cover method of modification surface or coating defense layers was offered. In work kinetics definition experiments of saturation zirconium samples in the atmosphere of water steam (pressure 200 bar, temperature 400 °C). Samples had produced from fuel elements. Samples with any methods of modification surface were explored. Also chrome-based coatings were investigated. Results of thermodisorbtion where observed. Where received results, which says that most of the coatings and methods of modifications surfaces hadn't influence on the corrosion stability. Also hypnotizes of integral influence of autoclave time was formulated.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА СВОЙСТВА СПЛАВА Zr-1 % Nb, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Н. С. Пушилина, Е. В. Чернова, И. П. Чернов, Ю. П. Черданцев, А. М. Лидер

Национальный исследовательский томский политехнический университет pushilina@tpu.ru

Проведены исследования физико-механические свойства сплава Zr-1 % Nb, облученного импульсным электронным пучком, рассмотрены процессы поглощения водорода сплавом, изучено влияние водорода на свойства покрытий. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния (OKP), внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) показал, что воздействие ИЭП приводит к росту величины $\Delta d/d$, при этом размер OKP уменьшается в 5 раз по сравнению с необлученным образцом. Установлено, что облучение поверхности приводит к снижению накопления водорода в образцах в 2,5–3 раза по сравнению с необлученным материалом, насыщенным водородом.

Цирконий и сплавы на его основе занимают особое место среди конструкционных материалов атомных энергетических реакторов. Сплавы наряду с малым сечением поглощения тепловых нейтронов обладают высокой коррозионной стойкостью, хорошей пластичностью и прочностными характеристиками. [1]. Наводороживание приводит к снижению пластичности и трещиностойкости циркониевых сплавов. Степень охрупчивания изделий зависит от количества поглощенного водорода и его состояния в структуре циркониевых сплавов: в твердом растворе или в виде гидридов [2]. С целью снижения негативного влияния водорода разрабатываются различные методики нанесения защитных покрытий и модификации поверхности циркония. К числу используемых способов модификации поверхности изделий относят оксидирование, ионно-плазменное осаждение металлов и ионную имплантацию, облучение импульсными электронными пучками и ряд других методов. Из перечисленных выше методов, модификация поверхности импульсными электронными пучками (ИЭП) обладает, на наш взгляд, значительными преимуществами, заключающимися в создании уникальных по своим физическим свойствам структур, способных обеспечить повышенный ресурс работы циркониевых изделий в агрессивных средах. При модификации поверхности импульсным электронным пучком создаются условия для образования в поверхностном слое аморфной, нано- и субмикрокристаллических структур, что, в свою очередь, может приводить к улучшению физико-механических свойств материала [3]. Так как диапазоны изменений мощности и концентрации энергии в импульсе пучка велики, то практически возможно получение всех видов термического воздействия на приповерхностные слои твердого тела: нагрев до заданных температур, плавление и испарение с очень высокими скоростями. Последующее резкое охлаждение обычно сопровождается высокоскоростной кристаллизацией расплава и закалочными явлениями. Обрабатываемый материал при этом испытывает тепловой удар, что приводит к появлению в телах мощной волны механических напряжений. На сегодняшний день имеется большой массив экспериментальных данных по исследованию структуры и свойств поверхности металлов и сплавов, вызванных действием ИЭП на твердое тело [2–4]. Полученные результаты однозначно свидетельствует о возможности в достаточно широких пределах управлять микроструктурой, фазовым составом, прочностными свойствами поверхностных слоев металлов и сплавов с помощью ИЭП. Однако, влияние водорода на эти объекты в настоящее время малоизученно. Вместе с тем, импульсное электронное модифицирование поверхности может оказать существенное влияние на протекание процессов, ответственных за взаимодействие водорода с металлами [2]. В данной работе исследовано влияние водорода на физико-механические свойства сплава циркония Zr-1 % Nb, облученного ИЭП.

Образцы для исследования представляли собой пластинки циркониевого сплава Zr-1 % Nb размерами $40 \times 100 \times 0.7$ мм. Для облучения использовали импульсные электронные пучки длительностью $\tau = 50$ мкс; количество импульсов облучения N = 3; энергия электронов E = 18 кэВ. Для исследования были выбраны три режима облучения с плотностью энергии 15, 18 и 20 Дж/см². После облучения образцы электролитически наводороживались в 0,1 M растворе серной кислоты 24 ч при плотности тока 0,5 А/см² при комнатной температуре.

Электронно-микроскопические исследования структуры образцов после облучения выполнялись на электронном микроскопе JEM – 100СХ II. Микроскопические исследования показали, что в исходном состоянии на поверхности материала наблюдаются характерные следы механической обработки и дефекты неправильной формы размерами от 1 до 5 мкм. После облучения на поверхности можно выделить три характерные области воздействия пучка, отличающиеся по структуре: центральная область (рис. 1, а), периферия пучка (рис. 1, б) и необлученная область (рис. 1, б). Микроскопические исследования облученной поверхности выявили изменение цвета и структуры материала по радиусу пятна нагрева (след электронного луча).



Рис. 1, а. Микроструктура центральной области облученной поверхности



Рис. 1, б. Микроструктура периферия пучка облученной поверхности



Рис. 1, в. Микроструктура необлученной поверхности

В центральной области при дозе облучения 15 Дж/см² образуется гладкая поверхность, сохранившая следы плавления. Цвета побежалости вокруг этой области свидетельствуют о высоком градиенте температур между областью облучения и исходным материалом. На расстоянии более 30 мм от центра пучка структура металла близка к исходной.

В результате быстрой кристаллизации (со скоростью около 10^7 K/c) поверхность после ИЭП приобретает зеркальный блеск, при этом на поверхности выделяются границы зерен, размер которых колеблется от 2 до 10 мкм. Внутри зерен образуется нерегулярная складчатая структура, включающая игольчатые образования. Зерна равномерно распределены вдоль поверхности. Для дозы облучения 15 Дж/см² на поверхности встречаются зерна размером около 2 мкм. С ростом дозы облучения размер зерен увеличивается. Так, при дозе 20 Дж/см² зерен размером меньше 5 мкм уже не встречается.

Влияние водорода на структурные свойства (фазовый состав) облученного ИЭП сплава Zr-1 % Nb исследовали методом рентгеноструктурного анализа. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) показал, что воздействие ИЭП приводит к росту величины $\Delta d/d$, размер ОКР уменьшается в 5 раз по сравнению с необлученным образцом. Важным является тот факт, что в циркониевом сплаве, облученном ИЭП и наводороженном, не происходит образование гидридов, тогда как в наводороженных образцах без облучения, суммарное содержание фаз ZrH, ZrH₂ составило порядка 30 %. Известно, что именно наличие гидридов приводит к ухудшению эксплуатационных свойств циркониевых сплавов и снижению срока службы изделия.

Для исследование влияния модификации поверхности ИЭП на накопление водорода в сплаве Zr-1 % Nb проводились на облученных образцах, подвергнутых электролитическому наводороживанию. Измерения концентрации водорода в образцах проводили на анализаторе RHEN602 фирмы LECO. Содержание водорода в исходном материале составило 0,00102 масс. %. После наводороживания концентрация водорода в образцах циркония, не подвергнутых электронной обработке, составила 0,0128 масс. % (увеличение более чем на порядок по сравнению с исходным материалом). В образцах, облученных электронами с плотностью энергии в электронном пучке 15, 18 и 20 Дж/см² концентрация водорода составила 0,00733; 0,00465 и 0,00809 масс. %, соответственно (рис. 2). Таким образом, концентрация водорода в образцах, обработанных электронным пучком в режимах 15 и 20 Дж/см², ниже в 1,7 раза, а для режима 18 Дж/см² – в 2,5–3 раза по сравнению с исходным материалом, насыщенном водородом. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что облучение электронным пучком формирует на поверхности слой, снижающий проникновение водорода в материал.





Изучение механических свойств циркониевого сплава по радиусу воздействия пучка проводили методом измерения микротвердости на приборе ПМТ-3. Микротвердость облученной области значительно превышает ее значение для исходного материала. Наибольшее значение микротвердости достигается в центре пучка, что вызвано неравномерным распределением его интенсивности. На небольшом расстоянии от края облученной области происходит отжиг дефектов, что приводит к росту пластичности и, соответственно, снижению микротвердости сплава. Упрочнение материала после облучения вызвано ростом внутренних напряжений, возникающих в процессе быстрой кристаллизации тонкого поверхностного слоя сплава.

Поскольку облучение импульсным электронным пучком может вызывать структурно-фазовые изменения модифицированной области, исследовано распределение нанотвердости по глубине модифицированного материала. Исследование проводились на приборе «Nano Hardness Tester» с нагрузкой от 300 до 10 мН. Для исследований были выбраны три области образца на разном расстоянии от центра действия пучка. Установлено, при малых нагрузках (на глубине до 2 мкм) наблюдаются высокие значения твердости, обусловленные наличием тонкого и прочного модифицированного слоя. Наиболее высокая твердость соответствует центральной части пучка. Твердость исходного образца для глубин от 1 до 2,5 мкм практически не меняется и составляет в среднем 2 ГПа. На периферии воздействия ИЭП твердость на глубине 2250 нм сравнима с твердостью исходного материала.

Наводороживание приводит к росту микротвердости поверхности необлученных образцов от 1200 до 1600 МПа (рис. 3).



Рис. 3. Влияния водорода и облучения электронами на микротвердость сплава Э110: 1 – облученный ИЭП; 2 – облученный ИЭП и наводороженный; 3 – необлученный (исходный); 4 – необлученный и наводороженный

Для образцов облученных ИЭП наводороживание, наоборот, приводит к снижению микротвердости поверхности. Результат вызван снятием внутренних напряжений после введения водорода.

При воздействии импульсных электронных пучков происходит модификация поверхности сплава, включающая изменение физико-механических свойств, микроструктуры и рельефа поверхности. Как следствие таких изменений, в эксперименте наблюдается повышение твердости на 40 % по сравнению с исходным материалом. Установлено, что модифицирование ИЭП поверхности приводит к снижению накопления водорода в образцах. Оптимальным, на наш взгляд, является обработка при 18 Дж/см², которая приводит к снижению количества поглощенного водорода в 2,5–3 раза по сравнению с исходным материалом, насыщенном водородом.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-3973.2009.8).

Список литературы

1. Steuwer A., Santisteban J. R., Preuss M., Peel M. J. et. al. Evidence of stressinduced hydrogen ordering in zirconium hydrides. Acta Materialia. 2009. P. 145–152. 2. Чернов И. П., Черданцев Ю. П. и др. Водородопроницаемость сформированных электронной обработкой защитных покрытий циркониевых сплавов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010, № 3. С. 96–102.

3. Hao S. Z., Qin Y., Mei X. X., Gao B. et. al. Fundamentals and applications of material modification by intense pulsed beams // Surface & Coatings Technology. 2007. Vol. 201. P. 8588–8595.

4. Ротштейн В. П., Иванов Ю. Ф., Проскуровский Д. И. и др. Микроструктура приповерхностных слоев аустенитных нержавеющих сталей, облученных низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком // Proc. of 6th Intern. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. 23–28 Sept. 2002. Tomsk, Russia.

РАБОТОСПОСОБНОСТЬ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА НА ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ В ПАРОВОДЯНОЙ СРЕДЕ

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

Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, ¹«ИНТЕКО», НПЦ ГП «Красная звезда» vasiliy.tv@gmail.com

При работе АЭС происходит постоянный контакт корпусов тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) с пароводяной средой. В результате этого происходит их окисление, а образовавшийся водород проникает в металл, приводя к существенному ухудшению его прочностных характеристик. Для защиты ТВЭЛов от негативного воздействия коррозионной среды разрабатываются тонкопленочные защитные покрытия. В данной работе защитные свойства металлических композитных покрытий на основе хрома и алюминия, нанесенных на циркониевый сплав Э110, проверялись методом термодесорбции. По кинетике выделения водорода из образцов, прошедших испытания в автоклаве, качественно определялись антикоррозионные свойства композитных покрытий.

По итогам работы можно сделать следующие выводы:

1. Нанесение всех исследованных защитных покрытий приводит к уменьшению содержания водорода в образцах из сплава Э110 в 5-14 раз после автоклавных испытаний.

2. Защитные свойства покрытий являются следствием образования защитных оксидов Cr_2O_3 и Al_2O_3 , которые замедляют процесс окисления металла.

3. Наилучшие защитные характеристики показали композитные покрытия на основе хрома и алюминия в пропорциях Cr ~ 85 %, Al ~ 15 % и Cr ~ 50 %, Al ~ 50 %.

1. Введение

Несмотря на то, что защита от коррозии металлов исследуется уже достаточно давно, эта задача и по сегодняшний день не потеряла своей актуальности.

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].

Обычно под коррозией понимают окисление металла в воде или водяном паре. В этом случае процесс окисления сопровождается наводораживанием металла, что приводит к эффекту замедленного гидридного растрескивания (ЗГР или DHC (delayed hydride cracking)). 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 (~0,18 барн) и имеют высокую температуру плавления (1845 °C). В тоже время, циркониевые сплавы активно поглощают водород, образуя твердый раствор и гидриды

ZrH и ZrH₂ [2]. Наводораживание 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 в настоящее время рассматривается использование различных покрытий, защищающих их от окисления и наводораживание.

2. Экспериментальная часть

2.1. 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.

Были исследованы образцы с различным состоянием поверхности:

1. не прошедшие обработку в автоклаве (серия «0»);

2. прошедшие обработку в автоклаве при температуре 400 °C и давлении водяного пара 200 атм. в течение 72 ч(серия «72»);

3. прошедшие обработку в автоклаве при температуре 400 °С и давлении водяного пара 200 атм. в течение 144 ч (серия «144», для покрытия Cr(ЭРХ)N-Cr 112 ч).

4. Образцы без покрытия, прошедшие обработку в автоклаве при температуре 400 °C и давлении водяного пара 200 атм. в течение 288 ч (серия «288»).

Список исследованных образцов представлен в табл. 1.

Таблица 1

| № | Тип покрытия | До авто- клавных испытаний | После 72 ч автоклавных испытаний | После 144 (*112) часов автоклав- ных испытаний | После 288 ч автоклавных испытаний |
|----|----------------|----------------------------------|--|--|---|
| 1 | Безпокрытия | + | + | + | + |
| 2 | Cr(ЭРХ) 28ц | + | + | + | _ |
| 3 | Сr(ЭРХ) 30ц | + | + | + | - |
| 4 | Cr(BX-2К)38мин | + | + | + | - |
| 5 | Cr(BX-2К)48мин | + | + | + | - |
| 6 | Cr(3PX)Al(max) | + | + | + | _ |
| 7 | Cr(3PX)Al(min) | + | + | + | - |
| 8 | Cr(ЭPX)Al | + | - | + | - |
| 9 | Cr(ЭPX)N | + | - | + | - |
| 10 | Cr(ЭPX)N-Cr | + | + | * | _ |

Исследованные образцы

2.2. Защитные покрытия

Все исследованные покрытия были нанесены на исследованные образцы в НПЦ ГП «Красная звезда», г.Москва.

Нанесение покрытий осуществлялось методом вакуумного дугового напыления. Принципиальная схема данного метода изображена на рис. 1.



Рис. 1. Принципиальная схема нанесения покрытия методом вакуумного дугового напыления

Покрытия Cr(ЭРХ) 28ц и Cr(ЭРХ) 30ц наносились периодическим включением катода из хрома высокой очистки. Для нанесения данных покрытий было произведено соответственно 28 и 30 циклов включения-выключения катода.

Покрытия Cr(BX-2K) 38 мин и Cr(BX-2K) 48 мин наносились в ходе непрерывной работы катода из хрома низкой очистки, в течение 38 и 48 мин соответственно.

Покрытия Cr(ЭРХ)Al(max) (Cr ~ 35 %, Al ~ 65 %) и Cr(ЭРХ)Al(min) (Cr ~ 85 %, Al ~ 15 %) наносились путем попеременного включения катодов из хрома высокой очистки и алюминия. Причем контролируемое по времени осаждение адатомов происходило в разных пропорциях.

Покрытие Cr(ЭРХ)Al (Cr ~ 50 %, Al ~ 50 %) наносилось аналогично предыдущим с той лишь разницей, что соотношение адатомов Cr и Al поддерживалось равным. Покрытие Cr(ЭРХ)N наносилось путем непрерывной работы катода из хрома высокой очистки в атмосфере азота.

Покрытие Cr(ЭРХ)N-Cr наносилось путем непрерывной работы катода из хрома высокой очистки в атмосфере азота. После этого азот откачивался, и работа катода продолжалась в вакууме.

2.3. Экспериментальная установка

Для исследования термодесорбции водорода из образцов была использована высоковакуумная установка, схема которой представлена на рис. 2.

Установка состоит из системы откачки, системы напуска и очистки водорода, системы регистрации.

Система откачки включает форвакуумный и два магниторазрядных насоса. Форвакуумный насос откачивает систему до давлений порядка 10^{-2} Торр. Затем два магниторазрядных насоса НОРД-250 и НОРД-100 обеспечивают необходимый вакуум для проведения эксперимента (10^{-7} Торр).



Рис. 2. Схема экспериментальной установки

Система регистрации включает в себя квадрупольный масс-спектрометр и три датчика давления с разными диапазонами измерений. Термопарный-TG и деформационный-DG датчики измеряют давление от атмосферного до 10^{-4} Topp. Ионизационный датчик (IG) работает в диапазоне от 10^{-3} до 10^{-11} Topp.

Фиксированная микротечь L1 служит для калибровки масс-спектрометра по известному потоку водорода.

Чувствительность системы регистрации позволяет обнаружить десорбционный поток на уровне 10^{12} H₂/c.

В экспериментах был использован прямонакальный программируемый нагрев образцов (электронный блок управления позволяет линейно нагревать образецс точностью поддержания температуры до 0,5 °C.). Температура измерялась W-WRe термопарой, привариваемой к середине образца точечной сваркой. Образец нагревался до 1000 °C со скоростью 0,2 °C/с, после этого удерживался при этой температуре в течение 13200 с. Этого времени было достаточно для того чтобы поток выделившегося водорода из образца понизился практически до нуля.

На рис. З изображена система крепления и нагрева образца.

Для того, чтобы уменьшить неизотермичность образца при нагреве использовалось крепление (рис. 4), обеспечивающее точечный контакт образца с тоководами. В качестве элементов крепления были выбраны отрезки циркониевой проволоки, изогнутой в виде цифры «8».



Рис. 3. Система крепления и нагрева образца: 1 – образец; 2 – термопара; 3 – токоведущие держатели; 4 – тепловой экран; а – вид сверху, б – вид спереди



Рис. 4. Узел крепления образца между двух 8-образных циркониевых зажимов: 1 – образец; 2 – зажимы; 3 – прижимные гайки; а – общий вид, б – вид сбоку

3. Результаты

3.1. Образцы без покрытия

Полученные в ходе экспериментов с исходными непокрытыми образцами кривые термодегазации представлены на рис. 5. Из их рассмотрения можно заключить, что начало выхода водорода из образца приходится на диапазон температур 600–800 °C, а максимум термовыделения лежит в интервале температур 900–950 °C.

Поток водорода начинает спадать до того, как температура образца достигает 1000 °C (кроме 288 ч). Максимум для серии «144» сдвинут относительно серии «72» в сторону бо́льших температур. Это можно объяснить тем, что оксидный слой, образованный на поверхности образца в автоклаве, препятствует выделению водорода из образца. При температурах порядка 900– 1000 °C этот слой начинает удаляться с поверхности и выход водорода облегчается, что особенно хорошо видно для кривойсерии «288».

Для определения величины накопления водорода самим оксидом, а также для выяснения кинетики выделения водорода из чистого циркониевого сплава были проведены дополнительные исследования по термодегазации образцов без покрытия, прошедших обработку в автоклаве в течение различных периодов времени. Перед дегазацией эти образцы подвергались абразивной обработке с целью удаления поверхностного оксида. Толщина удаляемого слоя составляла величину порядка 10–20 мкм, что почти на порядок величины превосходит толщину покрытий. После удаления поверхностного слоя образцы помещались в вакуумную камеру на 30 мин, а затем дегазировались по стандартной схеме. Полученные в результате спектры термодегазации представлены на рис. 6.



Рис. 5. Графики кривых термодегазации для образцов без покрытия после автоклавирования: 1 – 288 ч; 2 – 144 ч; 3 – 72 ч; 4 – без автоклавирования



Рис. 6. Графики кривых термодегазации для образцов без покрытия после автоклавирования (очищены от оксида перед дегазацией): 1 – 288 ч; 2 – 144 ч; 3 – 72 ч; 4 – без автоклавирования

Из характерной формы кривых, представляющих собой два последовательных пика, можно заключить, что водород находится в образцах в двух состояниях с различной энергией связи (первый и второй пик кривых термодегазации). Кроме того, можно видеть, что содержание водорода во втором (высокоэнергетическом состоянии) стремиться к насыщению или заполняется крайне медленно, в то время как содержание водорода в первом состоянии значительно увеличивается с увеличением времени автоклавирования. Можно предположить, что первое состояние соответствует диффузионному водороду, в то время как второе состояние соответствует водороду, находящемуся в ловушках.

Необходимо отметить, что количество водорода, выделяющегося из образцов с удаленным поверхностным слоем, было не меньше, чем из образцов с сохраненным поверхностным слоем. Из этого можно заключить, что в самом оксидном слое водород в заметных количествах не накапливается.

3.2. Образцы с покрытиями

Кривые термодегазации образцов с покрытиями имеют схожий вид. Для примера на рис. 7 представлен спектр термодесорбции образцов с покрытием Cr(ЭРХ)28ц. Из него можно определить, что основной пик выделения водорода лежит в диапазоне температур 950–1000 °C. Пик выделения для серии «72» лежит правее остальных пиков, в начале области постоянной температуры. Возможно, это объясняется тем, что на образцах серии «72» оксид имеет более плотную структуру, чем на образцах других серий. Таким образом, в процессе термодесорбции этот более плотный оксид замедляет выделение водорода, и пик выделения водорода приходится на момент разрушения этого плотного оксида из-за термического воздействия.



Рис. 7. Спектр термодесорбции водорода из образцов с покрытием Cr(ЭРХ)28ц, после автоклавирования: 1 – 144 ч; 2 – 72 ч; 3 – без автоклавирования.

3.3. Удельное содержание водорода в образцах с различными покрытиями

Полное содержание водорода в образце определялось как интеграл под кривой термодесорбции после вычета фона установки. Удельное содержание водорода в исследованных образцах представлено в виде гистограммы на рис. 8. Эти же данные приведены в табл. 2.

Из приведенных данных можно сделать обобщение, что процесс нанесения всех покрытий, за исключением Cr(BX-2K) 38 мин, Cr(ЭРХ)N и Cr(ЭРХ)N-Cr приводит к увеличению начального содержания водорода в исходных образцах в 1,5–2 раза. В тоже время покрытия Cr(BX-2K) 38 мин и Cr(ЭРХ)N показали наибольшее накопление водорода в процессе автоклавирования. Так же следует отметить, что высокое удельное содержание водорода в образцах серии «72» (по сравнению серией «144») с покрытиями Cr(ЭРХ) 28ц, Cr(BX-2K) 48 мин, Cr(ЭРХ)Al(min) и Cr(ЭРХ)N-Cr связано, вероятно, с тем, что их испытания, в отличие от других серий, проводились в другом автоклаве. Возможно, что состав воды, температура или другие параметры этого автоклава могли отличаться от параметров первого автоклава, что могло повлиять на скорость окисления образцов, и, соответственно, на количество содержащегося в них водорода. По результатам для серии «144» наименьшее накопление показали покрытия Cr(ЭРХ)Al(min), Cr(ЭРХ)Al и Cr(ЭРХ)N-Cr. В то же время образцы с покрытием Cr(ЭРХ)Al имеют наибольшее начальное содержание водорода, что говорит о необходимости совершенствования технологии нанесения данных покрытий.

Интересно, что покрытия Cr(\Im PX)Al(min) и Cr(\Im PX)Al показали сходные защитные свойства, в то время как аналогичное покрытие Cr(\Im PX)Al(max), отличающееся лишь процентным содержанием элементов, показало в два раза большее накопление водорода. Согласно [3], антикоррозионные свойства композитных покрытий из хрома и алюминия являются следствием образования плотных защитных оксидов Cr₂O₃ и Al₂O₃, которые замедляют процесс окисления. В тоже время содержание в композитном покрытии хрома более 30 % увеличивает сопротивляемость оксида алюминия к отслаиванию, поскольку сам по себе Al₂O₃ обладает плохой адгезией. Таким образом, недостаток хрома в композитном покрытии с алюминием может понизитькоррозионную стойкость покрытия.



Рис. 8. Удельное содержание водорода в образцах с различными покрытиями

Таблица 2

| до и после автоклавных испытании (10 п2/17) | | | | | | |
|---|-----------------|---|---|--|--|--|
| № | Тип покрытия | Количе- ство водорода в образце до авто- клавных испыта- ний, Q ₀ | Количество водорода в образце после 72 ч автоклав- ных испы- таний, <i>Q</i> 72 | Увеличение содержания водорода, <i>Q</i> 72- <i>Q</i> 0 | Количество водорода в образце после 144 ч (*112 ч) авто- клавных испы- таний, Q ₁₄₄ | Увеличение содержания водорода, <i>Q</i> ₁₄₄ – <i>Q</i> ₀ (* <i>Q</i> ₁₁₂ – <i>Q</i> ₀) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| | | 0ч | 72 ч | | 144 ч | |
| 1 | Безпокрытия | 4,2 | 9,4 | 5,2 | 19,0 | 14,8 |
| 2 | Сr(ЭРХ) 28ц | 6,6 | 9,1 | 2,5 | 8,5 | 1,9 |
| 3 | Сr(ЭРХ) 30ц | 8,5 | 10,2 | 1,7 | 10,7 | 2,2 |
| 4 | Cr(BX-2К) 38мин | 5,6 | 8,2 | 2,6 | 8,6 | 3,0 |
| 5 | Cr(BX-2К) 48мин | 7,1 | 10,9 | 3,8 | 8,5 | 1,4 |
| 6 | Cr(3PX)Al(max) | 6,6 | 7,0 | 0,4 | 8,5 | 1,9 |
| 7 | Cr(ЭPX)Al(min) | 6,2 | 8,7 | 2,5 | 7,3 | 1,1 |
| 8 | Cr(ЭPX)Al | 9,9 | - | _ | 11,1 | 1,2 |
| 9 | Cr(ЭРХ)N | 5,1 | - | _ | 8,0 | 2,9 |
| 10 | Cr(ЭPX)N-Cr | 4,6 | 8,8 | 4,2 | 4,4* | - 0,2* |

Удельное содержание водорода в образцах с различными покрытиями до и после автоклавных испытаний (10¹⁸ H₂/г)

4. Выводы

По итогам работы можно сделать следующие выводы:

1. Нанесение всех исследованных защитных покрытий приводит к уменьшению содержания водорода в образцах из сплава Э110 в 5-14 раз после автоклавных испытаний.

2. Защитные свойства покрытий являются следствием образования защитных оксидов Cr₂O₃ и Al₂O₃, которые замедляют процесс окисления металла.

3. Наилучшие защитные характеристики показали композитные покрытия на основе хрома и алюминия в пропорциях Cr ~ 85 %, Al ~ 15 % и Cr ~ 50 %, Al ~ 50 %.

Для определения применимости этих покрытий для защиты ТВЭЛов от наводораживания требуется 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 радиолиза 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. 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. 2005, № 5. С. 8–17.

3. Симс Ч. Т., Столофф Н. С., Хагель У. К. Суперсплавы II: жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных установок // В 2-х книгах. Кн. 2. М.: Металлургия, 1995. С. 384.

EFFICIENCY OF PROTECTIVE CHROME COATINGS ON ZIRCONIUM ALLOY IN STEAM ENVIRONMENT

V. V. Tikhonov, P. V. Shestakov, E. A. Denisov, I. A. Khazov¹

Faculty of physics of St.-Petersburg state university, ¹«INTEKO», NPCGP «KrasnajaZvezda» vasiliy.tv@gmail.com

There is a permanent contact of heat-generating elements with water while atomic power station is operating. As a result, there is oxidation of this elements, and hydrogen penetration into metal, that leads to essential decrease of their constructional properties. Protective coatings are developed to protect these elements against negative influence. Protective properties of chrome coatings on zirconium alloy investigated by thermal desorption method in this work. Protective properties of chrome coatings were qualitatively defined by hydrogen release kinetics from autoclaved samples.

Work results and conclusions:

1. All investigated composite coatings reduce the accumulation of hydrogen in samples at 5-14 times.

2. Cr₂O₃ and Al₂O₃ oxides provide protective properties of composite coatings.

3. The best protective characteristics have shown composite coatings with chrome and aluminium in proportions $Cr \sim 85$ %, $Al \sim 15$ % and $Cr \sim 50$ %, $Al \sim 50$ %.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛЬЮ

Е. А. Денисов, Т. Н. Компаниец, И. В. Шикин, Александр А. Юхимчук

Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета dr_livse@mail.ru

В работе было исследовано влияние термообработки на процессы взаимодействия водорода с российской ферритно-мартенситной сталью RUSFER-EK-181. Исследования проводились методом термодесорбиионной масс-спектрометрии (ТДС). На основании анализа результатов экспериментов с привлечением литературных данных по структуре ферритно-мартенситных сталей, можно сделать предположение, что мартенсит и карбиды легирующих элементов и/или мелкозернистый цементит – это основные структурные фазы, отвечающие за захват водорода. После нормализации (прогрев при 1000 °С и охлаждение до комнатной температуры) образец стали имеет практически мартенситную структуру, в которой достаточно хорошо растворяется водород. При прогреве до температур порядка 500 °С начинают выделяться карбиды легирующих элементов и/или мелкозернистый цементит, которые захватывают водород, а мартенсит частично переходит в феррит, в котором растворимость водорода существенно меньше, чем в мартенсите. При дальнейшем нагревании зерна карбидов и цементита начинают укрупняться, что сказывается на захвате водорода. В итоге, после прогрева сорбиия водорода ферритно-мартен-ситной сталью уменьшается.

Введение

Выбор материалов для первой стенки и дивертора является одной из основных проблем при проектировании и строительстве термоядерных реакторов. Конструкционные материалы для реакторов следующего поколения (например, ДЕМО) будут существенно отличаться от тех, что используются в проекте ИТЕР. Высокие температуры и большие нейтронные потоки накладывают жесткие условия на конструкционные материалы для ДЕМО. Рабочие температуры в ДЕМО (650–700 °C) будут существенно выше, чем в ИТЭР (300–550 °C), что требует хорошей теплопроводности материалов, а большие нейтронные потоки будут приводить к их распуханию. Поэтому предпочтение отдается металлам с объемноцентрированной решеткой, что позволит избежать чрезмерных изменений объема при нейтронном облучении.

Из-за больших нейтронных потоков для ДЕМО нужны материалы, в которых не образуется долгоживущих радиоактивных изотопов. Это необходимо как для безопасности реактора, так и для уменьшения затрат при утилизации и захоронении отходов. С точки зрения наведенной радиоактивности шесть химических элементов рекомендованы для применения в конструкционных материалах для реакторов следующего поколения (C, Si, Ti, Fe, Cr, V). Это накладывает существенные ограничения на химический состав сталей.

Кроме того, в результате ядерных $n \to \alpha$ и $n \to p$ реакций в материалах будут нарабатываться огромные (до 1000 аррт и более) концентрации гелия и водорода, что требует тщательного изучения зависимости свойств материалов для ДЕМО от концентрации этих примесей [1].

Вместо аустенитных сталей, использующихся в ИТЕР, в ДЕМО предполагается использовать ферритно-мартенситные стали, так как у этих сталей бо́льшие теплопроводность и теплоемкость, меньший коэффициент термического расширения, и они меньше подвержены распуханию под действием нейтронного облучения. Все эти свойства должны повысить работоспособность конструкций из этих сталей в условиях больших тепловых и нейтронных потоков.

Для термоядерных реакторов следующего поколения в ряде стран разработаны новые мало активируемые ферритно-мартенситные стали [2–5]. В составе этих сталей_легко активируемые элементы Мо и Nb заменены слабо активируемыми Та и W. В России также создана мало активируемая ферритномартенситная сталь RUSFER-EK-181 (Fe – 12Cr – 2W – V – Ta) [3]. Ее термомеханические характеристики несколько лучше, чем у стали Еврофер-97 [6].

Ферритно-мартенситные стали широко исследуются, однако, эти исследования в основном касаются механических свойств в разных температурных условиях, при разных режимах отжига и после облучения потоками частиц [2, 7, 8]. Исследований поведения водорода в ферритно-мартенситных сталях весьма мало и они осложняются тем, что в зависимости от термообработки сталь может иметь разный фазовый состав: соотношение феррита, аустенита, мартенсита и цементита может варьироваться в широких пределах. Это должно приводить к изменению характера взаимодействия стали с водородом, так как известно, что разные фазы по разному сорбируют водород. Например, коэффициент диффузии водорода в ферритной фазе примерно в 5 раз больше, чем в аустенитной, а растворимость водорода наоборот в аустенитной фазе почти в 25 раз выше, чем в ферритной [9].

В данной работе исследована сорбция водорода сталью RUSFER-EK-181 после различных режимов термообработки. Такое исследование представляет безусловный интерес с точки зрения выявления роли различных фаз в процессах сорбции-десорбции водорода ферритно-мартенситными сталями.

Методика эксперимента

Образцы для исследования процессов сорбции и выделения водорода представляли собой ленты из стали RUSFER-EK-181 толщиной 0,2 мм, длиной 40 мм и шириной 2 мм.

Для исследования кинетики взаимодействия образцов с водородом использовался метод термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДС). Состав адсорбируемых и десорбируемых газов регистрировался масс-спектрометрически.

Температура образца измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары, приваренной в центре образца. Образец помещался в вакуумную камеру, которая затем откачивалась до давления 10⁻⁷ Торр. Перед кажлым экспериментом (если это не оговорено особо)производился первоначальный нагрев образца до температуры 1000 °С со скоростью 1 °С/с, образец выдерживался при температуре 1000 °C в течении 1800 с и охлаждался до комнатной температуры в течение ~ минут. Затем производился прогрев образца при различных температурах и временах выдержки в ходе, которого, как мы предполагаем, изменялась структура материала образца и при различных условиях сорбции водорода (варьировались температура, давление и время сорбции) образец насыщался водородом. После окончания сорбции образец охлаждался до комнатной температуры, и из камеры с образцом водород откачивался ло лавления порядка 10⁻⁷ Торр. Затем производился нагрев образца до температуры 1000 °C со скоростью 1 °C/с, образец выдерживался при температуре 1000 °C в течении 1800 с (спектр выделения водорода фиксировался масс-спектрометром при непрерывной откачке). Многократное повторение циклов нормализацияпрогрев не приводило к существенному изменению спектра термовыделения водорода при одинаковых параметрах прогрева и сорбции.

Результаты и обсуждение

При нагреве образца со скоростью 1 °C/с выделение водорода происходило в интервале от 50 до 300–400 °C. Затем сигнал масс-спектрометра, соответствующий молекулярному водороду, спадал практически до уровня фона. При высоких температурах (~ 800 °C) снова наблюдалось увеличение выделения водорода, которое не зависело от исследуемого объекта и было связано с десорбцией водорода из держателей образца и деталей установки. В связи с этим мы будем рассматривать спектры термовыделения водорода только в интервале температур от комнатной до 400 °C.

Спектр термовыделения водорода (рис. 1 кривая 1), полученный после нормализации образца, приводящей к образованию мартенситной структуры [10, 11], имеет максимум при температуре 220 °C и небольшое плечо при температуре около 150 °C. Уже 5 с прогрева при 720 °C приводят к исчезновению максимума при 220 °C, при этом состояние, соответствующее плечу на первом спектре, остается практически неизменным, и появляется новое более высокотемпературное состояние. В спектрах (рис. 1 кривые 3, 4), полученных после более длительного прогрева образцов, наблюдается дальнейшее уменьшение десорбции водорода. Известно, что с увеличением времени прогрева образца при 720 °C мартенсит частично переходит в феррит [11]. По данным работы [12], растворимость водорода в стали уменьшается при переходе от мартенситной структуры к ферритной. Следовательно, можно предположить, что мартенситная структура – это одна из фаз в ферритно-мартенситной стали, захватывающая водород.


Рис. 1. Термовыделение водорода из образцов RUSFER-EK-181 с различными по времени прогревами при 720 °C: 1 – без отжига; 2 – t_2 – 5 с; 3 – t_3 – 6 мин; 4 – t_4 – 180 мин. Сорбция водорода при температуре 500 °C; t = 30 мин, давление водорода 40 Торр

Другой причиной уменьшения десорбции водорода может быть то, что отжиг при 720 °С изменяет состояние поверхности образца, например, в результате сегрегации углерода на ней, что может приводить к уменьшению скорости адсорбции водорода. Чтобы проверить это предположение был проделан эксперимент, суть которого заключается в следующем: после прогрева при 1000 °С образец охлаждался до 720 °С и выдерживался 6 мин, и только затем охлаждался до комнатной температуры. После этого проводилась стандартная сорбция водорода при 500 °С. В результате была получена кривая 1 (рис. 2), совпадающая со спектром выделения водорода из образца, подвергшегося лишь нормализации (рис. 2, кривая 2). Таким образом, прогрев при 720 °С до и после охлаждения до комнатной температуры образца прогретого при 1000 °С приводят к разным результатам. Из этого эксперимента следует, что изменение спектра термовыделения водорода связано не с сегрегацией примесей в процессе прогрева, а, скорее всего, является результатом изменений мартенситной структуры при прогреве при 720 °С.

Сложный пик, наблюдаемый на кривых 1, 2, 3 (рис 3) после сорбции водорода при различных температурах, свидетельствует о наличии нескольких состояний, в которые сорбируется водород. В данной работе мы исследовали только два из наблюдавшихся состояний с максимумами выделения водорода при $T \sim 150$ °C и ~ 200 °C. Третье состояние с максимумом выделения водорода при температуре ~ 300 °C наблюдалось не всегда, и воспроизводимость результатов была не всегда хорошей.



Рис. 2. Термовыделение водорода из образцов RUSFER-EK-181: 1 – образец прогрет при 1000 °С и охлажден до комнатной температуры; 2 – после прогрева до 1000 °С образец охлажден до 720 °С выдержан в течение 6 мин при этой температуре и охлажден до комнатной температуры. Сорбция водорода при температуре 500 °С, *t* = 30 мин, *p* = 40 Торр



Рис. 3. Термовыделение водорода из образцов RUSFER-EK-181 после сорбции водорода в течение t = 30 мин при p = 40 Торр и различной температуре: 1 – 400 °C; 2 – 500 °C; 3 – 600 °C; 4 – 660 °C

Как известно [13], при отжиге по границам и внутри мартенситных реек выпадают карбиды и мелкозернистый цементит, распределенный в ферритной матрице, увеличение зерен которого зависит от температуры и времени отжига. Можно предположить, что захват водорода происходит на зернах карбидов и мелкозернистого цементита, так как его растворимость в феррите значительно меньше, чем в мартенсите [14]. Во время сорбции водорода при повышенных температурах также могут выделяться карбиды и мелкозернистый цементит. Таким образом, по нашему мнению, после прогрева до 1000 °C с последующим охлаждением до комнатной температуры и прогрева при промежуточных температурах в ферритно-мартенситной стали присутствуют два основных состояния, захватывающие водород: одно – мартенсит, другое – карбиды и/или мелкозернистый цементит. Для уточнения этих предположений нужны подробные структурные исследования.

Для выяснения вопроса о том, какое из состояний связано с сорбцией водорода в мартенсите был проведен следующий эксперимент: образец ферритно-мартенситной стали был нагрет до температуры T = 1000 °C со скоростью 1 °С/с, выдержан при этой температуре 30 мин, далее образец охлаждался до температуры T = 500 °C, и экспонировался в водороде при p = 40 Торр в течение 30 мин. В результате нагрева при T = 1000 °C сталь имеет аустенитную структуру, а за время охлаждения до 500 °C, по крайней мере, часть аустенита перешла в мартенсит. Т. е. во время сорбции водород захватывался, как в аустенитную, так и в мартенситную фазу. При остывании образца после сорбции с 500 °C до комнатной температуры аустенитная фаза, по-видимому, переходит в мартенситную. По данным работы [13] для образования ферритной фазы нужны очень маленькие скорости охлаждения (~ 50 С/ч). В результате термодегазации была получена кривая (рис. 4, кривая 1), характеризующая выход водорода только из мартенситной структуры. В отличие от обычной сорбции водорода при p = 40 Topp, T = 500 °C и t = 30 мин на образцах, прошедших нормализацию (рис. 4, кривая 2), в проделанном эксперименте не образовывались карбиды и/или мелкозернистый цементит, так как для его образования необходим прогрев мартенситной структуры, образовавшейся в процессе нормализации. По данным работы [14] начало зарождения карбидов можно заметить уже после часового отжига мартенситной структуры при 300 °C, а отжиг в течение часа при 500 или 780 °C приводит к более интенсивному образованию и укрупнению карбидов. Кривая выхода водорода из мартенситной структуры (рис. 4, кривая 1) имеет максимум при температуре порядка 130 °C, что примерно соответствует температуре, при которой наблюдается «плечо» на рис. 4. (кривая 2). Более явно это «плечо» заметно на кривых, приведенных на рис. 2.



Рис. 4. Кривые термовыделения водорода из образцов RUSFER-EK-181 после сорбции водорода при *p* = 40 Торр и *t* = 30 мин. Условия сорбции: 1 – после прогрева при 1000 °C образец охлажден до 500 °C и произведена сорбция водорода; 2 – после прогрева при 1000°C образец охлажден до комнатной температуры, а затем нагрет до 500 °C и произведена сорбция водорода

Результаты этого эксперимента, по-видимому, указывают на то, что состояние с максимумом при $T \sim 130$ °C – это водород, растворенный в мартенситной фазе. Что касается состояния с максимумом выделения при $T \sim 200$ °C, то, скорее всего, это водород, захваченный карбидами и/или мелкозернистым цементитом.

Рассмотрим термовыделение водорода из образцов после нормализации с последующей различной по времени сорбцией при 500 °С (рис. 5).

Движение суммарного максимума в сторону увеличения температур с ростом времени сорбции водорода можно объяснить разным насыщением двух состояний с течением времени: первое насыщается быстрее, второе – медленнее. Другим объяснением может быть то, что при более длительной сорбции образуется больше карбидов и/или мелкозернистого цементита, которые в свою очередь больше сорбируют водород.

Из экспериментов с различными температурами прогрева видно, что при прогреве в интервале температур 625–720 °С (рис. 6, кривые 3, 4, 5) наблюдается уменьшение выделения водорода. По-видимому, это связанно с тем, что мартенсит при этих температурах частично переходит в феррит, в котором растворимость водорода мала, и происходит изменение состава и размеров зерен карбидов и цементита. Таким образом, при отжиге сорбционные свойства ферритно-мартенситной стали изменяются в сторону уменьшения накопления водорода



Рис. 5. Термовыделение водорода из образцов RUSFER-EK-181 после сорбции водорода при температуре 500 °C, р = 40 Торр и различном времени сорбции: $1 - t_1 = 5$ мин; $2 - t_2 = 15$ мин; $3 - t_3 = 30$ мин; $4 - t_4 = 60$ мин



Рис. 6. Термовыделение водорода из образцов RUSFER-EK-181 с прогревом в течение 6 мин при различной температуре после стандартной нормализации: 1 – без прогрева; 2 – 500 °C; 3 – 625 °C; 4 – 650 °C; 5 – 720 °C.

Сорбция водорода при температуре 500 °С, t = 30 мин, p = 40 Торр

Выводы

Исследовано влияние термообработки на сорбционные свойства ферритно-мартенситной стали RUSFER-EK-181. Показано, что количество водорода, выделяющегося при нагреве образцов, и характер спектра термовыделения зависят как от температуры предварительного прогрева, так и от температуры сорбции водорода, что связано, по-видимому, с изменениями структуры ферритно-мартенситной стали при различных режимах термообработки. Высказано предположение, что основными структурными составляющими, отвечающими за захват водорода в стали RUSFER-EK-181, являются мартенсит и карбиды и/или мелкозернистый цементит. Для подтверждения этого предположения нужны дальнейшие более подробные исследования, в том числе и структурные.

Авторы благодарят проф. В. М. Чернова за предоставление образцов стали RUSFER-EK-181.

Список литературы

1. Юхимчук А. А. Актуальные задачи тематики «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2009. Вып. 3. С. 49–55.

2. Shaojun Liu, Qunying Huang, Chunjing Li, Bo Huang. Influence of non-metal inclusions on mechanical properties of CLAM steel // Fusion Engineering and Design. 2009. Vol. 84. P. 1214–1218.

3. Леонтьева-Смирнова М. В. и др. Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 // Перспективные материалы. 2006. Вып. 6. С. 40–44.

4. Schäublin Robin, Henry Jean, Dai Yong. Helium and point defect accumulation:
(i) microstructure and mechanical behaviour // Comptes Rendus Physique. 2008.
Vol. 9. P. 389–400.

5. Klueh R. L., Nelson A. T. Ferritic/martensitic steels for next generation reactors // Journal of Nuclear Materials. 2007. Vol. 371. P. 37–52.

6. Chernov V. M., Leonteva–Smirnova M. V., Potapenko M. M. et al. Structural materials for fusion power reactors – the RF R & D activities // Nucl. Fusion. 2007. Vol. 47. P. 1–10.

7. Panin A. V., Chernov V. M., Leontieva–Smirnova M. V., Melnikova E. A. Strengthening of the RAFMS Rusfer – EK181 through nanostructuring surface layers // Journal of Nuclear Materials. 2009. Vol. 386–388. P. 466–470.

8. Li Y. F., Nagasaka T., Muroga T., Huang Q. Y., Wu Y. C. Effect of thermal ageing on tensile and creep properties of JLF-1 and CLAM steels // Journal of Nuclear Materials. 2009. Vol. 386–388. P. 495–499.

9. Zakroczymski T., Owczarek E. Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel // Acta Materialia. 2002. Vol. 50. P. 2701–2713.

10. Esteban G. A., Perujo A., Douglas K., Sedano L. A. Tritium diffusive transport parameters and trapping effects in the reduced activating martensitic steel ORTIFER-IVb // J. N. M. 2000. Vol. 281. P. 34–41.

11. Leont'eva–Smirnova M. V. et al. Investigation of heat treatment conditions on the structure of 12 % chromium reduced activation steels // J. N. M. 2002. Vol. 307-311. P. 466-470.

Parvathavarthini N. et al. Studies on hydrogen permeability of 2,25 % Cr-1 % Mo ferritic steel correlation with microstructure // J. N. M. 2001. Vol. 288. P. 187–196.
 Danon A., Alamo A. Behavior of Eurofer 97 reduced activation martensitic steel upon heating and continuous cooling // J. N. M. 2002. Vol. 307–311. P. 479–483.
 Hurtado Norena C., Bruzzoni P. Effect of microstructure on hydrogen diffusion and trapping in a modified 9 % Cr–1 % Mo steel. Materials Sci. & Eng. A 527. 2010. P. 410–416.

STUDIES OF THE EFFECTS OF HEAT TREATMENT ON SORPTION-DESORPTION PROPERTIES OF FERRITE-MARTENSITE STEEL

A. A. Yukhimchuk, I. V. Shikin, E. A. Denisov, T. N. Kompaniets

Saint.-Petersburg State University, Physical Faculty dr_livse@mail.ru

The effects of thermal treatment on the processes of hydrogen interaction with Russian ferrite-martensite steel RUSFER-EK-181 has been investigated. The studies were performed by means of thermal programmed desorption technique. On the basis of experimental results and data on the structure of ferrite-martensite steels available in literature is possible to conclude that martensite and carbides and/or fine-grained cementite are the main structural phases absorbing hydrogen. The sample of steel has almost entirely martensite structure after normalization (austenizing at 1000 $\,^{\circ}$ and fast cooling to room temperature) where hydrogen dissolves sufficiently well. In the course of annealing at 500 $\,^{\circ}$ precipitation of carbides of alloying elements and/or the fine-grained cementite occur, hydrogen is trapped on its grain boundaries, and martensite is partially transforming into ferrite, which dissolves hydrogen considerably lower in comparison to martensite. Carbides and cementite grains grow in size during further annealing affecting hydrogen trapping, and martensite is transforming to ferrite. As a result hydrogen sorption in ferrite-martensite steel decreases after annealing.

СРАВНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 08X18H10T В ОБЛАСТИ УПРУГОЙ И ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЙ

А. В. Вертей, И. Л. Малков, А. А. Юхимчук

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия

В докладе представлены результаты определения параметров водородопроницаемости (ВП) нержавеющей стали 08X18H10T, полученные при различных напряженно-деформированных состояниях, при температуре 300 °С. При сравнении полученных результатов, зависимость коэффициента проницаемости и растворимости в упругой и пластической областях является линейной. График зависимости диффузии от квадратного корня из давления также носит линейный характер.

Теоретическая и экспериментальная часть

Целью данного исследования является изучениеповедения параметров ВП материала (сталь 08Х18Н10Т) при различных напряженно деформированных состояниях.

Методика определения кинетических параметров ВП конструкционных материалов (КМ) основана на анализе изменения теплопроводности газаносителя (Ar) омывающего выходную поверхность исследуемого образца, вследствие растворения в газе-носителе продиффундировавшего через образец водорода. Устройство установки [1] позволяет получать параметры ВП для трех образцов за один эксперимент.

При проведении исследований измерялись и определялись следующие параметры водородопроницаемости:

1. коэффициент ВП Р_Н;

2. коэффициент диффузии D_H;

3. растворимость S_H.

Исследования ВП проводились при давлениях водорода от 6 до 72 МПа и температуре 300 °C в интегральном режиме измерений. Данные условия исследований (давления и температура) были выбраны, исходя из основных характеристик материала и геометрии образца (рис. 1).

Основные параметры ВПрассчитывались по формулам приведеннымв [1].

Набор пиков, образует *S* – образную кривую, которая соответствует потоку водорода через образец (рис. 2).



Рис. 1. Основные геометрические параметры образца



Рис. 2. Набор пиков образующих зависимость потока водорода через образец от времени

Каждая площадь полученного пика соответствует точке на графике (рис. 3) потока водорода от времени, по которому рассчитывается коэффициент диффузии [1]. На рис. 3 представлена зависимость потока водорода от времени.



Рис. 3. Зависимость потока от времени

Напряженное состояние в стенке трубчатого образца, нагруженного наружным давлением *P*, определялось по формулам [2]

$$\sigma_r = -\frac{Pr_1^2}{r_1^2 - r_2^2} \left(1 - \frac{r_2^2}{r^2}\right), \ \sigma_\theta = -\frac{Pr_1^2}{r_1^2 - r_2^2} \left(1 + \frac{r_2^2}{r^2}\right), \ \sigma_z = -\frac{Pr_1^2}{r_1^2 - r_2^2}.$$

где σ_r , σ_{θ} , σ_z – радиальное, кольцевое и осевое напряжения.

Анализ напряженного состояния показывает, что стенка трубчатого образца находится в условиях всестороннего сжатия (рис. 4).



Рис. 4. Распределение напряжений по стенке образца при давлении P = 24,5 МПа

Предельное состояние в стенке образца, то есть начало текучести материала, оценивалось по третьей теории прочности (условие Треска-Сен-Венана):

$$\sigma_{_{\mathbf{ЭKB}}}^{\mathrm{III}} = \sigma_r - \sigma_{\theta} = \frac{2Pr_1^2r_2^2}{\left(r_1^2 - r_2^2\right)r^2}.$$

Максимальные эквивалентные напряжения $\sigma_{3 \text{кв}}^{\text{III}}$ реализуются на внутренней поверхности образца при $r = r_2$. Для стали 08X18H10T условный предел текучести при температуре 300 °C равен $\sigma_{0,2} \approx 160$ МПа [3] и предельное состояние в стенке образца $\sigma_{3 \text{кв}}^{\text{III}} = \sigma_{0,2}$ достигается при наружном давлении $P_{\text{пр}} \approx 30,6$ МПа (рис. 5). Напряженное состояние в стенке образца при P = 24,5 МПа (упругое состояние) и при давлениях P = 36,1; 47,6; 55,5 МПа, вызывающих появление пластических деформаций, показано на рис.6. При давлении P = 36,1 МПа область пластических деформаций составляет $\approx 0,3$ от толщины стенки образца (темно-серая область, рис. 6, в), при больших давлениях пластические деформации распространяются на всю толщину стенки образца (рис. 6, г). Таким образом, переход материала в стенке образца из упругого состояния в упругопластическое наступает в интервале давлений 24,5...36,1 МПа. На всю толщину стенки образца пластическая область распространяется в интервале давлений 36,1...47,6 МПа.



Рис. 5. Зависимость σ_{3KB}^{III} на внутренней поверхности образца от давления P



Рис. 6. Напряженное состояние в стенке образца при нагружении наружным давлением *P*: а – расчетная область; б – *P* = 24,5 МПа; B - P = 36,1 МПа; $\Gamma - P = 47,6$ МПа

Результаты и их обсуждение

Результаты проведенных исследований ВП приведены на рис. 7. Как видно, зависимость коэффициентов проницаемости и растворимости от квадратного корня из давления в упругой и пластической областяхявляется линейной (рис. 7, а, в), т. е. отклонений от закона Сивертса не наблюдается. Диффузия в упругой и пластической областях, так же является линейной в пределах погрешности (рис. 7, б). При повышении давления водорода выше давления, вызывающего появления зоны пластических деформаций, т. е. ≈ 30 МПа, наблюдается скачкообразное уменьшение проницаемости и диффузии.



Рис. 7. Основные зависимости параметров ВП от квадратного корня из давления (см. также с. 155)



Рис. 7. Окончание

Заключение

Зависимость основных параметров ВП (проницаемость и растворимость) стали 08Х18Н10Т от квадратного корня из давления является линейной в области упругих и пластических деформаций. Необходимо получить дополнительные точки для подтверждения линейности данной зависимости. Диффузия в упругой и пластической областях носит линейный характер. Однако с учетом того, что диффузия не зависит от величины давления скачкообразное уменьшение коэффициента диффузии необходимо провести дополнительные исследования для объяснения данного поведения.

При переходе от упругих к пластическим деформациям наблюдается изменение (падение) коэффициентов проницаемости, растворимости, диффузии водорода.

Список литературы

1. Вертей А. В., Фильчагин С. В., Юхимчук А. А. Установка для изучения водородопроницаемости конструкционных материалов // IHISM'08 Четвертая международная школа молодых ученых и специалистов. Тезисы докладов. Нижний Новгород. 2008. С. 194–196.

2. Писаренко Г. С., Яковлев А. П., Матвеев В. В. Справочник по сопротивлению материалов. Киев: Наукова Думка, 1975

3. Масленков С. Б., Масленкова Е. А., Стали и сплавы для высоких температур // Справочник. Кн. 1. М.: Металлургия, 1991

4. Арчаков Ю. И. Водородная коррозия стали. М.: Металлургия, 1985.

COMPARISON OF PARAMETRES PERMEABILITY OF HYDROGEN STAINLESS STEEL 08X18H10T IN THE FIELD OF ELASTIC AND PLASTIC DEFORMATIONS

A. V. Vertej, I. L. Malkov, A. A. Juhimchuk

RFNC-All-Russian Research Institute of Experimental Physics, Sarov

In the report results of definition of hydrogen permeability parametres for stainless steel 08X18H10T are presented for various levels of a tension. By results, dependence of basic kinetic permeability parametres of hydrogen (permeability and solubility) from a square root from pressure is linear in the field of elastic and plastic deformations.

СЕКЦИЯ 3

ГИДРИДЫ И ГИДРИДНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ ГИДРИДА ТИТАНА

А. Н. Голубков

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия arcad@triton.vniief.ru

Введение

Так как гидрид титана является одним из наиболее привлекательных носителей водорода (по содержанию водорода на единицу объема уступает лишь VH₂, он широко используется в различных областях техники. Например, он используется в качестве порообразователя при производстве пены из алюминия [1] или для длительного хранения

изотопов водорода в ловушках [2]. Поэтому изучению закономерностей термического разложения гидрида титана в зависимости от различных факторов посвящено достаточно большое количество работ.

В литературе имеются сведения о том, что характер термического разложения гидрида титана зависит от условий, в которых реализуется разложение (температуры, среды, давления газа, скорости нагрева образца), содержания водорода в гидриде, условий его синтеза и ряда других факторов [3–9]. Знание этих факторов позволяет в некоторой степени изменять температурный интервал разложения гидрида титана, т. е. менять его термическую стойкость в зависимости от области применения, т. к. иногда в этом возникает потребность. Например, при использовании гидрида титана в качестве порообразователя для производства пеноалюминия его термическую стойкость желательно повысить [10], а при использовании в геттерных ловушках для хранения изотопов водорода – понизить для упрощения выделения газа [2].

Целью работы являлось изучение влияния на термическую стойкость гидрида титана температуры его синтеза и обработки исходного металла в шаровой мельнице.

1. Методика проведения экспериментов, используемые материалы

В качестве объекта исследования был взят порошок Ті марки ТПП-8 производства ОАО «АВИСМА», фракция «– 0,16 мм». Использовался титан в состоянии поставки или производилась его обработка в шаровой мельнице. Для обработки титана использовалась шаровая мельница марки MM200 фирмы «Resch». Навеска титана массой 2 г перед проведением активации обрабатывалась в течение заданного времени одним шаром массой 64 г с частотой 5–15 Гц. Обработка в шаровой мельнице производились в атмосфере Ar с содержанием O_2 и H_2O менее 0,1 ppm в боксе фирмы «MBraun».

Синтез гидрида производился в установке типа Сивертса после активации образцов. Активации заключалась в прогреве титана в условиях динамического вакуума (давление остаточных газов в установке ~ $3 \cdot 10^{-3}$ мбар) в течение 4 ч при температуре 300 °С. Контроль температуры образца осуществлялся с помощью, введенной в реакционную ампулу термопары, рабочий спай которой находился в центре порошкообразного образца. После завершения активации образец охлаждался или нагревался до заданной температуры и к нему подавался H₂. Подача водорода осуществлялась из термодесорбционного источника на основе гидрида ванадия. Скорость подачи газа в ампулу с образцом подбиралась таким образом, чтобы температура образца не превышала заданную.

Контроль термической стойкости гидрида титана осуществлялся методами термического анализа по температуре пика, соответствующего максимальной скорости выделения водорода из образца (T_m). Измерения проводилась на термоанализаторе марки TG-DSC-111 фирмы «Setaram» с использованием защитных инконелевых чехлов на термодатчиках. Анализ проводился в динамическом вакууме (остаточное давление газов в термоанализаторе перед началом проведения анализа ~ $5 \cdot 10^{-2}$ мбар) или в самогенерируемой образцом атмосфере. В последнем случае давление водорода в установке за счет разложения гидрида повышалось от исходного ~ $5 \cdot 10^{-2}$ до 13–15 мбар.

В качестве регистрируемых параметров использовались температура образца (кривая Т на термограммах), его масса (кривая ТГ), скорость изменения массы (кривая ДТГ). В отдельных экспериментах производилась также регистрация теплового потока к образцу (кривая ДСК). С помощью квадрупольного массспектрометра QMS-200 в предварительных экспериментах было найдено, что регистрируемое изменение массы образцов связано с выделением из них водорода.

Скорость нагрева образцов при анализе составляла 1–10 °С/мин. В зависимости от скорости нагрева использовались навески гидрида от 10 до 95 мг. В насыпном виде они помещались в открытый тигель из плавленого кварца с внутренним диаметром 3 мм.

Все работы по извлечению образцов из реакционной ампулы, их взвешиванию и помещению в тигель термоанализатора производились в боксе фирмы «MBraun» в атмосфере Ar с содержанием O_2 и H_2O менее 0,1 ppm. После этого образцы извлекались из бокса, переносились в термоанализатор, и прибор откачивался. Время контакта образцов с воздухом в промежутке между извлечением из бокса и переносом в термоанализатор не превышало 15 с.

2. Результаты и обсуждение

Было найдено, что температура, при которой производился синтез гидрида, влияет на его термическую стойкость. На рис. 1 в качестве примера приведена термограмма нагрева гидрида титана, синтезированного при 700 °С. После активации образец Ті был нагрет до 700 °С, при этой температуре к нему был подан H_2 при давлении 6 бар, медленное охлаждение образца было начато после прекращения поглощения газа. Содержание H_2 в получившемся гидриде соответствовало составу TiH_{1,98}.



Рис. 1. Термограмма нагрева гидрида титана, синтезированного при 700 °C. Вакуум, скорость нагрева 2 °С/мин

Из рис. 1 видно, что при нагреве разложение гидрида начинается при ~ 400 °C и происходит в виде двух пиков. Значения T_m для этих пиков равны 492 и 520 °C. (Здесь и далее температуры пиков определялись по кривой ДТГ).

Описание разложения гидрида титана при термическом анализе в виде двух пиков наиболее часто встречается в литературе. В качестве объяснения этому приводятся версии частичного окисления исследуемого образца [3, 4], протекания реакции разложения гидрида через промежуточную фазу или фазы [5, 6], выхода газа из окта- и тетрапор гидрида [7, 8], разложения гидрида при термическом анализе в соответствии с фазовой диаграммой [3, 9].

Описание механизма термодесорбции водорода из гидрида титана при его нагреве не является целью настоящей работы, поэтому здесь не будет обсуждаться справедливость изложенных выше представлений. Краткий обзор литературных данных был сделан для того, чтобы показать, что характер разложения гидрида титана в виде двух пиков, представленный на рис. 1, является достаточно типичным.

На рис. 2 приведена термограмма нагрева гидрида титана, синтезированного при температуре – 15 °C. Содержание H₂ в образце соответствует составу TiH_{1.96}.



Рис. 2. Термограмма нагрева гидрида титана, синтезированного при – 15 °C. Вакуум, скорость нагрева 2 °С/мин

Из рис. 2 видно, что разложение гидрида начинается при ~ 390 °С и происходит также в виде двух пиков с Tm 446 и 495 °С. Как можно видеть из сравнения рис. 1 и 2, при снижении температуры синтеза величины T_m первого пика выделения водорода снизилась на 46, а второго – на 25 °С. Из сравнений этих двух термограмм видно, что температура выделения водорода из гидрида (термическая стойкость гидрида) зависит от температуры его синтеза.

В качестве меры термической стойкости гидрида титана логично выбрать величину T_m для низкотемпературного пика. На рис. 3 приведена полученная зависимость величины T_m первого (низкотемпературного) пика выделения водорода от температуры, при которой производился синтез гидрида. Во всех случаях для получения гидрида использовался титан марки ТПП-8 в состоянии поставки, содержание H₂ в гидриде соответствовало составу TiH_(1,96–1,98), анализ проводился в вакууме, при постоянной откачке, со скоростью нагрева 2 °С/мин.

Из рис. З видно, что температуру пика выделения водорода в некоторой степени можно изменять температурой его синтеза. Заметное повышение термической стойкости по сравнению со случаем синтеза при комнатных температурах можно получить, проводя насыщение при температурах 100–250 °C. И наоборот, проводя насыщение при низких температурах можно снизить термическую стойкость гидрида титана.

Для того чтобы понять, за счет чего происходит снижение температуры пиков, на примере низкотемпературного пика была проведена оценка кинетических параметров разложения гидрида. Эффективное значение энергии активации (E) выделения водорода определялось методом Киссинджера по зависимости T_m от скорости нагрева образца (β) по уравнению $\ln(\beta/T_m^2) = E/RT_m + \text{const}$ [11]. (Здесь и далее при расчете кинетических констант используются значения T_m в Кельвинах).



Рис. 3. Зависимость Tm первого (низкотемпературного) пика термодесорбции от температуры, при которой производился синтез гидрида

В качестве примера на рис. 4 представлена часть результатов, полученных для образцов, синтезированных при различных значениях температур.



Рис. 4. Зависимость обратной температуры пика $(1/T_m)$ от $\ln(\beta/T_m^2)$ для образцов гидрида титана, синтезированных при 20, 130, 180 и 400 °C

Из рис. 4 видно, что наклон прямых сохраняется, но происходит их смещение по оси ординат. Из постоянства наклона прямых следует, что эффективное значение E при разложении синтезированных при разных температурах гидридов остается постоянным. Среднее значение E, найденное после обработки данных, полученных для 8 синтезированных в температурном интервале 20–650 °C гидридов, составляет 103,4 кДж/моль. Эта величина согласуется с представленными в литературе данными для E процесса разложения гидрида титана, имеющими значения от 74,79 кДж/моль [6] до 106 кДж/моль [12].

Было найдено, что при нагреве гидрида титана для низкотемпературного пика степень разложения (α_m), соответствующая температуре T_m , близка к 0,65. Согласно работе [13] исходя из значений E, T_m и α_m было найдено, что процесс разложения гидрида титана можно описать в виде реакции на границе раздела фаз в виде

$$d\alpha/dt = A\exp(-E/RT)(1-\alpha)^{2/3},$$

где α – степень превращения; *t* – время; *R* – газовая постоянная; *A* – предэкспонента.

Используя известное аналитическое выражение для предэкспоненты уравнения Аррениуса

$$A = \left(E\beta / RT_m^2 f / (\alpha_m) \right) \exp(E / RT_m),$$

где $f/(\alpha) = df(\alpha_m)/d\alpha$ [13], экспериментальные значения β , T_m и найденное значение *E* можно вычислить значение *A*.

На рис. 5 представлена найденная зависимость предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса от температуры, при которой синтезировался гидрид.



Рис. 5. Зависимость значения предэкспоненты А в уравнении Аррениуса от температуры, при которой синтезировался гидрид

Из рис. 5 видно, что при увеличении температуры синтеза с -15 до, приблизительно, 200 °C значение A в уравнении Аррениуса снижается в $\sim 3,5$ раза, т. е. во столько же раз снижается скорость термического разложения гидрида титана. При дальнейшем увеличении температуры синтеза значение A, практически, не меняется. Отмеченное ранее (см. рис. 3) изменение термической стойкости гидрида титана можно объяснить этим изменением величины A.

Причиной наличия полученной зависимости могут быть возникающие при синтезе гидрида в кристаллической решетке металла напряжения. Известно, что образование гидридов металлов происходит с увеличением объема. Исходя из кристаллических плотностей титана и гидрида титана легко рассчитать, что при образовании TiH₂ его объем увеличивается на ~ 24 % по сравнению с исходным металлом. Из-за этого в кристаллической решетке гидрида возникают напряжения, из-за которых может снижаться термическая стойкость гидрида, о чем будет сказано ниже. Как крайний случай проявления напряжений может происходить растрескивание, измельчение гидрида, что также может явиться причиной снижения термической стойкости гидрида титана. Эти процессы проявляются интенсивнее в случае синтеза гидрида при низкой температуре, когда релаксация напряжений меньше.

Таким образом, было найдено, что изменением температуры синтеза гидрида титана можно изменять его термическую стойкость.

Гидрид титана в технике обычно используется в виде порошка. Предварительное измельчение металла до необходимого размера чаще всего производится с помощью различных мельниц. Применение более мелкого порошка повышает скорость его взаимодействия с водородом, но может снизить его термическую стойкость. Известно, что при измельчении гидрида температура его разложения, в частности, температурные области выделения водорода, будут смещаться в область меньших температур. Так, в работе [6] было найдено, что после обработки гидрида титана в шаровой мельнице характер его разложения не меняется (во всех случаях наблюдалось разложение гидрида в виде двух пиков), но температуры пиков существенно снижаются с увеличением времени обработки. Если для исходного гидрида величины T_m составляли, приблизительно, 490 и 530 °C, то после обработки в течение 2 мин T_m для первого пика снизилась до, примерно, 435 °C при сохранении Тт для второго пика. Для образца, подвергнутого обработке в течение 4 ч, T_m первого и второго пиков снизились до, приблизительно, 400 и 500 °С [6]. Аналогичные изменения могут быть и при измельчении не гидрида, а исходного металла.

Для оценки изменений стойкости гидрида титана в результате обработки исходного металла в шаровой мельнице были сделаны несколько образцов с различными режимами обработки.

На рис. 6 представлена термограмма нагрева гидрида, приготовленного из титана после его обработки в шаровой мельнице в течение 0,5 ч при ча-



стоте 5 Гц. Температура образца при синтезе гидрида составляла 40 °С, со-

Рис. 6. Термограмма нагрева гидрида титана, приготовленного из титана после обработки в шаровой мельнице в течение 0,5 ч при частоте 5 Гц. Вакуум, скорость нагрева 2 °С/мин

Из рис. 6 видно, что разложение гидрида по кривой ДТГ регистрируется начиная с ~ 350 °С и происходит в виде двух пиков с T_m 455 и 487 °С. Из сравнения с термограммой, полученной для синтезированного при аналогичной температуре необработанного в шаровой мельнице образца найдено, что в результате обработки в шаровой мельнице величины T_m для первого и второго пиков снизились на, соответственно, 8 и 18 °С. Температура начала выделения водорода снизилась на ~ 40 °С.

Дальнейшее увеличение времени обработки титана при указанных условиях эффективным не было. К примеру можно сказать, что при увеличении времени обработки до 4 ч величины T_m для первого и второго пиков снизились еще только на 4 °C.

Для усиления эффекта процесс обработки в шаровой мельнице нами был интенсифицирован. Обработка титана была проведена в течение 12 ч при частоте 15 Гц. Синтез гидрида также проводился при температуре, не превышающей 40 °C. содержание H₂ соответствовало составу TiH_{1,94}. Термограмма нагрева полученного гидрида приведена на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что характер выделения водорода из образца отличается от ранее показанного. Основное отличие заключается в появлении низкотемпературной области выделения водорода в виде пика с T_m 400 °C. Две другие области выделения водорода в виде пиков с T_m 428 и 475 °C, видимо, соответствуют выделению водорода в виде пиков с T_m 455 и 487 °C на рис. 6. Снижение температурных диапазонов выделения в виде этих пиков может быть результатом измельчения титана в шаровой мельнице. По изменению массы образца было оценено, что в виде низкотемпературного пика выделилось ~ 97 см³ · H₂/г гидрида.



Рис. 7. Термограмма нагрева гидрида титана, приготовленного из титана после обработки в шаровой мельнице в течение 12 ч при частоте 15 Гц. Вакуум, скорость нагрева 2 °С/мин

Из рис. 7 можно видеть, что регистрируемое по кривым ТГ и ДТГ начало выделения водорода из образца снизилось до ~ 300 °C. В температурном диапазоне 300–325 °C происходило выделение водорода с примерно постоянной скоростью, а начиная с температуры ~ 325 °C на этот процесс налагается выделение газа, регистрируемого в виде пика с T_m 400 °C.

При дальнейшей интенсификации обработки произошло дальнейшее снижение термостойкости гидрида титана. На рис. 8 приведена термограмма нагрева гидрида, приготовленного из титана, подвергнутого обработке в течение 55 ч с частотой 10 Гц. Содержание H₂ соответствовало составу TiH_{1.83}.

Из термограммы на рис. 8 видно, что величина T_m для первого пика снизилась до ~ 370, второго – до 429 и третьего – до 473 °С. По потере массы образцом оценено, что в виде первого пика выделяется ~ 114 см³ · H₂/г гидрида. Из сравнения данных, полученных для образцов с разной обработкой в шаровой мельнице, можно сделать вывод, что повышение интенсивности обработки титана в шаровой мельнице приводит к увеличению количества газа, выделяющегося в виде пика в области низких температур. Начало выделения газа снизилось до ~ 80 °С (Участок нагрева образца до 150 °С на рис. 8 не показан. В температурном интервале 80–150 °С изменение массы образца соответствовало выделению 26 см³ · H₂/г гидрида). Выделение газа в температурном интервале 80–250 °С происходило с примерно постоянной скоростью. По изменению массы найдено, что в этом температурном диапазоне выделилось ~ 106 см³ · H₂/г гидрида. Начиная с температуры ~ 250 °С на этот процесс налагается выделение газа, регистрируемого в виде пика с T_m 370 °С.



Рис. 8. Термограмма нагрева гидрида титана, приготовленного из титана после обработки в шаровой мельнице в течение 55 ч при частоте 10 Гц. Вакуум, скорость нагрева 4 °С/мин

Как видно, по мере увеличения степени обработки титана в шаровой мельнице количество газа, выделяющегося до появления первого (низкотемпературного) пика, также растет. Общее содержание газа снижается.

Более отчетливо происходящее до первого пика выделение газа можно увидеть на термограмме нагрева образца в условиях самогенерируемой атмосферы. Суть использованного метода анализа в самогенерируемой атмосфере заключается в том, что разложение образца происходит в предварительно отвакууммированный объем без откачки выделяющегося газа. За счет увеличения давления фазовые переходы и превращения, температура которых зависит от внешнего давления, при этом удается «растянуть» по температуре друг от друга, сделать более четкими. В представленном случае соотношение массы образца и объема, в который выделялся газа, было таким, что давление водорода после полного завершения разложения образца составило 13 мбар. Начальное давление, как уже говорилось, составляло ~ 5 · 10⁻² мбар. На рис. 9 представлена термограмма нагрева гидрида, приготовленного из титана, подвергнутого обработке в шаровой мельнице при частоте 10 Гц в течение 55 ч, в условиях самогенерируемого газа. Этот образец аналогичен образцу, термограмма нагрева которого в вакууме представлена на рис. 8.



Рис. 9. Термограмма нагрева гидрида титана, приготовленного из титана после обработки в шаровой мельнице в течение 55 ч при частоте 10 Гц. Самогенерируемая атмосфера. Скорость нагрева 1 °С/мин

Из рис. 9 видно, что начало разложения гидрида титана регистрируется при ~ 250 °C. На кривой ДТГ можно выделить низкотемпературные пики с T_m 320 и 430 °C, но разложение происходит во всей температурной области регистрации. Это видно из кривой ДТГ, которая при температурах более ~ 250 °C имеет значения менее 0. Это показывает, что скорость изменения массы отлична от 0. Единственный выраженный пик имеет значение T_m 536 °C.

В литературе имеются сведения о том, что на поверхности гидридов переходных металлов всегда присутствует адсорбированный водород, выделение которого происходит при значительно более низких температурах, чем разложение гидрида [14]. Так как обработка металла в шаровой мельнице сопровождается его измельчением и повышением дефектности кристаллической решетки, можно предположить, что в виде низкотемпературных пиков или низкотемпературной области выделяется водород, связанный с поверхностью металла или с дефектами кристаллической решетки. Для гидрида титана количество такого водорода в работе [14] было найдено равным около 0,3 % от общего количества газа в гидриде (т. е. около 1,4 см³/г).

В работе [15] было найдено, что в образцах гидрида титана, в зависимости от дисперсности, присутствует разное количество водорода, а его равновесное давление при равных температурах и содержании газа в образцах также зависит от дисперсности. На этом основании предположено, что часть газа в образцах в процессе гидрирования захватывается дефектами, порами, трещинами кристаллической решетки, а не самой решеткой. Этот водород был назван «нерешеточным» или «трещинным». («Нерешеточный» газ, согласно изложенным в работе [15] взглядам, является промежуточной фазой между гидридом и водородом в газовой фазе над образцом. Природа этого газа в работе [15] не установлена. Можно предположить, что речь идет об адсорбированном на поверхности гидрида газе, включая поверхность дефектов кристаллической решетки, таких как поры, трещины, границы зерен и блоков и т. д.). Было оценено, что «нерешеточный» водород в дисперсных образцах гидрида титана может находиться в количествах 2,1–2.6 см³/г [15].

Образцы, термограммы которых представлены на рис. 7 и 8, исходя из способа приготовления должны иметь увеличенную по сравнению с необработанным в шаровой мельнице образцом поверхность, включая поверхность образовавшихся в результате обработки в шаровой мельнице трещин, пор и прочих дефектов. Поэтому можно предположить, что появление пика с T_m 400 °C связано с выделением «нерешеточного» (по терминологии работы [13]) водорода. Как уже говорилось, проведенные оценки по потере массы образцами (см. рис. 7 и 8) показывают, что в виде низкотемпературного пика выделяется около, соответственно, 97 и 114 см³ · H₂/г гидрида, что в десятки раз больше указанных в работах [14, 15] величин. Это позволяет говорить о том, что в виде низкотемпературного пика выделяется газ, находящийся в решетке. Видимо, это газ, который находится в междоузлиях, которые деформированы или просто находятся в напряженном состоянии в результате обработки в шаровой мельнице. В результате этого свойства гидрида меняются, снижается его стабильность, в частности, температура разложения. Ситуация здесь может быть аналогична известной для интерметаллических соединений (ИМС). Для них установлено, что термическая устойчивость гидридов ИМС связана со способностью металлической решетки деформироваться [16, 17]. Дело в том, что процесс поглощения водорода металлом сопровождается увеличением межатомных расстояний «металл-металл», деформацией решетки. Чем труднее в ряду имеющих одинаковую структуру ИМС решетка деформируется при внедрении в междоузлия водорода, тем менее устойчив образуемый гидрид, выше равновесное давление водорода, меньше (по абсолютной величине) теплота образования гидрида. Можно предположить, что способность к деформации у исходного и обработанного в шаровой мельнице титана может быть различна из-за появившихся в решетке последнего напряжений, что и может являться причиной изменений для гидрида титана, аналогичных наблюдающимся для ИМС. Если же в результате обработки в шаровой мельнице хотя бы незначительно меняются параметры решетки, она деформируется, изменение таких свойств гидрида, как равновесное давление газа, теплота образования гидрида, становится неизбежным. Поэтому деформация решетки исходного титана или возникшие в ней напряжения могут быть причиной снижения стойкости гидрида из этого титана. Это, видимо, также является причиной снижения содержания газа в гидриде по мере интенсификации обработки титана в шаровой мельнице. Как видно из представленных данных после обработки Ті в шаровой мельнице в течение 0,5 ч при 5 Гц был получен гидрид состава TiH_{1 96}, после обработки в течение 12 ч при 15 Гц – состава ТіН_{1,94} и после обработки в течение 55 ч при 10 Гц – состава ТіН_{1,83}. Эффект повышения термической стойкости гидрида титана при повышении температуры его синтеза (см. рис. 3 и 5) также может быть связан с релаксацией напряжений в кристаллической решетке гидрида.

Естественно предположить, что, проведя отжиг напряжений в кристаллической решетке гидрида титана, можно повысить его термическую стойкость. На рис. 10 приведена термограмма нагрева гидрида, приготовленного из титана, обработанного в течение 12 ч с частотой 15 Гц в шаровой мельнице. После синтеза гидрида он был подвергнут отжигу в среде H₂ при давлении 30 бар в течение 10 ч при 540 °C. Напомним, что термограмма не подвергнутого отжигу аналогичного образца представлена на рис. 7.



Рис. 10. Термограмма нагрева гидрида титана, приготовленного из титана после обработки в шаровой мельнице в течение 12 ч при частоте 15 Гц. После приготовления образец отожжен в H₂ в течение 10 ч при 540 °C. Вакуум, скорость нагрева 4 °C/мин

Из представленной на рис. 10 термограммы видно, что выделение газа начинается при температуре ~ 400 °C и происходит в виде двух пиков с T_m для первого пика ~ 473 и ~ 517 °C для второго. (По форме первого пика видно, что он состоит из двух налагающихся пиков, но разделить их не удалось). После отжига характер выделения газа из образца и температурные области его выделения стали схожими с наблюдавшимся для необработанных в шаровой мельнице образцов (см. рис. 1 и 2) или обработанного в течение непродолжительного времени (см. рис. 6). Из этого можно сделать вывод том, что появление низкотемпературного пика не было связано с измельчением металла в процессе его обработки в шаровой мельнице.

Для прояснения природы изменения стойкости гидрида титана в результате обработки в шаровой мельнице или отжига гидрида были измерены тепловые эффекты, которыми сопровождается выделение из него газа. Использованный в работе термоанализатор TG-DSC111 позволял проводить одновременный анализ изменения массы образца и сопутствующего ему теплового эффекта. Измерения показали, что для выделения газа в виде низкотемпературного пика $(T_m \sim 400 \,^{\circ}\text{C})$ на рис. 7 требуется количество тепла ~ 113 кДж/моль · H₂. (Кривые ДСК на рис. 7, 8 и 10 не приведены из-за их значительного наложения на кривые ДТГ, что делает черно-белые рисунки неинформативными). Так как 2 более высокотемпературных пика с T_m 428 и 475 °C сильно налагаются друг на друга и разделить их не удалось, для них был измерен усредненный тепловой эффект. Для выделения этого газа требуется ~ 142 кДж/моль · H₂. Для подвергшегося более интенсивной обработке в шаровой мельнице образца (см. рис. 8), найдено, что для выделения газа в виде низкотемпературного пика (*T_m* ~ 370 °C) требуется ~ 75 кДж/моль · H₂, а для выделения газа в виде двух других пиков ~ 156 кДж/моль · H₂.

Усредненное количества тепла, требующееся для выделения водорода из подвергшегося отжигу образца (см. рис. 10), найдено равным 140 кДж/моль моль · H₂.

Как видно из сопоставления данных, полученных для образцов, обработанных 12 ч при 15 Гц и 55 ч при 10 Гц, количество тепла, требующееся для выделения газа в виде низкотемпературного пика, снижается при увеличении степени обработки титана в шаровой мельнице. Количество тепла, требующееся для выделения газа в виде двух других пиков, приблизительно остается постоянным.

Разницу между количествами тепла, требующимися для выделения газа в низкотемпературной области и остальной части газа, видимо, можно считать подтверждением того, что часть газа, находящаяся в деформированной решетке металла, имеет с ней более слабую связь. Это же подтверждает и исчезновение выделявшегося в области низких температур газа после отжига образцов, приготовленных из обработанного в шаровой мельнице титана.

Выводы

1. Показано, что термическая стойкость гидрида титана связана с температурой, при которой производился его синтез. Она повышается с повышением температуры, при которой гидрид был получен. Изменение термической стойкости объясняется изменением эффективных значений предэкспоненты *A* в уравнении Аррениуса.

Существование зависимости термостойкости гидрида от температуры его синтеза можно объяснить релаксацией возникающих при поглощении водорода в кристаллической решетке металла напряжений и меньшим измельчением гидрида.

2. Показано, что после обработки титана в шаровой мельнице термическая стойкость полученного из него гидрида титана снижается. На термограммах появляется низкотемпературная область выделения водорода, отсутствующая при нагреве гидрида, приготовленного из исходного титана.

Количество выделяющегося в области низких температур водорода увеличивается с увеличение интенсивности обработки титана в шаровой мельнице, а температура его выделения снижается.

Предположительно, в области низких температур выделяется водород, находящийся в междоузлиях кристаллической решетки металла, которая деформирована или находится в напряженном состоянии.

Термическую стойкость гидрида, приготовленного из обработанного в шаровой мельнице титана, можно повысить отжигом гидрида в среде водорода.

3. Оценены количества тепла, требующиеся для выделения водорода из гидрида титана при его нагреве. Найдено, что количество тепла, требующееся для выделения газа в виде низкотемпературного пика, снижается при увеличении степени обработки титана в шаровой мельнице. Для образцов, обработанных в шаровой мельнице в течение 12 ч при 15 Гц и 55 ч при 10 Гц, это количество тепла найдено равным, соответственно, 113 и 75 кДж/моль · H₂. Количество тепла, требующееся для выделения газа в виде 2 других пиков, приблизительно остается постоянным и найдено равным 142 и 156 кДж/моль · H₂.

Список литературы

1. Gergely V., Clune B. The FORMGRIP Process: Foaming of Reinforced Metals by Gas Release in Precursors // Advanced Engineering Materials. 2000, № 4. C. 2.

2. Kherani N. P., Shmayda W. T. Bulk getters for tritium storage // Proc. 7th Ann. Conf. Canadian Nuclear Society. Toronto. Canada. 1986. P. 232.

3. Падурец Л. Н., Шилов А.Л. О предельном составе и характере термического разложения гидрида титана // ЖНХ. 1997. Т. 42, № 8. С. 1258–1262.

4. Соколова Е. И., Падурец Л. Н., Кост М. Е., Кузнецов Н. Т. Особенности термического разложения гидрида титана // ДАН СССР. 1989. Т. 305, № 5. С. 1140–1142.

5. Кобзенко Г. Ф., Чубенко М. Р., Чуйко А. А. Особенности десорбции водорода из гидридов титана // ЖФХ. 1991. Т. 65, № 8. С. 2135–2144.

6. Bhosle V., Baburaj E. G., Miranova M., Salama K. Dehydrogenation of TiH_2 . Materials and Engineering A356. 2003. P. 190–199.

7. Лавренко В. А., Шемет В. Ж., Долуханян С. К., Калиниченко А. М., Франкевич И. Н. Термическое разложение гидрида титана в аргоне // ДАН СССР. 1982. Т. 262, № 1. С. 136–139.

8. Трефилов В. И., Лавренко В. А., Момот Г. Г., Шемет В. Ж., Морозова Р. А. Термическое разложение и особенности взаимодействия с гелием гидрида титана с различным содержанием водорода // ДАН СССР. 1987. Т. 293, № 2. С. 403–405.

9. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г. Температурные диапазоны стабильности гидридных фаз системы Ti-D // Материаловедение. 2005, № 11. С. 45–55. 10. F. von Zeppelin, Hirscher M., Stanzick H., Banhart J. Desorption of hydrogen from blowing agents used for foaming metals. Composites Science and Technology. 2003. Vol. 63. P. 2293–2300.

11. Kissinger H. E., Anal. Chem. 1959. Vol. 29. P. 1702.

12. Akito Takasaki, Yoshio Furuya, Kozo Ojima, Youji Taneda. Hydride dissociation and hydrogen evolution behavior of electrochemically charged pure titanium // J. of Alloys and Compounds. 1995. Vol. 224. P. 269–273.

13. Горбачев В. М. К проблеме определения кинетического уравнения по термоаналитическим кривым // Труды VIII Всесоюзной конференции по термическому анализу. Куйбышев, 1983. С. 23–26.

14. Зырянов Г. Г., Могутнов Б. М., Шварцман Л. А. Кинетика термической диссоциации переходных метало // ДАН СССР. 1973. Т. 208, № 4. С. 888–891.

15. Софьина В. В., Азарх З. М., Гаврилов П. И. и др. Исследование системы титана-водород // Препринт 29–93. Арзамас-16: ВНИИЭФ, 1993.

16. Семененко К. Н., Яртысь В. А., Бурнашева В. В. «Деформируемость» кристаллической решетки и отношение интерметаллических соединений к водороду // ДАН СССР. 1979. Т. 245. С. 1127–1130.

17. Chung Y., Takeshita T., McMacters D., Gschneidner K. A. J. Less-Common Metals. 1980. Vol. 74. P. 217.

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ ГЕТТЕРОВ НА ОСНОВЕ TiV

Н. П. Бобырь, А. В. Спицын, В. Ф. Зубарев

РНЦ «Курчатовский институт», г. Москва koleksteel@mail.ru

В настоящее время резко возросли требования к эксплуатационным характеристикам целого ряда традиционных и вновь разрабатываемых вакуумных приборов и устройств, в том числе используемых в космосе. Единственный способ обеспечить необслуживаемую откачку таких приборов – использовать нераспыляемые геттеры, откачивающие молекулярный водород и другие газы и предназначенные для длительного поддержания остаточного давления на требуемом уровне. Широкое применение нераспыляемых геттеров объясняется их большой эффективностью в качестве средств высокой и сверхвысоковакуумной откачки, работающих без затраты энергии внешнего источника.

Установка

Исследования проводились на установке AtlaN, представляющей из себя высоковакуумную камеру с автоматизированной системой напуска газа, измерения давления и состава газа. Предельное давление в камере после прогрева стенок при 500 К в течение 12 ч составляет $2 \cdot 10^{-7}$ Торр, без проведения этой процедуры – $8 \cdot 10^{-7}$ Па. Напуск газа в камеру производился из небольшого постоянного объема через калиброванный пьезоклапан. В обеих камерах установлены датчики давления. Состав газа измерялся монопольным масс-спектрометром. Для нагрева образцов был изготовлен молибденовый нагреватель, позволяющий нагревать образцы до 1000 К. Измерение температуры образцов осуществлялось двумя хромель-алюмелиевыми термопарами.

Схема эксперимента

Для определения температуры активации геттера проводился последовательный нагрев геттера до температур 200, 300, 400 и 500 °C и в некоторых случаях 250, 600 и 750 °C в течение 30 минут. После нагрева образец охлаждался до комнатной температуры в течение 1–2 ч и проводились измерения. Температура нагрева образца после которой он начинал поглощать газ, принималась за температуру активации. Для измерения начальной скорости откачки в неоткачиваемую вакуумную камеру при остаточном давлении $2 \cdot 10^{-8}$ торр импульсно напускался молекулярный водород или моноокись углерода до давлений $1 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ торр. Регистрировалось изменение давления в вакуумной камере и по кривой откачки проводился расчет скорости откачки геттера. Пример кривой откачки приведен на рисунке.



Кривая откачки после импульсного напуска водорода в закрытую вакуумную камеру с активированным геттером: 1 – закрыта внешняя откачка вакуумной камеры; 2 – начало напуска водорода в камеру; 3 – прекращение напуска водорода; участок 3–4 – откачка водорода геттером

Измерение сорбционной емкости происходило путем напуска порций газа до момента пока образец не прекращал сорбировать газ. Измерения проводились по водороду и моноокиси углерода.

Образцы

В данной работе проводились исследования сорбционных характеристик пористых геттеров из сплава титан-ванадия. Отличительной особенностью данного сплава является низкая температура активации, что актуально для электронных приборов. Образцы представляли собой конфигурации различной формы. Измерялись скорость откачки и сорбционная емкость образцов в зависимости от температуры геттера, температуры предварительной активации геттера, вида и давления газа. В качестве газов использовались молекулярный водород и монооксид углерода.

Выводы

• Создан экспериментальный стенд для исследования процессов поглощения газов с твердыми образцами.

• Разработана и освоена методика определения температуры активации, скорости откачки и сорбционной емкости твердых нераспыляемых геттеров.

• Проведены измерения параметров ряда образцов геттеров.

• Процесс активации геттеров происходит при температуре 400 °C. При увеличении температуры активации характеристики геттера (скорость откачки и сорбционная емкость) существенно не улучшаются.

• Удельная скорость откачки достигает 1 л/с \cdot см² по H₂ и 0,25 л/с \cdot см² по CO.

• Удельная сорбционная емкость, достигает $2 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot \text{см}^3/\text{см}^3$ и $10 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ по H₂.

• Показано что обе характеристики увеличиваются при увеличении температуры образца.

РАВНОВЕСНЫЕ ДАВЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА НАД СПЛАВАМИ Zr_{1-x}Ti_xCo_{0.5}Ni_{0.5}

С. В. Демина¹, А. И. Веденеев, М. В. Глаголев

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия ¹Demina@dep19.vniief.ru

В настоящей работе методом построения изотерм равновесных давлений проведено исследование водородосорбционных свойств сплава $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$ (x = 0,1; 0,2). Измерена поглотительная способность сплавов при комнатной температуре, построены изотермы равновесных давлений изотопов водорода (протия и дейтерия) в температурном интервале 150–300 °С, определен изотопный эффект равновесных давлений.

Из полученных данных рассчитаны константы уравнений зависимости равновесных давлений десорбции гидридов и дейтеридов сплавов от обратной температуры, а также значения энтальпий и энтропий разложения гидридов и дейтеридов сплавов.

Ключевые слова: сплавы циркония и кобальта, гидрид, дейтерид, изотерма, десорбция, равновесное давление, изотопный эффект, энтальпия, энтропия.

Введение

Интерметаллические соединения переходных металлов, образующие гидридные фазы с высоким содержанием водорода, часто используются для аккумулирования изотопов водорода. В работах [1, 2] интерметаллическое соединение ZrCo было предложено в качестве материала для аккумулирования изотопов водорода, альтернативного урану, вследствие меньшей токсичности и пирофорности ZrCo [3, 4]. Однако, в последующих исследованиях было обнаружено, что сплав ZrCo может быть подвержен гидрогенолизу [5, 6]. Для повышения стойкости соединения ZrCo к гидрогенолизу в работе [7] было предложено частично заместить в нем цирконий на титан. В работе [8] показано, что при таком замещении стойкость сплава к гидрогенолизу значительно повышается по сравнению с исходным соединением ZrCo.

Целью настоящей работы является измерение поглотительной способности и равновесных давлений гидридов и дейтеридов сплавов $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$ и сравнение их с водородсорбционными характеристиками ZrCo.

1. Экспериментальная часть

1.1. Материалы

В работе использовались сплавы, изготовленные в ВНИИНМ им. Бочвара, г. Москва. Сплавы ZrCo с частичной заменой исходных компонентов соответственно на титан и никель были получены сплавлением исходных компонентов в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона. Для гомогенизации химического состава каждый слиток подвергался многократной переплавке и последующей термообработке. Изготовленные сплавы были проверены на гомогенность химического состава слитков и однофазность их структуры. Результаты исследования проб сплава, отбитых случайным образом от середины, верха и низа слитка, показали однородность химического состава слитка. Данные рентгеновских исследований показали однофазность сплавов. Химический состав выдержан с точностью до 0,1 % массовых.

Дейтерий, использовавшийся для насыщения образцов и последующем измерении изотерм сорбции-десорбции, соответствовал чистоте 99,95 % (остальное – протий).

1.2. Методика эксперимента

Исследование водородсорбционных свойства сплавов проводилось методом построения изотерм «давление водорода – состав гидридной фазы» при различных температурах. Измерение изотерм проводилось на установке типа Сивертса с калиброванными объемами. Состав гидридных фаз, образующихся при взаимодействии сплавов с водородом, рассчитывали по количеству газа, поглощенному образцом, которое, в свою очередь, рассчитывалось по изменению давления в калиброванной системе.

Слиток сплава массой $\approx 4,0$ г загружался в кварцевую ампулу. Ампула с образцом подсоединялась к установке. Образцы сплавов активировали при температуре ≈ 600 °C до остаточного давления не более $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па ($1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.). После 4–6 циклов сорбции-десорбции водорода проводили насыщение сплавов (начальное давление водорода ≈ 90 кПа) и измерение изотерм десорбции. Изотермы десорбции измерялись путем удаления из калиброванного объема установки определенного количества газа и последующей выдержкой образца гидрида при фиксированной температуре до установления над ним равновесного давления. Было принято, что образец находится в равновесии с газовой фазой, если давление в установке оставалось постоянным в течение не менее 0,5 ч. В исследованном интервале температур равновесное давление устанавливалось через 20–30 мин после установления постоянной температуры и
фиксировалось через $\approx 40-50$ мин после установления его на постоянном уровне.

2. Результаты и обсуждение

В результате проведенной работы измерены сорбционная емкость гидридов и дейтеридов сплавов и равновесные давления в системах $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$ (x = 0,1; 0,2) – H_2 , – D_2 . Значения сорбционной емкости гидридов и дейтеридов сплавов, достигнутые при комнатной температуре и начальном давлении дейтерия ≈ 90 кПа, находятся в пределах $\approx 180-207$ см³/г.

Изотермы десорбции протия и дейтерия, измеренные в температурном диапазоне от 150 до 300 °C, в системе $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Co_{0,5}Ni_{0,5} - H_2$, – D₂ представлены на рис. 1. Отметим, что общий вид изотерм характеризуется наклоном в области плато. В литературе [9] отклонение плато изотерм от горизонтали объясняется наличием некоторой микронеоднородности химического и фазового составов в образцах, что вполне естественно и характерно для многокомпонентных сплавов. Заключение о макрооднородности химического состава и однофазности исследованных сплавов, представленное в разделе 1.1, не исключает наличия в них микронеоднородности химического и фазового составов.



Рис. 1. Изотермы равновесного давления десорбции в системах $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5} - H_2, -D_2$: • – протий; \Box – дейтерий

Давления диссоциации дейтеридов сплавов $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$ выше по сравнению с давлением диссоциации над соответствующими гидридами. Величина значения изотопного эффекта равновесных давлений P_{D_2}/P_{H_2} в исследованном интервале температур (150–300) °С для гидридов и дейтеридов сплавов $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Co_{0,5}Ni_{0,5}$ составляет $\approx 1,3$.

Увеличение содержания титана в сплаве не приводит к заметному видоизменению формы изотерм в системе $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5} - D_2$, но уменьшает значение поглотительной способности сплава до величины 180–190 см³/г и повышает соответствующие значения равновесных давлений.

На основе измеренных изотерм построены зависимости равновесных давлений десорбции протия и дейтерия от температуры. На рис. 2 приведена такая зависимость для сплавов $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$ (x = 0,1; 0,2) при содержании протия или дейтерия в сплавах ≈ 115 см³/г (середина плато).



Рис.2 Температурная зависимость равновесного давления протия и дейтерия над сплавами $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$: $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Co_{0,5}Ni_{0,5}$: • – протий, \Box – дейтерий; $Zr_{0,8}Ti_{0,2}Co_{0,5}Ni_{0,5}$: = – дейтерий

На основе полученных величин давлений диссоциации гидридной фазы при температурах в интервале 150–300 °С по методу наименьших квадратов были рассчитаны коэффициенты A и B уравнения вида lgP = A - B/T и значения энтальпий и энтропий разложения гидридов и дейтеридов сплавов в указанном интервале температур.

В таблице приведены значения коэффициентов уравнений lgP=A - B/T и рассчитанные из них значения энтальпии и энтропии разложения гидридов и дейтеридов сплавов в интервале температур 150–300 °C.

Таблица

| | $\lg P = A - B/T$ | | . Р _{равн.} * | A 11 | |
|--|-------------------|--------|--|--------------------------|---------------------|
| Система | А | В | при 21 °С, Па (мм рт. ст.) | ∆ <i>Н</i> , кДж/моль | ∆3, Дж/моль∙град |
| $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Co_{0,5}Ni_{0,5}-H_2$ | 9,41 | 4063,3 | $5,2 \cdot 10^{-3} (3,9 \cdot 10^{-5})$ | 77,8 | 125,0 |
| $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Co_{0,5}Ni_{0,5} - D_2$ | 9,77 | 4189,0 | $4,4 \cdot 10^{-3} \\ (3,3 \cdot 10^{-5})$ | 80,2 | 131,9 |
| $Zr_{0,8}Ti_{0,2}Co_{0,5}Ni_{0,5} - D_2$ | 9,76 | 3967,8 | $2,4 \cdot 10^{-2} (1,8 \cdot 10^{-4})$ | 76,0 | 131,7 |
| $ZrCo^{**} - H_2$ | 10,62 | 4751,0 | $3,7 \cdot 10^{-4} \\ (2,9 \cdot 10^{-6})$ | 90,9 | 148,2 |

Термодинамические характеристики гидридов и дейтеридов сплавов Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}

* – значения давлений рассчитаны из представленных в таблице уравнений; ** – значения коэффициентов уравнения lgP = A – B/T взяты из работы [2].

Величины равновесных давлений над дейтеридами сплавов в области плато возрастают при увеличении содержания титана в исходном сплаве. Так, значение равновесного давления дейтерия на середине плато для сплава $Zr_{0,8}Ti_{0,2}Co_{0,5}Ni_{0,5}$ при комнатной температуре более, чем на порядок превышает давление дейтерия над сплавом $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Co_{0,5}Ni_{0,5}$.

Отметим, что поглотительная способность исследованных сплавов меньше значения поглотительной способности сплава ZrCo (согласно данным работы [2]) на 3–14 % в зависимости от состава сплава. Значения равновесных давлений водорода, полученные экстраполяцией на комнатную температуру, по меньшей мере на порядок выше соответствующего значения давления водорода для ZrCo.

Заключение

1. В интервале температур 150–300 °С построены изотермы равновесных давлений протия (дейтерия) над сплавами $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$ (x = 0,1; 0,2). Поглотительная способность исследованных сплавов на 3–14 % меньше поглотительной способности сплава ZrCo. Значения равновесных давлений десорбции для дейтеридов сплавов на середине плато при комнатной температуре находятся в пределах $2,4 \cdot 10^{-2}$ – $4,4 \cdot 10^{-3}$ Па, что на порядок выше соответствующеего значения для ZrCo. 2. Значения энтальпий разложения гидридов (дейтеридов) сплавов $Zr_{1-x}Ti_xCo_{0,5}Ni_{0,5}$ (x = 0, 1-0, 2) находятся в пределах 72–80 кДж/моль.

3. Величина значения изотопного эффекта равновесных давлений P_{D_2}/P_{H_2} в исследованном интервале температур 150–300 °С для гидридов и дейтеридов сплава $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Co_{0,5}Ni_{0,5}$ составляет $\approx 1,3$.

Список литературы

 Nagasaki T., Konishi S., Katsuta H., Naruse Y. A zirconium-cobalt compound as the material for a reversible tritium getter // Fusion Technology. 1986. Vol. 5. P. 506–509.
 Willin E., Sirch M., Penzhorn R-D., Devillers M. Metal getters for tritium storage // Fusion Technology. 1988. Vol. 14. P. 756-763.

3. Shmayda W. T., Heics A. G., Kherani N. P. Comparison of uranium and zirconium cobalt for tritium storage // Journal of the Less-Common Metals. 1990. Vol. 162. P. 117–127.

4. Longhurst G. R. Pyrophoricity of tritium-storage bed materials // Fusion Technology. 1988. Vol. 14. P. 750.

5. Devillers M., Sirch M., Penzhorn R-D. Hydrogen-induced disproportion of the intermetallic compound ZrCo // Chemistry of Materials. 1992. Vol. 4, № 3. P. 631–639.

6. Watanaba R., Hara M., Matsuyama M. Stability of ZrCo and ZrNi to heat cycles in hydrogen atmosphere // Fusion Technology. 1995. Vol. 28. P. 1437.

7. Pereverzentsev A. N., Bell A. C, Lasser R., Rivkis L. A. Safety aspects of tritium storage in metal hydride form // Fusion Technology. 1995. Vol. 28. P. 1404.

8. Perevezentsev A. N., Penzhorn R-D., Sirch M. Disproportionation and pyrophoricity of candidate tritium storage materials // Proc. of the third ETHEL-TLK workshop on tritium technology. 1993, May 24-25. Karlsruhe. Germany.

9. Шилов А. Л., Ефременко Н. Е. Эффект наклона «плато» давления в двухфазных областях гидридных систем // Журнал физической химии. 1986. Т. 60, № 12. С. 3024.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НАНЕСЕННОГО АММИНБОРАНА

О. В. Нецкина, О. В. Комова, В. И. Симагина, Г. В. Одегова

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск netskina@catalysis.ru

Изучены водородгенерирующие композиции на основе амминборана. Показано, что нанесение NH_3BH_3 на диоксид титана увеличивает подвижность водорода при температурах ниже 100 °C, особенно в случае сульфатсодержащего диоксида титана, который характеризуется присутствием сильных льюисовских и бренстедовских центров. С помощью ЯМР в MAS-датчике и ИК-Фурье спектроскопии установлено, что взаимодействие амминборана с носителем и используемым растворителем при синтезе композиции существенно влияют на характер газогенерации при термическом разложении амминборана.

Введение

Амминборан (NH₃BH₃) – уникальный по своим свойствам гидрид. При достаточно высокой стабильности, позволяющей работать с ним на воздухе, массовое содержание водорода составляет 19,4 % [1]. Однако использование данного гидрида на практике для получения H₂ осложняется рядом проблем [2, 3]. Выделение трех молей водорода из одного моля NH₃BH₃ происходит ступенчато: первая молекула отщепляется в районе 110 °C, вторая – в районе 150 °C, для выделения третьей молекулы водорода требуются достаточно высокие температуры (> 300 °C). Генерация водорода по второй и третьей стадиям осложняется образованием побочных токсичных газовых продуктов [4].

Необходимость увеличения подвижности водорода при низких температурах в водородаккумулирующих композициях на основе NH_3BH_3 , обеспечивающей повышение выхода и чистоты выделяемого водорода, инициировала научно-исследовательскую работу по глубокому изучению и выявлению фундаментальных аспектов механизма термического разложения амминборана в присутствии различных дестабилизирующих факторов. Анализ литературы показывает, что существует несколько подходов, позволяющих дестабилизировать структуру гидрида: увеличение дисперсности за счет механической активации [5] и внесение в пористое пространство неорганических матриц [6, 7], термическое разложение в присутствии соединений благородных и переходных металлов [5, 8], MgH_2 [9], BN [10], NH_4Cl [11], термическое разложение в неводных средах при варьировании природы органического растворителя [12, 13], под действием льюисовских и бренстедовских кислот [14], а также оснований [15].

Целью нашего исследования стало изучение термического разложения амминборана, нанесенного на диоксид титана анатазной модификации. В данном случае TiO_2 можно рассматривать не только с позиции диспергирующего агента, но и принимая во внимание возможное влияние химии его поверхности на состояние нанесенного гидрида. Отметим, что сравнительно недавно опубликована работа [16] об увеличении подвижности и снижении температуры десорбции водорода в случае композиции LiBH₄-TiO₂. Из литературы известно, что в зависимости от способов синтеза и модификации TiO_2 можно реализовывать различное распределение Льюисовских и Бренстедовских кислотных центров на его поверхности [17–20]. Кроме того, варьирование природы выбранного растворителя для нанесения гидрида и предварительная модификация поверхности диоксида титана также будет влиять на процесс термического разложения амминборана.

Экспериментальная часть

В работе использовали амминборан с чистотой 98,2 % производства ОАО «Авиабор» (г. Дзержинск). В качестве носителей были выбраны промышленные образцы диоксида титана анатазной модификации (см. табл.). Предварительно образцы TiO₂ были прокалены на воздухе при 500 °C в течение 4 ч.

Таблица

| Образец | Температура про- каливания, °С | $S_{ m yd},$ ${ m m}^2/{ m \Gamma}$ | Фазовый состав | OKP, Å | Содержание примесей, мас. % |
|---|-----------------------------------|--|---------------------------|--------|---|
| TiO ₂ | 500 | 79 | Анатаз 96 %, рутил 4 % | 140 | Nb - 0.04 S - 0.03 Fe - 0.22 Ca - 0.58 |
| TiO_2 - SO_4^{2-} | 500 | 74 | Анатаз 100 % | 150 | Nb - 0,25 S - 3,92 Fe - 0,07 Ca - 0,01 |

Физико-химические свойства образцов диоксида титана

Примечание: TiO_2 – образец производства ОАО «Соликамский магниевый завод» (Россия); TiO_2 - SO_4^{2-} – образец производства ОАО «Ленинабадский комбинат редких металлов» (Таджикистан).

Нанесение NH₃BH₃ на поверхность носителей осуществляли методом пропитки по влагоемкости из его растворов в дистиллированной воде или в этилендиамине (ЭДА, «ч»). Далее осуществляли сушку в вакуумном шкафу при комнатной температуре в течение 10 ч. Содержание амминборана в нанесенном образце рассчитывали, исходя из количества и концентрации пропиточного раствора. Использование для определения содержания NH₃BH₃ метода химического анализа по бору оказалось неприемлемым, поскольку под действием кислоты происходило образование летучих соединений бора, что значительно занижало концентрацию бора в анализируемом растворе. Физические смеси NH₃BH₃ и диоксида титана были приготовлены механическим растиранием в ступке. Концентрации, обозначенные в тексте как %, соответствуют мас. %.

Образцы ЭДА/TiO₂ и ЭДА/TiO₂-SO₄²⁻ были синтезированы методом пропитки по влагоемкости исходных образцов TiO₂ этилендиамином и высушены в вакуумном шкафу при комнатной температуре в течение 10 ч. Вакуумной сушкой (в течение трех суток при комнатной температуре) раствора NH₃BH₃ в ЭДА был получен образец NH₃BH₃-ЭДА (тв.).

Отметим, что все синтезируемые в ходе работы образцы и исходные вещества хранили в одинаковых условиях: в эксикаторе. Поскольку амминборан характеризуется высокой стабильностью, все манипуляции, связанные с подготовкой образцов к исследованиям, проводили на воздухе непосредственно перед экспериментом.

Удельную поверхность образцов TiO₂ определяли по тепловой десорбции аргона. Химический анализ содержания Nb, Fe, Ca в образцах TiO₂ определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 4300DV после растворения навески образца в смеси кислот H_2SO_4 и HF. Для определения серы брали кислотную вытяжку пробы в соляной кислоте.

Фазовый анализ образцов диоксида титана был исследован на дифрактометре URD-63 с использованием СиКα-излучения. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Шеррера. Количественный анализ содержания отдельных кристаллических фаз в образце был выполнен с использованием программы PCW [21].

Инфракрасные спектры образцов TiO_2 и гидридсодержащих композиций снимали на Фурье-спектрометре MB-102 (Bomem) и в двухлучевом режиме на спектрометре Specord 75 IR (Carl Zeiss Jena). Предварительно твердые образцы были затаблетированы с KBr.

Термический анализ проводили на установке STA 449 C Jupiter® в токе гелия (30 мл/мин) и интервале температур 25–300 °C при скорости подъема температуры (β) 1 или 10 °C/мин, а также в изотермическом режиме при 80 °C в течение 3 ч. Исследовали навески 5 мг, в случае исходного амминборана, и 50 мг, в случае нанесенных образцов амминборана, его физических смесей и образцов диоксида титана. О превращениях, происходящих при нагревании образцов, судили по термогравиметрической (TГ) и дифференциальным (ДТГ, ДТА) кривым.

¹¹В и ¹³С ЯМР спектры были получены на импульсном Фурье-спектрометре ЯМР Avance-II (Bruker) при вращении образцов под магическим углом в MAS датчике для 4 мм ротора. Скорость вращения составляла 10 кГц для одноимпульсных экспериментов и 5 кГц для экспериментов с кросс-поляризацией ¹H-¹³C. Возбуждение производилось 90-градусными импульсами, которые составляли 10 и 20 мкс для ¹¹В и ¹³С соответственно. При ¹H-¹³C кросс-поляризации время контакта составляло 6 мс, причем во время оцифровки включалось подавление гетероядерного диполь-дипольного взаимодействия по ¹Н ядрам. В качестве стандартов шкалы химических сдвигов использовались линии от ТМС для ¹³С ядер, и BF₃OEt₂ для ¹¹В. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

¹¹В и ¹³С ЯМР спектры раствора амминборана в этилендиамине были получены на импульсном фурье-спектрометре ЯМР Avance-II (Bruker) в датчике 10 мм. Длительности 90-градусных импульсов составляли 10 и 20 мкс для ¹¹В и ¹³С, соответственно. В качестве стандартов шкалы химических сдвигов использовались линии от ТМС для ¹³С ядер, и BF₃OEt₂ для ¹¹В. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Термолиз исходного NH₃BH₃ и водородаккумулирующих композиций, приготовленных механическим смешением NH₃BH₃ и TiO₂

Известно [1-3], что амминборан при нагревании теряет водород ступенчато:

$$\begin{array}{ll} \mathrm{NH_3BH_3} \xrightarrow{-\mathrm{H_2}} (\mathrm{NH_2BH_2})x & \sim 110 \ ^{\circ}\mathrm{C} \ (\Delta m = 6,5 \ ^{\circ}\mathrm{)}; \\ (\mathrm{NH_2BH_2})x \xrightarrow{-\mathrm{H_2}} (\mathrm{NHBH})x & \sim 150 \ ^{\circ}\mathrm{C} \ (\Delta m = 12,9 \ ^{\circ}\mathrm{)}; \\ (\mathrm{NHBH})x \xrightarrow{-\mathrm{H_2}} \mathrm{BN} & > 300 \ ^{\circ}\mathrm{C} \ (\Delta m = 19,4 \ ^{\circ}\mathrm{)}. \end{array}$$

Терморазложение NH₃BH₃ по второй стадии сопровождается выделением не только молекул водорода, но и других газообразных продуктов, таких как мономерный NH₂BH₂, боразин, диборан [4, 22]. Полученные нами результаты соответствую данным, представленным в литературе. Из рис. 1 видно, что основная потеря массы характерна для второй стадии разложения амминборана. Полученные величины степени разложения NH₃BH₃ при 300 °C составляют ~ 70 %, что указывает выделение побочных газообразных продуктов.



Рис. 1. Термическое разложение NH₃BH₃ при скорости нагрева 10 °С/мин: а – кривые ДТГ и ДТА; б – степень разложения гидрида

При смешении амминборана с диоксидом титана в ступке степень его термического разложения уменьшается (рис. 2), что свидетельствует об уменьшении вклада термических процессов, приводящих к образованию побочных газовых продуктов.



Рис. 2. Термическое разложения механической смеси NH₃BH₃ с TiO₂ при скорости нагрева 10 °C/мин: а – степень разложения гидрида; б – ДТА

При данном способе приготовления водородаккумулирующей композиции, согласно анализу кривых ДТА (рис. 2, б), не происходит изменение механизма термического разложения NH₃BH₃. Также две стадии разложения амминборана наблюдаются в области температур до 300 °C. Однако, происходит смещение максимумов пиков кривых ДТА в низкотемпературную область приблизительно на 10 °C. Аналогичные закономерности наблюдались и при $\beta = 1$ °C/мин.

Из литературы известно, что при внесении NH₃BH₃ в мезопористую структуру оксида кремния [6], а также в нанопористые углеродные криогели [7, 23] происходит снижение температуры разложения NH₃BH₃, и, как следствие, уменьшается содержания боразина в выделяющемся водородсодержащем газе. Показано, что температура разложения амминборана коррелирует с размером пор [7]. Однако стоит отметить, что в процитированных выше работах для внесения амминборана в пористое пространство неорганических матриц использовали NH₃BH₃ в растворенном виде. Маловероятно, что в нашем случае снижение температуры разложения NH₃BH₃ в физических смесях с диоксидом титан связано с его диспергированием в пористом пространстве TiO₂. Поскольку известно, что поверхность чистого анатаза характеризуется присутствием адсорбированной воды, набором гидроксильных групп и Льюисовских кислотных центров [24–26], можно предположить, что именно процесс взаимодействия гидрида с поверхностью анатаза привел к увеличению подвижности водорода. О взаимодействии NH₃BH₃ с TiO₂ косвенно свидетель

ствует отсутствие эндотермического пика плавления на кривой ДТА в районе 110–120 °C, наблюдаемого в случае исходного NH₃BH₃ (рис. 2, б).

Для установления влияния химических свойств поверхности анатаза на термический процесс разложения NH_3BH_3 , нами были использованы образцы TiO_2 со схожей дисперсностью, но различающиеся составом примесей (см. табл.). В образце TiO_2/SO_4^{2-} содержится значительное количество сульфат-ионов. В соответствии с литературными данными [27–30] и с результатами наших предыдущих исследований [26] данный образец является твердой кислотой и характеризуется присутствием на поверхности сильных Бренстедовских, а также Льюисовских центров. По-видимому, именно данные свойства поверхности диоксида титана способствуют более низкотемпературному термолизу NH_3BH_3 , поскольку известно, что амминборан разлагается под действием неорганических кислот в водном растворе [31], а также Бренстедовских и Льюисовских кислот в органическом растворителе [14].

На рис. 3 представлены ИК спектры образца диоксида титана TiO_2/SO_4^{2-} , исходного NH₃BH₃ и физической смеси TiO_2/SO_4^{2-} с NH₃BH₃. Отметим, что в спектре физической смеси NH₃BH₃ и TiO_2/SO_4^{2-} проявляются полосы поглощения (п. п.), относящиеся к колебаниям связей амминборана. Однако есть и спектральные доказательства взаимодействия компонентов в физической смеси.



Рис. 3. ИК спектры образца диоксида титана TiO_2/SO_4^{2-} , физической смеси TiO_2/SO_4^{2-} и NH₃BH₃, а также исходного NH₃BH₃: (*) – поглощение иона SO_4^{2-} ; имеющего хелатную бидентантную координацию с C_{2V} симметрией

Так, в спектре исходного сульфатсодержащего $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ наблюдаются п. п. при 1225, 1180, 1125, 1090, 1040, 1020 и 985 см⁻¹ (на рис. 3 отмечены «|»).

Присутствие такого большого количества п.п. в спектральной области $v_3(F_2)$ и $v_1(A_1)$ колебаний сульфат-иона свидетельствует о существовании на поверхности носителя несколько типов его состояния. Полосы поглощения при 1225, 1125, 1040, 985 см⁻¹ согласно [26] можно отнести к поглощению иона SO_4^{2-} , имеющего хелатную бидентантную координацию с C_{2V} симметрией. Остальные п.п. соответствуют монодентантной координации (C_{3V}) [32].

При смешении сульфатсодержащего диоксида титана с амминбораном спектральная область поглощения сульфат-ионов существенно меняется: наблюдается интенсивное поглощение при 1100 см⁻¹. Очевидно, что оно относится к колебаниям сульфат-иона, имеющего монодентантную координацию [26, 32]. Полосы поглощения, соответствующие бидентантной координации иона SO_4^{2-} , в рассматриваемом спектре отсутствуют. Кроме того, появляется интенсивная п.п. в области 1400 см⁻¹, которую, согласно литературным данным [33, 34], можно отнести к колебаниям B-O связи. Таким образом, можно предположить, что при смешивании NH₃BH₃ с сульфатсодержащим TiO₂ наблюдается их взаимодействие с изменением состояния сульфат-иона и с образованием окисленных форм бора. Последние, по-видимому, являются продуктами гидролиза NH₃BH₃, в том числе с участием протонов поверхности TiO₂/SO₄²⁻. Гораздо меньшее проявление окисленных состояний бора характерно для физической смеси TiO₂ с NH₃BH₃.

Исследование термолиза амминборана и его физических смесей с TiO_2 в изотермическом режиме при 80 °C в течение 3 ч показало, что конечная степень разложения NH₃BH₃ в исходном гидриде составляет 1,48 %, тогда как для физических смесей 20 % NH₃BH₃ + TiO₂ и 20 % NH₃BH₃ + TiO₂/SO₄²⁻ получены более высокие значения: 5,21 и 6,38, соответственно. Следует отметить, что мы при получении данных значений учитывали потери массы, приходящиеся на исходные носители. Однако есть основание предположить, что реальные значения выше. Согласно данным ИК спектроскопии, при приготовлении физических смесей происходит значительное снижение содержания воды в исходном диоксиде титана. Из рис. 3 видно, что происходит уменьшение интенсивности п. п. деформационных колебаний воды при 1630 см⁻¹, что подтверждает взаимодействие NH₃BH₃ с поверхностью диоксида титана, сопровождающееся вытеснением адсорбированной воды.

Термолиз водородаккумулирующих композиций на основе NH₃BH₃, нанесенного на TiO₂

Из анализа литературных данных [1] следует, что NH₃BH₃ хорошо растворяется в воде и спиртах. Однако эти растворители не подходят для нанесения данного гидрида на поверхность носителя, поскольку могут инициировать протекание реакций гидролиза и метанолиза [35, 36]. При наличии незначительного содержания благородных и переходных металлов на гетерогенной поверхности данные процессы достаточно легко осуществляются уже при комнатной температуре. Анализ литературы показал, что в качестве растворителя достаточно часто используется тетрагидрофуран (ТГФ). Однако достигаемая величина растворимости амминборана в ТГФ не позволяла использовать метод однократной пропитки для обеспечения высокой концентрации гидрида на носителе. Кроме того, ТГФ имеет низкую температуру испарения (56 °C), что приводило к значительным отложениям NH₃BH₃ на стенках химической посуды. Экспериментально было установлено, что по величине растворимости наиболее подходящим растворителем является этилендиамин (ЭДА). Его использование позволяло наносить 10–20 мас. % гидрида на носитель в одну стадию.

Из нижеприведенных данных ДТГ-ДТА (рис. 4) видно, что механизм терморазложения амминборана в нанесенных системах зависит от природы используемого на стадии пропитки растворителя. Так, использование водного раствора NH₃BH₃ не изменило характер термического разложения гидрида. Полученные кривые ДТА и ДТГ для 13,7 % NH₃BH₃/TiO₂ – вода при скорости нагрева 10 °С/мин схожи с данными, полученными для физической смеси (см. рис. 2, б).



Рис. 4. Кривые ДТГ и ДТА разложения амминборана, нанесенного на диоксид титана из водного раствора и раствора NH₃BH₃ в этилендиамине. Скорость нагрева 10 °C/мин

Использование ЭДА в качестве растворителя меняет механизм терморазложения наносимого NH₃BH₃. Особенно это отражается на первой низкотемпературной стадии разложения образцов. Так, для нанесенного образца 10,1 % NH₃BH₃/TiO₂-ЭДА в кривой ДТГ наблюдается узкий интенсивный низкотемпературный пик при 116 °C и небольшой высокотемпературный пик при 188 °C (рис. 4). При этом наблюдаются существенные изменения в ДТА кривой, исчезают ярко выраженные экзотермические эффекты в районе температур 100–150 °C, которые характерны как для образца 13,7 % NH₃BH₃/TiO₂вода, так и для образцов физических смесей NH₃BH₃ и TiO₂ (рис. 2, б). На кривой ДТА регистрируются достаточно широкие пики с плохо очерченными максимумами, присутствует эндотермический эффект в районе 120 °C.

Чтобы разобраться с особенностью термического разложения системы, содержащей высокодисперсный TiO_2 анатазной модификации, NH_3BH_3 и этилендиамин, был дополнительно изучен термолиз исходных образцов TiO_2 , образцов TiO_2 , пропитанных только ЭДА и высушенных под вакуумом. Кривые ДТГ показаны на рис. 5 и 6.



Рис. 5. Кривые ДТГ серии образцов на основе TiO₂ при скорости нагрева 10 С/мин



Рис. 6. Кривые ДТГ серии образцов на основе $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ при скорости нагрева 10 С/мин

Из представленных на рис. 5 и 6 результатов можно заключить, что наблюдаемые стадии разложения образцов NH₃BH₃, нанесенного на диоксид титана из ЭДА, не могут быть отнесены к десорбции (либо разложению) растворителя, адсорбированного на поверхности носителя. Стадии термолиза ЭДА, нанесенного на TiO₂ (образец 3,6 % ЭДА/TiO₂), отсутствуют в ДТГ кривых образца нанесенного амминборана (образец 10,1 % NH₃BH₃/TiO₂-ЭДА). С другой стороны, высокотемпературная (> 300 °C) стадия разложения образца 3,6 % ЭДА/TiO₂-SO²⁻₄ (рис. 6) обнаруживается в ДТГ кривой образца 11,9 % NH₃BH₃/TiO₂-SO²⁻₄-ЭДА, что отражает физико-химические особенности взаимодействия этилендиамина как основания с кислотными центрами на поверхности сульфатсодержащего диоксида титана [37, 38].

Таким образом, появление интенсивной низкотемпературной формы терморазложения, изменение соотношения вклада потерь массы по первой и второй стадии термолиза, регистрация нового профиля термических эффектов свидетельствуют об изменении характера термического разложения амминборана, нанесенного на диоксид титана из этилендиамина.

Может ли измениться механизм термолиза NH₃BH₃ в присутствии ЭДА? Насколько важны в данном процессе физико-химические особенности гетерогенной поверхности носителя? Чтобы ответить на данные вопросы нами было изучено терморазложение сухого остатка, образующегося в результате вакуумной сушки при комнатной температуре пропиточного раствора амминборана в этилендиамине, а также проведено исследование этого образца методами ИК и ЯМР спектроскопии. На рис. 7 представлены кривые ДТГ и ДТА для сухого остатка, формирующегося при вакуумной сушке пропиточного раствора амминборана в ЭДА. Данные ДТГ свидетельствуют о существенном влиянии ЭДА на термическое разложение NH₃BH₃. Видно, что вместо первой низкотемпературной стадии дегидрирования NH₃BH₃ появляются две новые формы разложения образца, характеризующиеся существенно более низкими температурами максимумов. Положение второго пика термолиза АБ остается практически неизменным, что, по-видимому, свидетельствует об образовании (NH₂BH₂)_х в ходе первой стадии термолиза.

Кроме того, наблюдаемые термические эффекты в ДТА кривых, отражающие эндотермическую стадию плавления и экзотермические стадии дегидрирования NH₃BH₃, в системе NH₃BH₃-ЭДА принципиально не изменились: уширились и сдвинулись в низкотемпературную область. Полученные результаты о влиянии этилендиамина на первую стадию разложения амминборана, сопровождающуюся выделением одной молекулы водорода и образованием полимерного продукта (NH₂BH₂)_x согласуются с данными, опубликованными в работе [15]. В данной работе обсуждается эффект добавления твердого 1,8-бис (диметиламино)нафталина на терморазложение NH₃BH₃. Известно, что 1,8-бис (диметиламино)нафталин является сильным донором электронов и способен легко отщеплять протон от разнообразных молекул. В случае термического разложения амминборана также установлено, что данное основание отщепляет протон от NH₃-группы молекулы амминборана и инициирует стадию дегидрирования и полимеризации.



Рис. 7. Кривые ДТГ и ДТА для сухого остатка, формирующегося при вакуумной сушке пропиточного раствора NH₃BH₃ в ЭДА. Скорость нагрева 10 °С/мин

Полученные нами результаты о терморазложении NH₃BH₃-ЭДА (тв.) не могут полностью объяснить данные термического анализа для образцов амминборана, нанесенных на диоксид титана из ЭДА. Однако тенденция появления новых низкотемпературных форм термолиза NH₃BH₃ очевидна.

ИК спектроскопия водородаккумулирующих композиций на основе NH₃BH₃

На рис. 8 представлены ИК спектры исходных соединений NH₃BH₃, этилендиамина, раствора NH₃BH₃ в этилендиамине и сухого твердого остатка, образующегося в результате вакуумной сушки раствора NH₃BH₃-ЭДА. Отметим, что полученные нами спектры амминборана и этилендиамина хорошо совпадают с ранее описанными в литературе [39–42]. Из-за присутствия в NH₃BH₃ и ЭДА NH₂-группы и перекрывания регистрируемых полос поглощения детальная интерпретация рассматриваемых спектров затруднена. Однако имеются веские доказательства взаимодействия между этими компонентами как растворе, так и в твердом остатке.

Из сопоставления спектральных кривых видно, что при растворении NH₃BH₃ в ЭДА наблюдаются изменения в спектре амминборана. Очевидно, что данные изменения могут рассматриваться как с точки зрения перехода гидрида в другое агрегатное состояние, так и с точки зрения взаимодействия между молекулами NH₃BH₃ и ЭДА в ходе процесса растворения. Рассмотрим наиболее важные, с нашей точки зрения, спектральные особенности данного раствора. Так, в области валентных колебаний N-Н связи появляется дополнительная полоса поглощения при 3070 см⁻¹. При этом исчезают п.п. при 3260 и 3200 см⁻¹, которые наблюдались в ИК спектре исходного NH₃BH₃. Кроме того, заметно меняется область валентных колебаний В-Н связи: появляются две достаточно интенсивные и хорошо очерченные п.п. при 2400 и 2260 см⁻¹. Исчезают п.п. в области валентных колебаний связи В-N при 770 и 720 см⁻¹. С другой стороны, наблюдается значительное изменение спектральной области деформационных колебаний CH₂ группы в этилендиамине. Вместо трех полос поглощения при 1450, 1350, 1310 см⁻¹ характерных для исходного ЭДА, наблюдается одна интенсивная п.п. при 1385 см⁻¹, которую можно отнести как к колебаниям v BH, у NH₂ в NH₃BH₃, так и деформационным колебаниям CH₂ группы.



Рис. 8. ИК спектры исходных амминборана и этилендиамина, а также раствора NH₃BH₃ в ЭДА и сухого твердого остатка NH₃BH₃-ЭДА (тв.), образующегося в результате вакуумной сушки раствора NH₃BH₃-ЭДА. Обозначение колебаний: ν – валентные; δ – деформационные плоскостные; γ – деформационные

внеплоскостные; τ – торсионные

Высушивание раствора NH₃BH₃ в ЭДА под вакуумом приводит к дальнейшим спектральным изменениям. Так, в области валентных колебаний C-H и N-H связей (~ 3600–3000 см⁻¹) появляется широкая полоса поглощения с плохо разрешенными максимумами. Наблюдаются дополнительные полосы поглощения при 2740 и 2670 см⁻¹. В спектральной области валентных B-H колебаний, также как и в растворе, присутствуют две отчетливые полосы при 2400 и 2270 см⁻¹, что свидетельствует о направленном изменении валентных колебаний B-H связей под действием ЭДА. О присутствии молекул ЭДА в изучаемом образце свидетельствуют вновь проявившиеся деформационные колебания CH₂ группы при 1470, 1360, 1320 см⁻¹, которые относительно п. п. исходного ЭДА смещены в высокочастотную область. При этом исчезает интенсивная п. п. при 890 см⁻¹, ранее наблюдаемая в спектре ЭДА и в растворе NH₃BH₃ в ЭДА, не проявляются колебания vB-N связи, и имеет место повышение уровня фонового поглощения.

Рассмотрим ИК спектры образцов NH_3BH_3 , нанесенного из ЭДА на TiO_2 (рис. 9).



Рис. 9. ИК спектры исходного NH₃BH₃ и композиции NH₃BH₃-ЭДА (тв.), а также нанесенного ЭДА и нанесенного NH₃BH₃ из раствора ЭДА на поверхность (а) TiO₂ и (б) TiO₂/SO₄²⁻. Звездочками в спектре отмечены п. п., которые могут быть отнесены

к поглощению NH_3BH_3 . Спектры приведены со сдвигом по оси ординат

Экспериментально было установлено, что при пропитке образцов диоксида титана этилендиамином и последующей вакуумной сушке наблюдается закрепление ЭДА на поверхности носителя. Об этом свидетельствует появление в области деформационных колебаний CH₂ и NH₂ (1700–1300 см⁻¹) широкого поглощения с максимами при 1580 см⁻¹, характерного для 3,6 % ЭДА/TiO₂ и 1590 см⁻¹ для 3,6 % ЭДА/TiO₂/SO₄²⁻. Отсутствие хорошо разрешенных п. п., характерных для этилендиамина (рис. 8), свидетельствуют о сильном взаимодействии молекул ЭДА с поверхностью диоксида титана. При этом стоит отметить, что на фоне п. п. при 1580 (или 1590 см⁻¹) отсутствуют деформационные колебания адсорбированной воды с п. п. при 1630 см⁻¹. Присутствие воды на поверхности титана при данных условиях подготовки образца к исследованию является типичным [24], и также регистрировалось нами в исходных образцах диоксида титана (рис. 3). Этилендиамин, как сильное основание, замещает воду и стабилизируется на кислотных центрах анатаза.

Другой механизм стабилизации ЭДА, исходя из особенностей спектра 3,6 % ЭДА/TiO₂/SO₄²⁻ (рис. 9,6), можно предположить в случае сульфатсодержащего диоксида титана. Ранее нами было описано (рис. 3), что для исходного TiO₂/SO₄²⁻ характерны полосы поглощения при 1225, 1180, 1125, 1090, 1040, 1020 см⁻¹, соответствующие колебаниям сульфат-анионов различным образом координированных на поверхности диоксида титана (монодентантно и бидентантно). После нанесения на поверхность носителя ЭДА имеет место значительный рост интенсивности п. п. при 1110 см⁻¹, а п. п. при 1225 и 1180 см⁻¹ не наблюдаются. Это может свидетельствовать о том, что ЭДА активно взаимодействует с сульфтной группой, направленно меняя ее координацию на монодентантную [26, 32, 38]. О сильном взаимодействии ЭДА с поверхностью данного носителя также может свидетельствовать и высокочастотный сдвиг п. п. в области валентных колебаний N-H и C-H связей.

Анализ спектров образцов NH₃BH₃, нанесенных из ЭДА на поверхность диоксида титана, показывает, что, исключая область поглощения сульфат-анионов, для образца 10,1 % NH₃BH₃/TiO₂-ЭДА (рис. 9, а) и образца 11,9 % NH₃BH₃/TiO₂/SO₄²⁻-ЭДА (рис. 9,6) наблюдается приблизительно одинаковый набор линий. Данные полосы поглощения относятся к характеристическим колебаниям амминборана. Интересным является факт, что область валентных колебаний BH₂ (2500–2100 см⁻¹) представлена двумя п.п. при 2375 и 2270 см⁻¹. Такой же дуплет полос поглощения наблюдался ранее в спектрах раствора NH₃BH₃ в ЭДА и сухого остатка, образующегося при вакуумной сушке этого раствора (рис. 8). На основании этих данных можно предположить, что регистрация этих двух п.п. свидетельствует о сохранения типа взаимодействия NH₃BH₃ и ЭДА на поверхности диоксида титана независимо от химии его поверхности.

Кроме того, нанесенный NH₃BH₃ на поверхности TiO₂ из ЭДА, характеризуются высокой стабильность к нежелательному процессу гидролиза. Напомним, что ранее п. п. в районе 1400 см⁻¹, относящаяся к колебаниям B-O связи, регистрировалась в спектре физической смеси NH₃BH₃ с TiO₂ (рис. 3). Аналогичная интенсивная п.п., помимо п.п., относящихся к NH₃BH₃, наблюдается и в спектре образца 13,7 % NH₃BH₃/TiO₂-H₂O, когда нанесение гидрида на диоксид титана осуществляли из водного раствора (рис. 10).



Рис. 10. ИК спектр исходного NH₃BH₃ и NH₃BH₃ нанесенного на TiO₂ из водного раствора

Отметим, что эта п.п. отсутствует в спектрах образцов нанесенного гидрида, когда в качестве растворителя используется ЭДА. Полученные данные еще раз свидетельствуют о негативной роли воды, содержащейся в водородаккумулирующих композициях, в присутствии которой может протекать частичный гидролиз амминборана с образованием ВО₂ аниона [33, 34] в ходе приготовления, а также при хранении образцов. Нанесение NH₃BH₃, используя ЭДА как растворитель, приводит к замещению этилендиамином воды на кислотных центрах анатаза и к ее удалению в ходе дальнейшей вакуумной сушки. Таким образом, сильные электронодонорные свойства ЭДА защищают нанесенную гидридную композицию от адсорбции воды на поверхности диоксида титана. Кроме того, можно предположить, что модификация поверхности диоксида титана ЭДА не позволяет взаимодействовать амминборану непосредственно с кислотными центрами анатаза, что и приводит к стабилизации комплекса NH₃BH₃-ЭДА на его поверхности, и спектральные особенности данного нанесенного комплекса практически не зависят от химии поверхности используемого диоксида титана.

Таким образом, данные ИК спектроскопии позволили установить, что нанесение NH₃BH₃ на поверхность диоксида титана из его раствора в ЭДА приводит к стабилизации комплекса NH₃BH₃-ЭДА на поверхности носителя, который характеризуется устойчивостью к гидролизу.

¹³С, ¹¹В ЯМР спектроскопия водородаккумулирующих композиции NH₃BH₃ – этилендиамин На рис. 11 представлены ¹¹В ЯМР спектры исходного образца амминборана, его раствора в ЭДА, и сухого твердого остатка, образующегося при вакуумной сушке NH₃BH₃-ЭДА раствора. Спектр нанесенного образца NH₃BH₃ в силу его высокой реакционной способности на данном этапе снять не удалось, поскольку вращение при комнатной температуре ротора с образцом приводило к его разложению.





Рис. 11.Спектры ¹¹В ЯМР MAS-датчике: а – раствора NH₃BH₃ в ЭДА; б – исходного NH₃BH₃; с – твердого остатка NH₃BH₃-ЭДА, образующегося при вакуумной сушке соответствующего раствора

Рис. 12. Спектр ¹³С ЯМР в MAS-датчике твердого остатка NH₃BH₃-ЭДА, образующегося при вакуумной сушке соответствующего раствора NH₃BH₃ в ЭДА

Показано, что ¹¹В ЯМР спектр исходного амминборана (рис. 11) характеризуется широкой линией при – 22,5 м.д., которая согласуется с литературными данными [43]. Растворение NH₃BH₃ в этилендиамине при комнатной температуре не приводит к разрушению структуры NH₃BH₃. Об этом свидетельствует присутствие квартета линий при – 22,5 м.д. с J = 93 Гц (рис. 11, а), что типично для ¹¹В ЯМР спектров растворенного NH₃BH₃ [13]. Кроме того, о стабильности компонентов в растворе NH₃BH₃-ЭДА также свидетельствовали ¹³С и ¹Н ЯМР спектры.

Исследование твердого сухого остатка, образующегося в результате вакуумной сушки раствора NH_3BH_3 в ЭДА, показало, что в ¹¹В ЯМР спектре помимо линии (– 22,5 м. д.), относящейся к исходному NH_3BH_3 , присутствуют две интенсивные новые линии при – 18,0 и – 14,7 м. д. Кроме того, в ¹³С ЯМР спектре этого образца также было зафиксировано появление нескольких линий при 51,4; 50,2; 48,4; 47,1; 42,6 и 40,7 м. д. (рис. 12). Из них только сигнал при 48 м. д. может соответствовать исходному ЭДА.

Таким образом, при исследовании раствора амминборана в ЭДА, приготовленного для стадии пропитки, никаких изменений в окружении атомов бора и углерода относительно их состояния в исходных NH₃BH₃ и ЭДА, ЯМР не было зафиксировано, что свидетельствует о стабильности структуры компонентов раствора. Однако, появление новых сигналов, нехарактерных для исходных NH₃BH₃ и ЭДА, было зарегистрировано в ¹¹В и ¹³С ЯМР спектрах образца, полученного при вакуумной сушке раствора NH₃BH₃-ЭДА. Принимая во внимание высокую реакционную способность данной системы, можно предположить, что регистрируемые новые линии могут относиться как к взаимодействию NH₃BH₃ с ЭДА в исходном соединении, так и к продуктам частичного разрушения этого соединения под действием теплового эффекта вращения. Отметим, что нет точных совпадений между химическими сдвигами, регистрируемыми нами в ¹¹В ЯМР спектре, с ранее опубликованными данными по ¹¹В ЯМР продуктов термолиза амминборана [43, 44].

Заключение

Синтезированы водородаккумулирующие композиции, содержащие амминборан и TiO_2 анатазной модификации, путем физического смешения и нанесения методом пропитки из растворов. Показано, что этилендиамин является более предпочтительным растворителем, который позволяет нанести большое количество амминборана на поверхность носителя, избежать гидролиза гидрида и снизить температуру начала термолиза. Исследование методом ¹³C и ¹¹В ЯМР MAS спектроскопии позволило установить, что в композиции NH₃BH₃-ЭДА изменяется окружение бора и углерода. С помощью ИК-Фурье спектроскопии обнаружено, что композиция NH₃BH₃-ЭДА стабилизируется на поверхности диоксида титана. При этом наблюдается уменьшение количества адсорбированной воды, предотвращая нежелательный процесс гидролиза с участием функциональных групп носителя. Таким образом, продемонстрировано, что нанесение амминборана на диоксид титана увеличивает подвижность водорода, и условия приготовления водородгенерирующих композиций существенно влияют на характер газогенерации.

Авторы работы выражают искреннюю признательность Щипановой Г. Р., Литвак Г. С., Лапиной О. Б., Хабибулину Д. Ф., а также РФФИ (грант № 09-08-00505а) за финансовую поддержку.

Список литературы

1. Stephens F. H., Pons V., Baker R. T. Ammonia-borane: the hydrogen source par excellence? // Dalton Transactions. 2007, N 25. P. 2613–2626.

2. Wang P., Kang X. Hydrogen-rich boron-containing materials for hydrogen storage // Dalton Transactions. 2008, N 40. P. 5400–5413.

3. Peng B., Chen J. Ammonia borane as an efficient and lightweight hydrogen storage medium // Energy & Environmental Science. N 1, 2008. P. 479–483. 4. Baitalow F., Baumann J., Wolf G., Jaenicke-Rößler K., Leitner G. Thermal decomposition of B-N-H compounds investigated by using combined thermoanalytical methods // Thermochimica Acta. N 1–2, 2002. Vol. 391. P. 159–168.

5. De Benedetto S., Carewska M., Cento C., Gislon P. et. al. Effect of milling and doping on decomposition of NH_3BH_3 complex // Thermochimica Acta. N 2, 2006. Vol. 441. P. 184–190.

6. Gutowska A., Li L., Shin Y., Wang C. M. et. al. Nanoscaffold mediates hydrogen release and the reactivity of ammonia borane // Angewandte Chemie – International Edition. 2005, N 23. Vol. 44. P. 3578–3582.

7. Sepehri S., García B. B., Cao G. Influence of surface chemistry on dehydrogenation in carbon cryogel ammonia borane nanocomposites // European Journal of Inorganic Chemistry. 2009, N 5. P. 599–603.

8. Cheng F. Y., Ma H., Li Y. M., Chen J. $Ni_{1-x}Pt_x$ (x = 0-0,12) hollow spheres as catalysts for hydrogen generation from ammonia borane // Inorganic Chemistry. 2007, N 3. Vol. 46. P. 788–794.

9. Kang X., Ma L., Fang Z., Gao L. et. al. Promoted hydrogen release from ammonia borane by mechanically milling with magnesium hydride: a new destabilizing approach // Physical Chemistry Chemical Physics. 2009, N 14. Vol. 11. P. 2507–2513.

10. Neiner D., Karkamkar A., Linehan J. C., Arey B. et. al. Promotion of Hydrogen Release from Ammonia Borane with Mechanically Activated Hexagonal Boron Nitride // Journal of Physical Chemistry C. 2009, N 3. Vol. 113. P. 1098–1103.

11. Heldebrant D. J., Karkamkar A., Hess N. J., Bowden M. et. al. The effects of chemical additives on the induction phase in solid-state thermal decomposition of ammonia borane // Chemistry of Materials. 2008, N 16. Vol. 20. P. 5332–5336.

Wang J. S., Geanangel R. A. ¹¹B NMR studies of the thermal decomposition of ammonia-borane in solution // Inorganica Chimica Acta. 1988, N 2. Vol. 148. P. 185–190.
 Shrestha R. P., Diyabalanage H. V. K., Semelsberger T. A. et. al. Catalytic dehydrogenation of ammonia borane in non-aqueous medium // International Journal of Hydrogen Energy. 2009, N 6. Vol. 34. P. 2616–2621.

14. Stephens F. H., Baker R. T., Matus M. H., Grant D. J. et. al. Acid Initiation of Ammonia-Borane Dehydrogenation for Hydrogen Storage // Angewandte Chemie – International Edition. 2007, N 5. Vol. 46. P. 746–749.

15. Himmelberger D. W., Yoon C. W., Bluhm M. E., Carroll P. J., Sneddon L. G. Base-Promoted Ammonia Borane Hydrogen-Release // Journal of the American Chemical Society. 2009, N 39. Vol. 131. P. 14101–14110.

16. Yu X. B., Grant D. M., Walker G. S. Low-Temperature Dehydrogenation of LiBH₄ through Destabilization with TiO_2 // Journal of Physical Chemistry C. 2009, N 29. Vol. 112. P. 11059–11062.

17. Martra G. Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO_2 anatase: relationships between surface morphology and chemical behaviour // Applied Catalysis A: General. 2000, N 1–2. Vol. 200. P. 275–285.

18. Di Paola A., Garcia-Lopez E., Marci G., Marti C. et. al. Surface characterisation of metal ions loaded TiO₂ photocatalysts: structure-activity relationship // Applied Catalysis B: Environmental. 2004, N 3. Vol. 48. P. 223–233.

19. Rajesh B., Sasirekha N. R., Chen Y.-W. Influence of acid precursors on physicochemical properties of nanosized titania synthesized by thermal-hydrolysis method // Materials Research Bulletin. 2008, N 3. Vol. 43. P. 682–692.

20. Kulkarni A. P., Muggli D. S. The effect of water on the acidity of TiO_2 and sulfated titania // Applied Catalysis A: General. 2006, N 2. Vol. 302. P. 274–282.

21. Kraus W., Nolze G., PowderCell for Windows (version 2.3), Federal Institute for Materials Research and Testing. Berlin: Germany, 1999.

22. Wolf G., Baumann J., Baitalow F., Hoffmann F. P. Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of B-N-H compounds // Thermochimica Acta. 2000, N 1–2. Vol. 343. P. 19–25.

23. Feaver A., Sepehri S., Shamberger P., Stowe A. et. al. Coherent Carbon Cryogel-Ammonia Borane Nanocomposites for H₂ Storage // Journal of Physical Chemistry B. 2007, N 26. Vol. 111. P. 7469–7472.

24. Hadjiivanov K. I., Klissurski D. G., Davydov A. A. Study of phosphate-modified TiO₂ (anatase) // Journal of Catalysis. 1989, N 2. Vol. 116. P. 498–505.

25. Tanaka K., White J. M. Characterization of species adsorbed on oxidized and reduced anatase // Journal of Physical Chemistry. 1982, N 24. Vol. 86. P. 4708–4714.

26. Физико-химические и каталитические свойства оксидных медьтитановых катализаторов, влияние хлорид- и сульфат-анионов / О. В. Комова. Дис. канд. хим. наук. Новосибирск, 2000.

27. Corma A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions // Chemical Reviews. 1995, N 3. Vol. 95. P. 559–614.

28. Crocker M., Herold R. H. M., Wilson A. E., Mackay M. et. al. ¹H NMR spectroscopy of titania. Chemical shift assignments for hydroxy groups in crystalline and amorphous forms of TiO_2 // Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions. 1996, N 15. Vol. 92. P. 2791–2798.

29. Хаджииванов К. И., Давыдов А. А. ИК-спектроскопическое изучение поверхности TiO₂-анатаз, модифицированного кислотой // Кинетика и катализю 1988, N 2. T. 29. C. 460–465.

30. Панов А.Г., Иванов А.В., Кустов Л.М., Казанский В.Б. Исследование кислотных свойств TiO₂, модифицированного ионами SO₄²⁻ // Кинетика и катализ. N 3, 1997. Т. 38. Р. 468-473.

31. Kelly H. C., Marriott V. B. Reexamination of the mechanism of acid-catalyzed amine-borane hydrolysis. The hydrolysis of ammonia-borane // Inorganic Chemistry. 1979, N 10. Vol. 18. P. 2875–2878.

32. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991.

33. Servoss R. R., Clark H. M. Vibrational Spectra of Normal and B¹⁰-Labeled Methyl Borate // Journal of Chemical Physics. 1957, N 5. Vol. 26. P. 1179–1183.

34. Denev I., Markova I. FT-IR spectroscopy investigations of Co nanostructured materials // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. 2008, N 4. Vol. 43. P. 427–432.

35. Xu Q., Chandra M. A portable hydrogen generation system: Catalytic hydrolysis of ammonia-borane // Journal of Alloys and Compounds. 2007. Vol. 446–447. P. 729–732.

36. Ramachandran P. V., Gagare P. D. Preparation of Ammonia Borane in High Yield and Purity, Methanolysis, and Regeneration // Inorganic Chemistry. 2007, N 19. Vol. 46. P. 7810–7817.

37. Arita H., Arita A., Kishi K. Reaction of ethylenediamine with ultra-thin titanium oxides on Cu(100) modified by sodium oxide // Surface Science. 2002, N 1–2. Vol. 516. P. 191–202.

38. Desmartin-Chomel A., Flores J. L., Bourane A., Clacens J. M. et. al. Calorimetric and FTIR Study of the Acid Properties of Sulfated Titanias // Journal of Physical Chemistry B. 2006, N 2. Vol. 110. P. 858–863.

39. Segal L., Eggerton F. Infrared Spectra of Aliphatic Normal Menu-Amines and Alpha-Omega Diamines // Applied Spectroscopy. 1961, N 4. Vol. 15. P. 112–116.

40. Amado A. M., Otero J. C., Marques M. P. M., de Carvalho L. A. E. B. Spectroscopic and Theoretical Studies on Solid 1,2-Ethylenediamine Dihydrochloride Salt // A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry. 2004, N 12. Vol. 5. P. 1837–1847.

41. Baumann J., Baitalow F., Wolf G. Thermal decomposition of polymeric aminoborane $(H_2BNH_2)_x$ under hydrogen release // Thermochimica Acta. 2005, N 1–2. Vol. 430. P. 9–14.

42. Lee S. M., Kang X.-D., Wang P., Cheng H.-M., Lee Y.H. You have full text access to this content A Comparative Study of the Structural, Electronic, and Vibrational Properties of NH₃BH₃ and LiNH₂BH₃: Theory and Experiment // A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry. 2009, N 11. Vol. 10. P. 1825–1833.

43. Sepehri S., Feaver A., Shaw W. J., Howard C. J. et. al. Spectroscopic Studies of Dehydrogenation of Ammonia Borane in Carbon Cryogel // Journal of Physical Chemistry B. 2007, N 51. Vol. 111. P. 14285–14289.

44. Stowe A. C., Shaw W. J., Linehan J. C., Schmid B., Autrey T. In situ solid state ¹¹B MAS-NMR studies of the thermal decomposition of ammonia borane: mechanistic studies of the hydrogen release pathways from a solid state hydrogen storage material // Physical Chemistry Chemical Physics. 2007, N 15. Vol. 9. P. 1831–1836.

STUDY OF SUPPORTED AMMONIA BORANE THERMOLYSIS

O. V. Netskina, O. V. Komova, V. I. Simagina, G. V. Odegova

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk netskina@catalysis.ru

A hydrogen generating compositions based on ammonia borane have been studied. It is shown that NH_3BH_3 supporting on titania (anatase) leads to increasing of hydrogen mobility at temperature of < 100 °C. The maximum effect is detected in the case of sulfate containing titania, which characterized by the presence on the surface of strong Lewis and Brønsted centers. According to NMR and FTIR investigations, an interaction of ammonia borane with support and solvent during preparation stage affects the character of hydride decomposition.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМАХ СВС НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРИДОВ

А. Ю. Постников

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия

Введение

Одна из важных задач в области водородной энергетики связана с транспортировкой и хранением водорода в газообразном, сжиженном или связанном состоянии. Первые два способа, хотя и не очень удобны, но все же приемлемы в лабораторных условиях и небольших по мощности стационарных или даже автономных энергетических установках. В то же время они совершенно не подходят для реализации различных широкомасштабных программ водородной энергетики. По всей видимости, связанный водород остается пока наиболее перспективным вариантом для решения задач транспортировки и хранения [1].

Среди потенциальных источников водорода для технологий топливных элементов и других энергетических устройств в последние годы серьезно заявили о себе ковалентные и ионные (бинарные, тройные) гидриды легких непереходных металлов. Эти вещества практически не имеют конкурентов по массовому содержанию водорода, и в ряде случаев – по параметрам выделения и соотношению «массовое содержание водорода – плотность» [1]. Широко известными из данного класса гидридов являются боргидриды (борогидриды, тетрагидридобораты), которые представляют собой двойные комплексные гидриды бора и металлов с общей формулой Me(BH₄)_n [2, 3].

Основной способ получения газообразного водорода с использованием таких соединений – гидролитический, возможно также использование растворов минеральных кислот [3]. Однако, возможно также использование этих соединений в составе твердых химических композиций, выделяющих водород в результате горения. Например, известна композиция, представляющая собой смесь 32 % NaBH₄ и 68 % Fe₂O₃ с удельным газовыделением 360 см³ H₂ на 1 г смеси, скоростью горения 1,8 мм/с и температурой горения 800 °C [4].

В работе [5] авторы анализируют три основных направления в исследовании комплексных гидридов, целью которых является разработка способов получения водорода. Первые два направления связаны с гидролитическим и термическим разложением гидридов. Третье направление напрямую не связано с получением водорода и ориентированно на генерирование электрической энергии из водных растворов комплексных гидридов при электрохимическом разложении.

Гидролитическое разложение комплексных гидридов дает увеличенное по сравнению с термолизом количество водорода за счет протонов воды:

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2.$$

Существенный недостаток такой схемы – необходимость использования большого избытка воды, а в ряде случаев – кислых или щелочных сред. Для достижения полной конверсии гидрида требуется присутствие катализатора. Кроме того, при гидролизе боргидрида всегда выделяется небольшое количество диборана – крайне химически активного и ядовитого вещества [1].

Основные проблемы при термолизе гидридов – снижение температуры десорбции, полнота разложения и чистота водорода. Как оказалось, частично указанные проблемы могут быть решены [1] при проведении термолиза в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Быстрота процесса СВС и практическое отсутствие энергозатрат на его организацию обеспечивают его высокую производительность и эффективность. Высокие температуры, развивающиеся в результате взаимодействия исходных компонентов, позволяют реализовать высокий выход по водороду и его чистоту. Для технической реализации этого процесса могут быть созданы специальные устройства – пиротехнические газогенераторы, эксплуатация которых зависит от потребности в водороде на данный момент времени [1, 4].

Целью настоящей работы является термодинамический анализ процессов взаимодействия компонентов в системах СВС боргидрид натрия – оксид металла, генерирующих водород в режиме горения.

Объекты и методы исследования

Термодинамические расчеты в теории и практике CBC – мощный, безотказный метод исследования. Этот подход позволяет не только прогнозировать характеристики (температуры, состав продуктов) процесса, но и является инструментом анализа возможных механизмов горения и структурообразования в гетерогенных волнах химических реакций [6]. Объектом такого исследования в работе явилась система боргидрид натрия – оксид металла. Термодинамический анализ для данной системы осуществлен при помощи программного модуля TERRA, предназначенного для расчета состава и свойств произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями, сопряженного с базой термодинамических свойств индивидуальных веществ.

Для ряда рецептур, выбранных на основании проведенного термодинамического анализа, осуществлена экспериментальная проверка возможности реализации процесса СВС. Для этих целей использовался боргидрид натрия производства «АВИАБОР» Дзержинского опытного завода авиационных материалов.

Составы на основе боргидрида натрия готовились либо вручную, либо путем механического смешения исходных компонентов в шаровой мельнице, укомплектованной стальными шарами. Операции по измельчению и отбору проб проводились в среде аргона. Качество изготовленных составов по скорости горения и удельному газовыделению определяли на макетных цилиндрических образцах, в которые с относительной плотностью 0,7 запрессовывалась исследуемая смесь. Изучение взаимодействия компонентов системы NaBH₄ – оксид металла в режиме программируемого нагрева проводили на термогравиметрическом комплексе TGA/SDTA 851^e фирмы Mettler Toledo.

Результаты и их обсуждение

Борогидрид натрия, так же как и остальные боргидриды щелочных металлов, при комнатной температуре представляет собой бесцветное кристаллическое вещество без запаха. В вакууме боргидрид стоек до 400 °C. Выше этой температуры начинается медленное выделение водорода. При 500 °C боргидрид превращается в темно – коричневую жидкость, быстро выделяющую водород. Быстрое разложение с образованием металлического натрия, бора, водорода и следов диборана начинается выше 550 °C [2, 3].

Как видно из представленных выше данных, термолиз боргидрида натрия имеет сложный механизм и характеризуется образованием химически активного и крайне ядовитого диборана. Высокая термостабильность боргидрида натрия требует достижения высоких температур и соответствующих энергозатрат. Решение данной проблемы возможно путем организации CBC в системах на основе комплексного гидрида. Учитывая известный процесс окисления боргидрида NaBH₄ + $2O_2 \rightarrow NaBO_2 + 2H_2O$, протекающий при 420–450 °C [3], лучший вариант окисления боргидрида в режиме CBC – использование кислородосодержащих окислителей. На рис. 1, 2 представлены соответственно расчетные величины адиабатической температуры горения и теплового эффекта реакции в системах NaBH₄ – оксид металла. Знание именно этих характеристики позволяет правильно ориентировать исследователя при выборе рецептуры состава, при которой возможна реализация процесса горения.



Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры горения в системе NaBH₄ – оксид металла от содержания боргидрида натрия



Рис. 2. Зависимость теплового эффекта реакции в системе NaBH₄ – оксид металла от содержания боргидрида натрия

Как видно из представленных рис. 1 и 2, энергетические характеристики рассмотренных систем достаточно высоки, в особенности это касается использования оксидов меди, молибдена и железа. С точки зрения наибольшего выхода по водороду интересным представляется система с оксидом молибдена, имеющая высокие энергетические параметры в более богатой по концентрации области содержания боргидрида натрия (рис. 1, 2).

На рис. З изображены зависимости температуры и теплоты горения от концентрации исходных компонентов для системы NaBH₄ – MoO₃. Согласно полученным данным, в области малых концентраций (до стехиометрического количества) боргидрида натрия, температура горения изменяется незначительно. Отклонение же от стехиометрии в сторону увеличения содержания боргидрида сказывается на более резком изменении температуры горения. Максимальные значения энергетических параметров (рис. 3) данной системы отвечают стехиометрии взаимодействия по реакции

 $3NaBH_4 + 2MoO_3 \rightarrow 3NaBO_2 + 2Mo + 6H_2$.

Определенные равновесные концентрации конденсированных продуктов реакции в зависимости от содержания в системе боргидрида представлены на рис. 4. Согласно приведенному рисунку, профиль изменения температуры горения в целом определяется концентрацией основного продукта реакции – метабората натрия. Увеличение количества боргидрида натрия сверх стехиометрии отражается на появлении в равновесных продуктах бора и натрия. При избыточном количестве оксида молибдена возможно также образование воды. Близкий характер изменения равновесных концентраций продуктов реакции в зависимости от содержания в системе боргидрида имеют и другие рассмотренные системы. В частности на рис. 5 изображено изменение равновесных концентраций продуктов реакции для системы $NaBH_4 - Fe_2O_3$. Оценка состава конечных продуктов реакции в зависимости от содержания исходных компонентов позволяет выявить несколько основных химических реакций, протекающих в данных системах. В области стехиометрии полное окисление боргидрида натрия сопровождается образованием метабората натрия и восстановленного металла. При низких концентрациях боргидрида наблюдается восстановление оксидов металлов до более низких степеней окисления, например, для системы $NaBH_4 - Fe_2O_3$ характерно образование Fe_3O_4 , при использовании оксида молибдена MoO_3 образуется также MoO_2 .

Экспериментальная проверка рецептур систем $NaBH_4 - MoO_3$, $NaBH_4 - Fe_2O_3$ и $NaBH_4 - CuO$, выбранных в области концентраций исходных компонентов близкой к стехиометрии, показала возможность реализации процесса горения, протекающего со скоростью 3–30 мм/с. Экспериментальные значения удельного газовыделения при этом соответствует теоретическому содержанию водорода в данных системах, что позволяет говорить о высокой полноте реакции. Хроматографический анализ газа, образующегося в результате горения выбранных систем, свидетельствует о его высокой чистоте.



Рис. 3. Зависимость адиабатической температуры горения и теплового эффекта реакции в системе NaBH₄ – MoO₃ от содержания боргидрида натрия



Рис. 4. Равновесный состав продуктов реакции для системы NaBH₄ - MoO₃



Рис. 5. Равновесный состав продуктов реакции для системы $NaBH_4 - Fe_2O_3$

Отметим, что для генерации в режиме CBC водорода возможно использование и других кислородосодержащих окислителей. Например, экспериментальная проверка системы NaBH₄ – BaCrO₄ в режиме политермического нагрева характеризует данную систему как высокоэнергетическую, способную при начальном тепловом импульсе воспламеняться и генерировать необходимое количество водорода (рис. 6). Для приготовленной смеси в области значения температуры 510 ° наблюдается сильное экзотермическое взаимодействие, сопровождающееся резкой потерей массы (TG, DTG) за счет выделения водорода (масс-спектрометрическая кривая MS).



Рис. 6. Результаты термоанализа системы NaBH₄ – BaCrO₄

Заключение

Проведен термодинамический анализ СВС систем боргидрид натрия – оксид металла для потенциальных генераторов водорода, работающих в режиме горения. Рассчитаны адиабатические температуры горения, тепловые эффекты реакций и равновесный состав продуктов горения, позволяющие ориентироваться в выборе рецептуры композиции СВС с целью достижения заданных значений по энергетике процесса и выходу водорода.

Согласно полученным данным энергетические характеристики рассмотренных систем достаточно высоки, что позволяет надеяться на реализацию процесса CBC. Действительно, экспериментальная проверка выбранных на основе термодинамического анализа систем и рецептур (в области стехиометрии) композиций CBC на основе боргидрида натрия и оксидов металлов показала возможность генерации заданного количества чистого водорода в процессе горения.

Список литературы

1. Булычев Б. М., Стороженко П. А. Альтернативная энергетика и экология. 2004, № 4.

2. Жигач А. Ф., Станисевич Д. С. Химия гидридов. Изд. «Химия», 1969.

3. Мальцева Н. Н., Хаин В. С. Боргидрид натрия. М.: Наука, 1985.

4. Росоловский В. Я. Пиротехнические источники газов // В кн.: Химическая энциклопедия. Т. 3. М.: Большая Российская энциклопедия. 1992. С. 542.

5. Нецкина О. В., Комова О. В., Озерова А. М., Симагина В. И. В сб. тезисов докладов Пятой Междунар. Школы молодых ученых и специалистов. Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM – 09 JUNIOR). Саров, 6–10 июля 2009 года. С. 120–122.

6. Мержанов А. Г., Мукасьян А. С. Твердопламенное горение. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. С. 336.

ОКИСЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИ ДИСПЕРГИРОВАННОГО ГИДРИДА ТИТАНА

А. Ю. Постников, В. Н. Лошкарев, Д. В. Чулков, А. А. Потехин, А. И. Тарасова, А. В. Стеньгач, И. К. Кремзуков, Л. Ю. Соколова, А. В. Тихий, В. В. Иванов

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия

Введение

Благодаря ценным свойствам гидриды переходных металлов являются постоянным объектом внимания исследователей [1]. Гидрид титана как материал с высокой плотностью водорода рассматривается как перспективный носитель и источник водорода. В качестве промежуточного продукта он используется и в некоторых процессах получения порошкообразного титана [2, 3]. В силу того, что титан обладает довольно высокой пластичностью, прямое его измельчение до мелкодисперсного состояния затруднительно [3]. Применение водорода как охрупчивающего элемента позволяет путем гидрирования компактного металла с последующими размолом и обезгаживанием получать мелкий порошок титана. Следует указать, что активность порошка, изготовленного гидридным способом, напрямую зависит от степени диспергирования гидрида титана. В любом случае изменение реакционной способности порошкообразных материалов в процессе их механического диспергирования может быть следствием изменения размера частиц, структуры, а также состава твердого тела за счет механохимического разложения и изменения концентрации примесей [4, 5]. Например, в работе [6] показано, что диспергирование гидрида титана в результате высокоэнергетического воздействия шаров планетарной мельницы может приводить к снижению его термической стабильности. Температура диссоциации гидрида ТіН_{1.9} (эффективный размер частиц 180 нм), диспергированного в течение 20 мин в шаровой мельнице со скоростью вращения 1680 об/мин в среде аргона, снизилась более чем на 100 градусов по сравнению с температурой диссоциации исходного гидрида (эффективный размер частиц 1200 нм). Обусловлено это, по мнению авторов [6], накоплением различных дефектов, преимущественно в приповерхностных и зернограничных областях диспергированных частиц, следствием чего является повышение свободной энергии частиц гидрида титана.

Влияние размера частиц гидрида титана на его реакционную способность по отношению к молекулярному кислороду отмечено в работе [7], согласно которой окисление порошка гидрида металла с размером частиц менее 50 мкм протекает с высокой скоростью и сопровождается значительным тепловыделением.

В работе [8] изучена кинетика окисления порошков гидрида титана на воздухе при атмосферном давлении в интервале температур 25-1105 °C. Использовались порошки гидрида титана, представляющие собой однофазные материалы с содержанием водорода 4,01 масс. %; содержание кислорода в них не превышало 0,51 масс. %. Во всех экспериментах использованы порошки гидрида титана одной и той же партии. Средний диаметр частиц порошка был равен 11,5 мкм. Удельная поверхность исходного порошка составляла 0.455 м²/г. Показано, что устойчивость порошков гидрида титана к высокотемпературному окислению на воздухе является сравнительно невысокой. Внедрение кислорода в решетку гидрида титана начинается при сравнительно низкой температуре (~ 250 °C) и сопровождается образованием на поверхности слоя из оксигидрида титана, который не обладает защитными свойствами. На последних стадиях окисления образуется TiO₂ (рутил) и скорость реакции лимитируется диффузией через слой TiO₂. Небольшие количества кислорода (~ 2–3 масс. %), растворенного в гидриде титана стабилизируют его решетку, что было показано методом рентгеноструктурного анализа. Интересно отметить, что при температуре окисления до 550 °C единственным продуктом реакции является водород; при температурах выше 550 °С образуются пары воды.

Анализируя представленные выше исследования по изучению реакционной способности гидридов титана, отметим важность контроля такого параметра как состав твердой фазы. Для гидрида – это, прежде всего, содержание водорода и примесей, которые в процессе измельчения также могут изменяться и оказывать влияние на химическую активность или стабильность материала. Возможно, влияние это не такое значительное, как изменения структуры и фракционного состава при диспергировании, но учет его в любом случае может дать более объективное представление об изменении реакционной способности материала.

Учитывая то, что примесь кислорода – одна из основных примесей, попадающих в гидриды металлов в процессе их получения, и тем более – в результате интенсивной обработки в шаровых мельницах, актуальным остается определение взаимосвязи реакционной способности гидрида титана по отношению к кислороду как со структурными изменениями диспергированного материала, так и с изменениями его соответствующих свойств.

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики диспергирования гидрида титана и определение влияния структурных и химических изменений диспергированного порошка на его реакционную способность по отношению к кислороду воздуха в режиме политермического окисления.

Объекты и методы исследования

В качестве исходного материала для получения гидрида титана использовалась магнийтермическая губка марки ТГ100 ГОСТ 17746-96 (ОАО «АВИСМА» г. Березники Пермской области). Перед насыщением водородом губчатого титана проводилась его активация при температуре 400 °C в течение 1 ч при постоянном откачивании объема реакционного аппарата до давления 0,133 Па. После завершения процесса активации в установку насыщения подавался водород при начальном давлении газа ~ 0,11 МПа и температуре 400 °C. Затем нагрев аппарата отключали, и насыщение титана продолжали при естественном охлаждении аппарата до комнатной температуры.

Измельчение гидрированной губки в количестве ~ 200 г проводилось в шаровой мельнице, барабан которой был укомплектован стальными шарами диаметром от 19 до 20 мм с массой загрузки шаров от 12,73 до 12,77 кг. При этом частота вращения барабана мельницы составляла 30 об/мин. Операции по измельчению и отбору проб гидрида титана проводились в среде аргона.

В основе метода контроля содержания водорода в гидриде титана лежит волюмометрическое определение водорода, выделяющегося в результате сплавления гидрида титана с медью.

Содержание кислорода в образцах определяли при помощи лазерного анализатора элементного состава марки LEA-S500. Для этого исследуемые порошки диспергированного гидрида титана прессовались в атмосфере аргона в таблетки с одинаковой плотностью и исследовались в потоке аргона.

Полную удельную поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) порошка (с учетом внутренних пор частиц) определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе «Тристар 3000». Метод основан на определении объема азота, который адсорбируется на поверхности исследуемого образца при температуре кипения азота. Удельная поверхность рассчитывается, исходя из объема, занимаемого одной молекулой азота, количества адсорбируемого азота и массы образца.

Политермическое окисление порошков гидрида титана проводили на термогравиметрическом комплексе TGA/SDTA 851^е Mettler Toledo. Реакционную способность диспергированных порошков по отношению к кислороду воздуха оценивали по температурным характеристикам кривых TG (термогравиметрическая кривая) и DTG (дифференциальная термогравиметрическая кривая). Параллельно по кривым TG определяли содержание общего титана. Используемый режим термогравиметрического анализа: нагрев образца порошка массой 24–25 мг в керамическом тигле от 25 до 1300 °C со скоростью 30 град./мин в потоке воздуха (60 мл/мин).

Рентгеноструктурный анализ образцов гидрида титана проводили на дифрактометре ДРОН-2.0. На основе полученных рентгенограмм определялась интегральная ширина линий (В) и период ГЦК – решетки гидрида титана.

Результаты и обсуждение

Степень диспергирования характеризуется гранулометрическим составом, который задается обычно в виде функций распределения частиц по фрак-
циям и удельной поверхностью порошка [4]. Наиболее удобна для характеристики дисперсности порошка удельная поверхность, так как она сравнительно легко поддается измерению различными методами адсорбции газов. Изменение удельной поверхности в зависимости от длительности диспергирования насыщенного водородом губчатого титана в среде аргона представлено на рис. 1. Кривая 1 (рис. 1) получена при измельчении в шаровой мельнице гидрида титана, масса загрузки которого составляла ~ 200 г. При этом частота вращения барабана мельницы составляла 30 об/мин. Увеличение частоты вращения (75 об/мин) и уменьшение массы загрузки (~ 100 г) легко позволяют добиться необходимых значений удельной поверхности и при меньшем времени измельчения (кривая 2 на рис. 1).

Для многих веществ кривая изменения удельной поверхности имеет максимум [4], что обусловлено одновременным протеканием двух процессов, а именно: разрушения частиц и их агрегации. Очевидно, что разрушение в изученном временном интервале при измельчении насыщенного водородом губчатого титана, в особенности – на начальном этапе, доминирует над агломерацией, которая может способствовать уменьшению удельной поверхности.





Структурные изменения, происходящие при диспергировании гидрида, в данной работе оценивали по увеличению интегральной ширины дифракционной линии (В) на рентгенограммах, связанной с величиной микроискажений кристаллической решетки и размерами первичных кристаллов (блоков мозаики). Зависимость ширины линии В от удельной поверхности (рис. 2) в изученном интервале близка к линейной. Это может свидетельствовать об аналогичном характере влияния указанных параметров на реакционную способность диспергированного гидрида титана, которую определяли по температурным характеристикам термогравиметрических кривых окисления гидрида металла кислородом воздуха. При этом фиксировали следующие значения температур: T_0 – температура, определяемая по кривой TG, при которой отмечено начало изменения массы; T_n – температура, определяемая по кривой DTG и соответствующая началу интенсивного окисления; Т_m – температура пика эффекта увеличения массы на кривой DTG, соответствующая окончанию процесса интенсивного окисления. Типичный вид кривых TG и DTG изображен на рис. 3. Изменение удельной поверхности, интегральной ширины линии и других характеристик гидрида титана, в совокупности определяющих его реакционную способность, в зависимости от длительности диспергирования представлены на рис. 4.



Рис. 2. Зависимость интегральной ширины дифракционной линии от удельной поверхности диспергированного гидрида титана



Рис. 3. Типичный вид кривой TG и DTG для окисления диспергированного гидрида титана (время измельчения – 7 ч, 30 об/мин)

Как видно из представленных данных (рис. 4), диспергирование гидрида сопровождается изменением состава твердой фазы, характеризующимся незначительным уменьшением газосодержания и увеличением содержания примеси кислорода. Потеря водорода, по всей видимости, обусловлена происходящим окислением активного порошка кислородом или парами воды, присутствующими в среде аргона, которое возможно реализуется на различных стадиях работы с гидридом в инертной среде: при измельчении; отборе проб и анализе на содержание кислорода. Ход кривых на рис. 4 показывает, что на начальном этапе диспергирования реакционная способность гидрида титана, оцениваемая по температуре начала интенсивного окисления, изменяется в большей степени, чем на последующих стадиях измельчения. Близкий к характеру изменения реакционной способности от времени измельчения имеет и характер изменения удельной поверхности, и интегральной ширины линии на дифрактограммах. Напротив, температура, соответствующая первому наблюдаемому на кривых ТС изменению (увеличению) массы гидрида титана по мере увеличения времени измельчения практически не изменяется на начальном этапе (до 5 ч измельчения), при последующем увеличении времени диспергирования скорость уменьшения температуры начала окисления возрастает.



- Газосодержание
- Температура начала интенсивного окисления
- Температура начала окисления
- Удельная поверхность
- интегральная ширина линии
- Содержание кислорода

Рис. 4. Зависимость температурных характеристик окисления, удельной поверхности, интегральной ширины линии, удельного газосодержания и содержания примеси кислорода для диспергированного гидрида титана от времени его измельчения в шаровой мельнице

При повышении дисперсности в целом изменяется энергетическое состояние образца [9], и как следствие этого в работе наблюдается изменение температурных характеристик термического превращения гидрида. На рис. 5 изображена зависимость температурных характеристик T_n и T_m при окислении диспергированного гидрида титана.



Рис. 5. Зависимости температуры начала (*T_n*) и окончания (*T_m*) окисления гидрида титана от удельной поверхности

Как видно из рис. 5, температура начала (T_n) окисления диспергированного гидрида титана линейно убывает с увеличением удельной поверхности порошка, что свидетельствует о все возрастающей его химической активности, пропорциональной его удельной поверхности (или интегральной ширине линии на дифрактограммах). Близкий к рассмотренному выше случаю характер изменения наблюдается на начальном этапе диспергирования и для температуры (T_m) окончания процесса окисления. При дальнейшем увеличении удельной поверхности (более 4 м²/г) скорость изменения температуры (T_m) уменьшается. Отмеченный характер окисления в зависимости от времени диспергирования соответствует изменению длительности данного процесса во времени (если об этом судить по уширению пика на кривой DTG при увеличении удельной поверхности порошка).

Обработка полученных кривых TG позволила рассчитать степень превращения гидрида титана при его окислении в зависимости от температуры. На рис. 6 представлена такая зависимость.



Рис. 6. Зависимость от температуры степени превращения при окислении гидрида титана, диспергированного в течение различного времени

Как видно из представленных на рис. 6 данных, степень превращения при окислении диспергированного гидрида титана в области 400–800 °С может существенно отличаться в зависимости от времени его предшествующего измельчения. В области высоких температур (~ 1000 °C) при заданной скорости нагрева происходит выравнивание значения степени превращения вплоть до полного завершения процесса окисления, наблюдаемого при температуре ~ 1100 °C.

Заключение

 Проведено комплексное изучение кинетики диспергирования гидрида титана. Изучены зависимости температурных характеристик окисления, удельной поверхности, интегральной ширины рентгеновской линии, удельного содержания газа и содержания кислорода в диспергированном гидриде титана от времени его измельчения в шаровой мельнице.

2. Показано, что на начальном этапе диспергирования реакционная способность гидрида, оцениваемая по температуре начала интенсивного окисления, изменяется в большей степени, чем на последующих стадиях измельчения. Близкий к характеру изменения реакционной способности от времени измельчения имеет и характер изменения удельной поверхности и интегральной ширины рентгеновской линии. Диспергирование гидрида титана сопровождается также изменением состава твердой фазы, которое характеризуется уменьшением содержания водорода и увеличением содержания кислорода. При повышении дисперсности в целом изменяется энергетическое состояние образца и как следствие этого наблюдается изменение температурных характеристик термического превращения гидрида титана при прочих равных условиях. Чем больше время измельчения гидрида титана, тем выше степень его превращения. При фиксированной температуре наблюдаемое отличие в степени превращения при окислении порошков, диспергированных в течение разного времени, может быть существенным.

Авторы выражают благодарность П. Г. Бережко за ценные советы и замечания.

Список литературы

1. Сб. Гидриды металлов / Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1973. С. 196-427.

2. Гармата В. А., Гуляницкий Б. С., Крамник В. Ю. и др. Металлургия титана. М.: Металлургия, 1967.

3. Тарасов А. В. Металлургия титана. М.: ИКЦ Академкнига, 2003.

4. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.

5. Bhosle V., Baburaj E. G., Miranova M., Salama K. The dehydrogenation of TiH_2 // Materials Science and Engineering, A. 2003. Vol. A356. P. 190–199.

6. Добровольский В. Д., Радченко О. Г., Солонин Ю. М. и др. Влияние диспергирования и механического легирования бором на термическую устойчивость гидридных фаз сплавов системы Ті – В – Н // Порошковая металлургия. 2006. № 9/10. С. 97–106.

7. Фокин В. Н., Фокина Э. Э., Шилкин С. П. Окисление гидридов металлов молекулярным кислородом // Журнал общей химии. 2004. Т. 74. Вып. 4. С. 538–543.

8. Lavrenko K. A., Shemet V. Zh., Petrov L. A. et. al. High-temperature oxidation of titanium-hydride powders // Oxidation of Metals. 1990. Vol. 33, N 1/2. P. 177–189.

9. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара, 1996.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИНТЕРМЕТАЛЛИДА (Ti_{0.9}Zr_{0.1})_{1.1}CrMn В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ

И. С. Шахурина, А. Н. Голубков, С. В. Фильчагин, А. А. Юхимчук, S. Kumar¹, B. Siskind²

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия ¹Фирма Дженерал Моторз, МІ 48090, Уоррен, США ²Брукхевинская национальная лаборатория, 11973-5000, Уптон, США arkad@triton.vniief.ru

Данная работа посвящена исследованию характеристик интерметаллида (ИМС) состава $(Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn$ в процессе термоциклирования в интервале температур 30–363 К и давлений 150–350 бар. Всего осуществлено 860 циклов; время одного цикла составило ~ 1 ч. Термоциклирование ИМС проводилось с использованием автоматизированной системы управления установкой и сбора данных. Из P-T-C соотношения найдена исходная обратимая сорбционная емкость ИМС и ее изменение в процессе термоциклирования.

Введение

Использование альтернативных видов топлива, в частности, водорода, является одним из основных направлений развития автомобильной промышленности.

В РФЯЦ-ВНИИЭФ разработана конструкция металлогидридного водородного бака для автотранспортных средств [1]. Для проверки работоспособности конструкции бака в нем, в качестве гидридообразующего материала, использовалось ИМС ($Ti_{0,9}Zr_{0,1}$)_{1,1}CrMn [2]. Известно, что взаимодействие водорода с ИМС может сопровождаться изменениями его свойств, например, реакцией гидрогенолиза [3], в результате которой возможно разложение исходного интерметаллида с образованием устойчивого бинарного гидрида и нового интерметаллида, обогащенного неактивным по отношению к водороду металлом, или непосредственно этого металла [4]. Такие изменения чаще всего проявляются в условиях меняющегося давления и температуры, т. е. в циклах сорбции и десорбции газа из ИМС. Помимо гидрогенолиза могут происходить и другие процессы, меняющие рабочие характеристики сорбента. Целью данной работы являлось исследование обратимой сорбционной емкости ($Ti_{0,9}Zr_{0,1}$)_{1,1}CrMn в процессе термоциклирования.

Экспериментальная часть

Работа по исследованию характеристик ИМС в процессе циклирования проводилась на установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

Образец ИМС массой 19 г помещался в ампулу (5). Активация образца проводилась при 500 °С в течение 2 ч при давлении ~ 0,1 мбар. Измерение температуры производилось с помощью термопары (1), введенной непосредственно в исследуемый гидрид. После активации ампула охлаждалась до комнатной температуры, а затем проводилось насыщение образца. Для насыщения использовался водорода, подаваемый из термодесорбционного источника на основе гидрида ванадия.

Методика измерений при термоциклировании заключалась в выделении газа при нагреве гидрида до заданной температуры в калиброванный объем (3) и обратном его поглощении при охлаждении до заданной температуры. Предполагалось, что изменение емкости ИМС пропорционально изменению разности давлений газа в процессе нагрева и охлаждения исследуемого вещества. Поэтому в процессе непрерывного термоциклирования образца с помощью датчика тензометрического типа (6) производилась регистрация давления в калиброванном объеме (3).



Рис. 1. Принципиальная схема установки для изучения термоциклирования: 1 – термопара; 2 – вентиль; 3 – калиброванный объем; 4 – электронагреватель; 5 – стальная ампула; 6 – датчик давления

Нагрев гидрида производился до температуры 363 К, а охлаждение – до температуры 303 К. Время нагрева образца составляло 9 мин, время охлаждения – 51 мин, таким образом, время одного цикла составило 1 ч. При таких температурных параметрах давление газа в объеме (3) менялось в пределах 150–350 бар. Было необходимо исследовать изменение свойств ИМС на базе 1000 циклов, однако из-за неустранимого нарушения герметичности запорной арматуры обработка данных была проведена только для 860 циклов.

Термоциклирование ИМС проводилось с использованием автоматизированной системы управления установкой и сбора данных.

Программное обеспечение

Программное обеспечение (ПО) подсистемы управления давлением разработано на базе пакета CRW32 [5], предназначенного для автоматизации физических измерений, технологических процессов и экспериментальных установок [6]. Разработанная программа выполняет:

работу с модулями аналогового и цифрового ввода/вывода серии І-7000;

 преобразование электрических сигналов датчиков в давление и температуру в соответствии с калибровками;

• отображение измеряемых значений давления и температуры в текстовой и графической форме в реальном времени;

- управление подсистемой посредством графического интерфейса;
- сохранение протокола работы подсистемы на жестком диске компьютера.

Результаты и их обсуждение

Перед термоциклированием ИМС было проведено предварительное исследование изменения обратимой сорбционной емкости гидрида ИМС (Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn в нескольких циклах сорбция-десорбция. На рис. 2 приведены зависимости давления газа от его концентрации при температуре 24,5 °C для первых трех циклов сорбция-десорбция.



Рис. 2. Соотношения давление – количество поглощенного газа для первых 3 циклов насыщения гидрида ИМС (Ti_{0.9}Zr_{0.1})_{1.1}CrMn

Из рис. 2 видно, что давления и сорбционная емкость гидрида стабилизируются уже после одного цикла сорбция-десорбция. На рис. 3 показан характер изменения давления в емкости (3) в процессе нагрева и охлаждения образца.



Рис. 3. Зависимость изменения давления от времени термоциклирования

Как уже говорилось, нами предполагалось, что разность давлений при нагреве и охлаждении образца пропорциональна его обратимой сорбционной емкости по водороду.

Полученная зависимость относительного изменения разности давлений в объеме (3) от числа циклов представлена на рис. 4. Из рисунка видно, что в процессе термоциклирования наблюдается незначительное снижение разности давлений в калиброванном объеме (3). Это показывает, что происходит снижение емкости гидрида ИМС. Было найдено, что изменение обратимой сорбционной емкости от числа циклов можно аппроксимировать уравнением y = -0,0051x, где y – относительное изменение обратимой сорбционной емкости сорбента, x – число циклов. Таким образом, за 1000 циклов снижение емкости составит ~ 5 %.



Рис. 4. Зависимость относительного изменения разности давлений от количества циклов

Выводы

Найдено, что емкость и равновесные давления для гидрида ИМС (Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn стабилизируются после одного цикла сорбция-десорбция.

В процессе термоциклирования, происходившего в температурном интервале 303–363 К, отмечено незначительное снижение обратимой сорбционной емкости ИМС. Оценено, что за 1000 циклов обратимая сорбционная емкость ИМС снизится на ~ 5 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ в рамках проекта № 3655р.

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. Опубликован 20.08.2008 г. Бюл. № 23.

2. Юхимчук А. А., Балуев В. В., Попов В. В., Гришечкин С. К., Китаг S., Siskind В. Разработка металлогидридного бака для автотранспортных средств // Сборник трудов IV Международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами, IHISM'09», Саров, 06–10 июля 2009 года. Саров: ВНИИЭФ, 2010. С. 181–190. 3. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Иоффе М. И. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия». 1979. Т. 20, № 6. С. 560–563.

4. Семененко К. Н., Бурнашева В. В. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия». 1977. Т. 18, № 5. С. 618–632.

5. Виноградов Ю. И., Курякин А. В. Программа для автоматизации физических измерений и экспериментальных установок (CRW32-DAQ) // Свидетельство РФ об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006612848 от 10.08.2006 г. 6. Виноградов Ю. И., Курякин А. В. Программное обеспечение для автоматизации исследовательских установок // Сборник докладов второго международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами, IHISM'04», Саров, 12–17 апреля 2004 г. Саров: ВНИИЭФ, 2005. С. 411–419.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПРЕССОВАННОГО ПОРОШКА СПЛАВА (Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn В СРЕДЕ ВОДОРОДА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

В. Е. Чепель, Т. Н. Компаниец, А. А. Юхимчук¹

Физический Факультет Санкт-Петербургского Государственного Университета, ¹РФЯЦ-Всероссийский НИИ Экспериментальной Физики chepelv@mail.ru

В статье приведены результаты исследования теплопроводности прессованного порошка $(Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn$ в среде различных газов при высоких давлениях. Полученные значения коэффициента теплопроводности сильно зависят от типа и давления газа, заполняющего поры в порошке. Рассмотрена физическая модель, объясняющая полученные экспериментальные результаты.

Введение

В настоящее время металлогидриды широко применяются для хранения водорода в химически связанном состоянии. Но применение металлогидридов 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 металлогидридных баков для хранения водорода очень важно 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 [3] для измерения теплопроводности и теплоемкости порошковых материалов, приготовленных в виде прессованных образцов. Созданная экспериментальная установка позволяет проводить измерения в атмосфере водорода высокого давления, так как исследуемые материалы при интересующих температурах эксплуатации существуют в виде гидрида только в среде водорода. На данной установке была исследована теплопроводность прессованного порошка сплава (Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn в среде различных газов при различных давлениях. Также было изучено, как именно водород влияет на тепловые свойства порошка данного материала.

Методика измерений

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. Более подробно метод плоских тепловых волн описан в работах [1–3].

Метод симметричного нагрева состоит в использовании плоского нагревательного элемента, расположенного между двумя идентичными цилиндрическими образцами. Измерение температуры производилось на нагревательном элементе, тыльные стороны образцов термостатировались.

Более подробно конструкция измерительной установки описана в предыдущих работах авторов [2, 3].

Исследование тепловых свойств сплава (Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn

Образцы исследуемого материала представляли собой цилиндрические таблетки (диаметром 15 мм, высотой 2–6 мм) из прессованного порошка данного сплава (именно в таком виде данный материал будет применяться в гидридных баках автомобилей) с плотностью 4,6 г/см³ (пористость 10 %).

В ходе экспериментов выяснилось, что образцы способны быстро, за время порядка нескольких секунд, поглощать и выделять водород. Предварительная термическая активация не требуется, но без нее первый цикл гидрирования происходил значительно медленнее и занимал нескольких минут. Повторное же гидрирование происходило уже без задержек.

Каждый цикл измерений теплопроводности образцов в водороде состоял из двух серий: гидрирования и дегидрирования. После предварительной откачки осуществлялись ступенчатые напуски водорода. После каждого напуска проводилось измерение теплопроводности и контроль количества поглощенного водорода. После окончания гидрирования следовала такая же серия дегидрирования, в которой давление водорода ступенчато уменьшалось. На рис. 1 приведены графики зависимости теплопроводности от давления для первых двух циклов измерений. Следует отметить:

• Несовпадение хода кривых для насыщения и дегазации в первом цикле.

• Падение теплопроводности, измеренной в вакууме, после первого цикла гидрирования-дегидрирования примерно в 5 раз.

• Примерное совпадение кривых насыщения и дегазации во втором цикле.

Похожие результаты были получены другими авторами в работе [5] с порошком сплава $Ti_{1,1}CrMn$, а также в работе [6] с порошком сплава $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$. В работе [5] были получены значения теплопроводности и теплоемкости непрессованного порошка $Ti_{1,1}CrMn$ (пористость 60 %) при различных давлениях водорода. Авторы статьи получили схожий ход кривых зависимости теплопроводности от давления водорода: для окисленного порошка теплопроводности теплоемкости теплопость менялась в пределах 0,8–1,6 Вт/м·*K* в диапазоне давлений 0,2–275 атмосфер. Для активированного порошка (после термической активации и двух циклов гидрирования) аналогично наблюдалось уменьшение теплопроводности порошка до значений 0,3–0,7 Вт/м·*K* в диапазоне давлений 0,3–250 атмосфер. В работе [6] похожая зависимость теплопроводности от давления водорода зависимость теплопроводности от давления 0,3–250 атмосфер. В работе [6] похожая зависимость теплопроводности от давления водорода зависимость теплопроводности от давления водорода зависимость теплопроводности от давлений 0,3–0,7 Вт/м·*K* в диапазоне давлений 0,3–250 атмосфер. В работе [6] похожая зависимость теплопроводности от давления водорода наблюдается и для порошка LaNi_{4,7}Al_{0,3}.



Рис. 1. Зависимость теплопроводности образцов от давления в первом и втором цикле гидрирования

Для выяснения вопроса о роли водорода в наблюдавшихся особенностях полученных зависимостей были произведены измерения теплопроводности исследуемых образцов в среде инертных газов. На рис. 2 приведены зависимости от давления теплопроводности образцов в среде гелия и аргона как ни разу не подвергавшихся гидрированию, так и прошедших один или два цикла гидрирования.



Рис. 2. Зависимость теплопроводности образцов от давления в среде гелия и аргона до первого гидрирования и после одного или двух циклов гидрирования-дегидрирования

Видно, что полученные зависимости похожи на результаты в водороде. Из основных особенностей следует отметить следующее:

• Теплопроводность в среде инертных газов сильно зависит от давления.

• После двух циклов гидрирования теплопроводность в вакууме и в среде инертных газов падает в несколько раз.

• Кривые зависимости теплопроводности в среде аргона после 1 и 2-ого цикла гидрирования-дегидрирования отличаются слабо.

Из зависимостей, приведенных на рис. 1 и 2, следует, что свойства образцов изменяются в самом первом цикле гидрирования. После первого цикла падает теплопроводность, как в вакууме, так и в других газах. Этот эффект можно объяснить тем, что при первом гидрировании происходит растрескивание частичек порошка. Известно, что при гидрировании объем рабочего вещества увеличивается. Внутренние напряжения, возникающие при расширении, могут приводить к растрескиванию порошинок на более мелкие.

На рис. 3, а приведены графики зависимости теплопроводности образцов (уже прошедших гидрирование) от давления различных газов: водород (второй цикл), гелий и аргон. Также на рис. 3, б приведены зависимости теплопроводностей самих используемых газов в интервале давлений 1–100 атмосфер.



Рис. 3. Зависимость теплопроводности образцов от давления в среде различных газов (а). Зависимость теплопроводности рассматриваемых газов от давления (б)

Видно, что теплопроводность самих газов в интервале давлений 1–100 атмосфер меняется слабо, в то время как теплопроводность образцов растет с увеличением давления газа. Такая зависимость возникает, если средняя толщина газовых зазоров в порошке сравнима с длиной свободного пробега молекул газа. Общей для всех газов причиной роста теплопроводности с повышением давления является увеличение тепловой проводимости газовых зазоров между частичками порошка. Но при насыщении водородом увеличение теплопроводности порошка сплава (Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn возможно также связано с увеличением теплопроводности кристаллической фазы при образовании гидрида или вследствие улучшения контакта между частицами порошка, расширившимися в результате гидрирования. Ответ на вопрос, какой именно механизм приводит возрастанию теплопроводности в среде водорода, дает приведенная теоретическая модель теплопроводности порошковых материалов.

Теоретическая модель теплопроводности порошковых материалов

Чтобы составить наиболее простую теоретическую модель, описывающую полученные экспериментальные данные, рассмотрим некоторую усредненную ячейку порошкового материала (в дальнейшем «элементарная ячейка»). Она представляет собой одну частицу и одну зону контакта (два раза по пол частицы и один контакт). В ней можно выделить четыре тепловых сопротивления:

- 1. Внутреннее тепловое сопротивление частицы порока (твердая фаза) R_S.
- 2. Контактное тепловое сопротивление частиц по твердой фазе R_C.
- 3. Тепловое сопротивление газового зазора R_G .
- 4. Тепловое сопротивление границы кристалл газ (2 перехода) *R*_B.

Сделаем предположение, что температура на поверхности частицы порошка в зоне контакта постоянна по сечению; то есть воспользуемся изотермическим разбиением элементарной ячейки, как это более подробно описано в литературе [4]. Данное упрощение можно сделать, так как тепловой поток относительно свободно распространяется внутри частиц порошка и встречает основное сопротивление в зонах контакта. Действительно, теплопроводность порошка в вакууме в разы меньше чем в среде водорода или гелия, а значит, тепловое сопротивление зон контактов между частицами превышает внутренне тепловое сопротивление частиц и вносит определяющий вклад в теплопроводность порошковых образцов. Тогда можно считать, что тепловые сопротивления соединены так, как показано на рис. 4.



Рис. 4. Вид элементарной тепловой ячейки и схематичное расположение тепловых сопротивлений: серым цветом обозначено вещество; стрелками – направление теплового потока

Тогда итоговая формула для теплового сопротивления элементарной ячейки имеет вид:

$$R_{\rm TOT} = R_S + \frac{1}{\frac{1}{R_C} + \frac{1}{R_B + R_G}}.$$
 (1)

В вакууме же останется только два слагаемых:

$$R_{\rm TOT} = R_S + R_C. \tag{2}$$

Определим следующие величины:

L – высота элементарной ячейки, равная *d* – среднему диаметру частиц;

S – площадь поперечного сечения элементарной ячейки;

 l_G – средняя ширина газового зазора, $k_L = l_G/L$ – удельная ширина газового зазора;

 λ_{S} – теплопроводность кристаллов порошка, λ_{G} – теплопроводность газа наполнителя;

 λ_{EFF} – эффективная теплопроводность образца;

P – давление газа наполнителя, *P*₀ – атмосферное давление;

В – константа температурного скачка кристалл-газ;

 $k_C = R_C / R_S$ – коэффициент контактного сопротивления.

Тепловое сопротивление элементарной ячейки связано с ее эффективной теплопроводностью формулой

$$R_{\rm TOT} = \frac{L}{\lambda_{\rm EFF}S}.$$
(3)

Тепловое сопротивление кристаллической фазы (внутреннее сопротивление) определяется аналогичной формулой

$$R_S = \frac{L}{\lambda_S S}.$$
(4)

Величина контактного сопротивления в k_C раз превышает внутреннее

$$R_C = k_C R_S = k_C \frac{L}{\lambda_S S}.$$
(5)

Тепловое сопротивление газа в зазоре равно

$$R_G = \frac{l_G}{\lambda_G S} = \frac{k_L L}{\lambda_G S}.$$
(6)

На границе раздела твердое тело-газ всегда присутствует температурный скачок, и при малых величинах газовых зазоров данный скачок температуры

существенно влияет на теплопроводность пористых материалов по газовой фазе. Величина теплового скачка определяется по формуле [4]:

$$\Delta T = q \frac{1/2B}{\lambda_G} \frac{P_0}{P} \quad , \quad \text{где} \quad B = \frac{2-a}{a} \frac{2\gamma}{\gamma+1} \frac{\Lambda_0}{\Pr}, \tag{7}$$

где q – плотность теплового потока; a – коэффициент аккомодации (от 0,3 для водорода до 0,9 для аргона), $\gamma = c_P/c_V$; Λ_0 – длина свободного пробега молекул газа при атмосферном давлении; Pr – критерий Прандтля (0,6–1,0 для газов).

Тогда тепловое сопротивление двойного перехода кристалл-газ-кристалл равно

$$R_B = \frac{2\Delta T}{Q} = 2\frac{q\frac{1/2B}{\lambda_G}\frac{P_0}{P}}{qS} = \frac{B}{\lambda_G S}\frac{P_0}{P},$$
(8)

где Q – величина теплового потока, проходящего через элементарную ячейку.

Далее, подставив величины сопротивлений из (4–8) в формулу (1), можно получить выражение для полного теплового сопротивления элементарной ячейки, а затем по формуле (3) выразить величину эффективной теплопроводности элементарной ячейки, а значит и всего образца (для удобства высота элементарной ячейки *L* заменена на диаметр частиц *d*):

$$\lambda_{\rm EFF} = \frac{\lambda_S}{1 + \frac{1}{\frac{1}{k_C} + \frac{\lambda_G}{\lambda_S} \frac{1}{\frac{B}{d} \frac{P_0}{P} + k_L}}}.$$
(9)

Выражение (9) позволяет находить теплопроводность образцов при известных четырех параметрах (λ_S , k_C , k_L , d). Но для решения обратной задачи поиска параметров по экспериментальным данным формула (9) подходит плохо, т. к. математически она преобразуется к виду

$$\lambda_{\rm EFF}(P) = \lambda_0 + (\lambda_{\rm MAX} - \lambda_0) \frac{P_{\rm l/2}}{P + P_{\rm l/2}},\tag{10}$$

где λ_0 – экспериментальное значение теплопроводности образца в вакууме; λ_{MAX} – максимальное значение теплопроводности в среде данного газа при $P \to \infty$; величина $P_{1/2}$ – *x*-координата пересечения касательной в нуле и уровня λ_{MAX} . Выражения для параметров (λ_0 , λ_{MAX} , $P_{1/2}$) приведены в (11– 13). Графически зависимость (10) представлена на рис. 5.

$$\lambda_0 = \lambda_{\rm EFF} \left(P = 0 \right) = \frac{\lambda_S}{1 + k_C}; \tag{11}$$

$$\lambda_{\text{MAX}} = \lambda_{\text{EFF}} \left(P \to \infty \right) = \lambda_S - \left(\lambda_S - \lambda_0 \right) \frac{\lambda_{1/2}}{\lambda_G - \lambda_{1/2}}, \quad \text{где} \quad \lambda_{1/2} = \frac{\lambda_S^2 k_L}{\lambda_S - \lambda_0}; \quad (12)$$

$$P_{1/2} = P_0 \frac{B}{d} \left(\frac{1+k_C}{k_C} \right) \frac{\lambda_S}{\lambda_G} \frac{\lambda_G - 2\lambda_{1/2}}{\lambda_G - \lambda_{1/2}}.$$
 (13)



Рис. 5. Пример зависимости теплопроводности образца от давления газа наполнителя, построенной по формуле (10)

Рис. 6. Максимальные значения теплопроводности образцов в среде различных газов в зависимости от собственной теплопроводности газов наполнителей при *T* = 20 °C и *P* = 100 атм

Как видно в выражении (10) присутствуют только три независимых параметра, в отличие от изначальной формулы (9), где их 4. Более того, величина теплопроводности порошка в вакууме λ_0 является непосредственно измеряемой, то есть независимых параметров в (10) остается только два: λ_{MAX} и $P_{1/2}$. Найти их можно, аппроксимировав какую-либо экспериментальную зависимость на рис. 3, а. Но после этого однозначно определить значения изначальных четырех параметров (λ_S , k_C , k_L , d) все равно не получится. Значит, поиск неизвестных параметров порошка в выражении (9) следует осуществлять путем минимизации невязки теоретических кривых с экспериментальными данными не по отдельным зависимостям для различных газов, а выполнять поиск единого набора параметров по всем газам сразу.

Приближенно это можно сделать, допустив следующее предположение. Так как с ростом давления газа теплопроводность порошка по формуле (10) стремится к значению λ_{MAX} , то предположим, что это значение достигается уже при доступных давлениях (100 атм.). То есть, приравняем значения λ_{MAX} максимальным измеренным значениям теплопроводности образцов в соответствующих газах. Для водорода данное предположение можно оправдать тем, что у пары образцов № 3 рост теплопроводности при увеличении давления водорода с 90 до 130 атм. составил всего 5 %, а в среде аргона теплопроводность образцов после 20 атм. растет уже за счет роста собственной теплопроводности аргона с давлением.

Тогда, построим на рис. 6 экспериментальную зависимость максимальных значений теплопроводности образцов от собственной теплопроводности соответствующих газов наполнителей при 100 атм. (данные взяты как на рис. 3, а: для второй серии насыщения в водороде; в гелии и в аргоне для образца, уже подвергавшегося гидрированию).

В соответствии с формулой (12), зависимость на рис. 6 должна быть равномерной и стремящейся к максимуму (теплопроводность кристаллической фазы λ_S) по мере роста теплопроводности газа. На графике 6 мало точек, так как для исследований были доступны только три различных газа. Но все же можно увидеть, что точка, соответствующая водороду выбивается из общей последовательности. То есть возрастание теплопроводности порошка сплава (Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn в среде водорода, по всей видимости, связано не только с увеличением теплопроводности по газовой фазе. С помощью зависимости (12) можно аппроксимировать экспериментальные значения, соответствующие вакууму, аргону и гелию. Что даст значения параметров $\lambda_S = 2,5$ BT/м·K, $k_C = 11,5, k_L = 0,036, d = 3$ мм.

Более точно можно провести аппроксимацию экспериментальных кривых с помощью зависимости (9) одним набором параметров для всех газов сразу. Если считать теплопроводность кристаллической фазы λ_S постоянной и независящей от поглощения водорода, то наилучшее совпадение достигается при значениях параметров $\lambda_S = 12$ Вт/м $\cdot K$, $k_C = 58$, $k_L = 0,078$, d = 2,3 мм. Соответствующие теоретические кривые представлены на рис. 7, а. Среднее от-клонение составляет 5 %.



Рис. 7. Экспериментальные и теоретические зависимости теплопроводность порошка сплава $(Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}$ CrMn от давления в среде различных газов: а – водород не влияет на кристаллическую теплопроводность (λ_S); б – λ_S растет при поглощении водорода

Видно, что физическая модель дает слишком близко расположенные теоретические зависимости теплопроводности в среде водорода и гелия. Помочь «разойтись» друг от друга этим кривым может только предположение, что по мере поглощения порошком водорода растет теплопроводность кристаллической фазы λ_S и/или падает значение контактного теплового сопротивления (уменьшается k_S). Разделить эти два процесса в рамках приведенной физической модели не удается. На рис. 7,6 приведены теоретические зависимости теплопроводности порошка сплава (Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn в среде различных газов по формуле (10), но уже с предположением, что по мере насыщения водородом теплопроводность кристаллической фазы линейно возрастает, как функция концентрации водорода, на 70 %, а контактное тепловое сопротивление соответственно падает в 10 раз. Параметры аппроксимации равны: $\lambda_S = 2,4$ Вт/м·K, $k_C = 11$, $k_L = 0,035$, d = 3,2 мм.

На рис. 7, б наблюдается гораздо лучшее, чем на рис. 7, а, соответствие теоретических кривых экспериментальным (среднее отклонение составляет 2 %), подтверждает предположение о сложном механизме влияния водорода на теплопроводность порошка исследуемого сплава.

Улучшить качество построения теоретической модели могли бы дополнительные эксперименты в среде других газов (неон), при различных степенях запрессовки и эксперименты с цельными (непористыми) образцами.

По найденным параметрам аппроксимации можно утверждать следующее:

1. Теплопроводность сплава λ_S примерно равна 2,5 Вт/м·*K* и может возрастать по мере гидрирования до 5 Вт/м·*K*.

2. Контактное тепловое сопротивление зазора между частицами k_C примерно в 10 раз больше внутреннего теплового сопротивления частичек, но может падать по мере насыщения водородом в разы.

3. Относительная ширина газовых зазоров k_L лежит в пределах 3–4 %, что совершенно естественно при пористости 10 %.

4. Средний размер частиц порошка *d* лежит в пределах 10–20 мкм до гидрирования, а после гидрирования уменьшается примерно до 3 мкм, что подтверждает гипотезу о растрескивании частиц порошка при первом гидрировании.

Выводы

Получены значения теплопроводности прессованного порошка сплава (Ti_{0.9}Zr_{0.1})_{1,1}CrMn до и после насыщения водородом.

Установлено, что после самого первого гидрирования порошок исследуемого сплава меняет свою структуру и тепловые свойства из-за растрескивания частиц порошка. Также выяснилось, что газ, заполняющий поры в порошке, сильно влияет на теплопроводность исследуемых образцов. Построена теоретическая модель, позволяющая объяснить полученные экспериментальные данные. Установлено, что теплопроводность исследуемого порошка возрастает в среде водорода с повышением его давления в основном за счет улучшения теплообмена по газовой фазе между частицами порошка. Около 25 % роста теплопроводности порошка при гидрировании связано с изменением кристаллической теплопроводности сплава (Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn вследствие поглощения 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.

5. Scott Flueckiger. In situ characterization of metal hydride thermal transport properties // International journal of hydrogen energy. 2010. Vol. 35. P. 614–621.

6. Hahne D, Kallweit J. Thermal conductivity of metal hydride materials for storage of hydrogen: experimental investigation // Int. J. Hydrogen Energy. 1998. Vol. 23, N 2. P. 107–14.

ЯВЛЕНИЕ ВОДОРОДОУПРУГОСТИ ДЛЯ ПАЛЛАДИЕВОЙ ПЛАСТИНКИ И ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОГО PdH_x СПЛАВА

Е. Н. Любименко, М. В. Гольцова, Ж. Л. Глухова

Донецкий национальный технический университет, Украина, г. Донецк Lyubimenko@inbox.ru

Исследовано формоизменение Pd-пластины при ее одностороннем насыщении водородом в широком интервале температур и давлений. Обсуждены физические причины индуцированного водородом обратимого формоизменения Pd-пластины.

The investigation of shape change of hydrogen-charged palladium plate was fulfilled in a wide temperature and pressures range. Physical reasons of hydrogen-induced reversible form changing of Pd-plate are discussed.

Введение

Внутренние напряжения, возникающие в палладии при насыщении его водородом, могут быть двух типов: водородо-фазовые (обусловлены разностью удельных объемов превращающихся гидридных фаз), либо водородо-концентрационные (ВК) напряжения [1]. Последние возникают при наличии любых градиентов водорода в металле вследствие расширения кристаллической решетки металлов внедренным атомом водорода [2]. В целом в системах Ме-Н имеет место явление водородоупругости, названное по аналогии с явлением термоупругости, если градиентные ВК-напряжения не превышают предела пропорциональности металла [3].

В зависимости от условий, явление водородоупругости может проявляться в форме различных механических или диффузионных (градиентных) эффектов, систематизация и классификация которых впервые дана [1].

Водородные напряжения в сплавах MeH_x, вызывают коробление изделий, изменение микроструктуры (сдвиг зерен) [4], упрочнение, изменение тонкой структуры и физических свойств (водородофазовый наклеп), возврат и рекристаллизацию металла [1]. Таким образом, очевидно, что расширение знания о водородных напряжениях и закономерностях их экспериментальных проявлений является важной задачей материаловедения.

В настоящей работе была поставлена задача изучить формоизменение палладиевой пластинки под воздействием водородных концентрационных напряжений в пределах α-области системы Pd-H при температурах 110–350 °C и при давлениях водорода до 0,3 МПа.

Экспериментальная установка и методика исследования

Для решения поставленной научной задачи потребовалось создать новую водородо-вакуумную установку (ВВУ), которая бы позволяла выполнить исследования до 360 °С и в интервале рабочих давлений от 0,01 до 2,5 МПа. Такая установка получила название BBУ-4.

BBУ-4 состоит из рабочей камеры (рис. 1), и обслуживающих ее четырех вспомогательных блоков:

1) Вакуумный блок, состоящий из форвакуумного насоса и термопарного вакуумметра ВТ-2А-П;

2) Блок нагрева образца и автоматического регулирования температуры. Блок содержит электропечь, термопару, прибор высокоточного регулирования температуры «ТРЦ-02 плюс» с точностью ± 1 °C;

3) Блок для наблюдения «in situ» и измерения величины изгиба образца. Он включает окно рабочей камеры, катетометр (KM-8) и видеокамеру Samsung;

4) Блок хранения, диффузионной очистки и подачи водорода. Этот блок включает палладиевый фильтр очистки водорода, баллоны для хранения технического и диффузионно-очищенного водорода, систему редукторов и вентилей.



Рис. 1. Рабочая камера установки ВВУ-4 и блок для наблюдения: 1 – образец; 2 – держатель; 3 – свободный конец образца; 4 – окно; 5 – катетометр; 6 – видеокамера; 7 – электропечь; 8 – хромель-алюмелевая термопара; 9 – патрубок; 10 – холодильники

Рабочая камера установки выполнена из нержавеющей стали X18H10T. Металлический образец (1) в форме тонкой пластинки ($68 \times 5, 5 \times 0, 27$ мм), выполненной из палладия чистотой 99,98 % и предварительно с одной стороны электролитически покрытой медью (при наличии покрытия 0,75 мкм, медь при низких температурах нашего эксперимента не пропускает водород в палладий), закрепляется одним концом в держателе (2), таким образом, чтобы вверху была сторона образца с медным покрытием. Другой конец образца свободный (3). В рабочей камере есть кварцевое окно (4), через которое можно наблюдать поведение свободного конца пластинки при водородном воздействии с одновременным измерением величины изгиба катетометром (5) вплоть до ± 5 мм

с точностью $\pm 0,02$ мм. Через это же кварцевое окно к установке подсоединяется видеокамера Samsung (6) и поведение пластинки в экспериментальных условиях регистрируется путем видеозаписи, которая далее расшифровывается посекундно в программе Sony Vegas. При покадровом анализе точность по времени составляет 0,04 с, относительная точность измерения стрелы прогиба – $\pm 0,03$ мм.

После установки образца в рабочую камеру он подвергается низкотемпературному вакуумному отжигу путем медленных нагревов до температуры эксперимента со скоростью 3 °C/min и последующих охлаждений с электропечью (7), для снятия остаточных напряжений. Температура контролируется хромельалюмелевой термопарой (8). Газообразный водород подается и откачивается из рабочей камеры через патрубок (9), давление измеряется манометром.

Благодаря такой постановке эксперимента нам удалось зафиксировать и детально проанализировать все этапы формоизменения палладиевой пластинки при водородном воздействии в широком интервале температур (110–350 °C), что не удавалось сделать при непосредственном наблюдении за формоизменением в катетометр, вследствие быстроты протекающих процессов.

Результаты экспериментов и их обсуждение

В целом было выполнено 16 экспериментов при давлениях водорода от 0,03 до 0,3 МПа и при температурах от 110 до 350 °C.

В первой серии экспериментов изучали влияние давления водорода при постоянной температуре. Образец в рабочей камере нагревали в вакууме до температуры 220 °С, поддерживали постоянной и подавали водород до заданного давления в течение $\Delta \tau_{\rm H}$ (колонка 2 табл. 1). Одновременно регистрировали на видеопленку изменения положения стрелы прогиба образца во времени. По прошествии времени $\Delta \tau_{\rm max}$ изгиб пластинки достигал своего максимального значения ($y_{\rm max}$) и далее пластинка распрямлялась, достигая за время эксперимента некоторого стационарного состояния ($y_{\rm cr}$). После дополнительной выдержки в стационарном состоянии производили откачку водорода из рабочей камеры, регистрируя обратное формоизменение образца. Далее эксперимент повторяли при другом конечном давлении водорода, условия проведения и результаты экспериментов сведены в табл. 1.

Таблица 1

| N⁰ | <i>T</i> , °C | <i>Р</i> н ₂ , МПа | $\Delta \tau_{\scriptscriptstyle \rm H}$, c | $\Delta \tau_{max}$, c | y _{max} , мм | $\Delta \tau_{c\tau}$, c | <i>у</i> _{ст} , мм | $\frac{y_{\rm cr}}{y_{\rm max}} \cdot 100 \%$ |
|----|---------------|-------------------------------|--|-------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------------|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | 220 | 0,03 | 2,2 | 17,4 | 2,5 | 160 | 0,2 | 8,8 |
| 2 | 220 | 0,10 | 7,0 | 10,4 | 3,7 | 392 | 0,2 | 6,2 |
| 3 | 220 | 0,26 | 15,0 | 14,6 | 6,5 | 1500 | 0,1 | 1,3 |
| 4 | 220 | 0,30 | 5,6 | 10,1 | 7,9 | 840 | 0,0 | 0,0 |

Условия и результаты экспериментов по изучению влияния величины давления водорода на формоизменение Pd-пластинки

Чтобы наглядно проиллюстрировать временную зависимость поведения палладиевой пластинки в среде водорода при T = const. Проанализируем рис. 2, на котором приведена экспериментальная кривая изменения величины стрелы прогиба пластинки во времени при 220 °C и давлении подаваемого водорода 0,1 МПа. Важно, что непосредственно уже в процессе открытия вентиля на установке и нарастания давления водорода в течение времени напуска $\Delta \tau_{\rm H} = 7$ с (см. табл.1, № 2) образец претерпел существенный изгиб, который отмечена на рис. 2 стрелкой.



Рис. 2. Временная зависимость стрелы прогиба образца при одностороннем насыщении водородом при 220 °С при подаче водорода и изобарической выдержке при $P_{\rm H_2} = 0,1~{\rm MHa}$

В последующем при постоянном давлении водорода $P_{\rm H2}$, равном 0,1 МПа, образец продолжал интенсивно изгибаться и стрела прогиба достигла своего максимума $y_{\rm max} = 3,7$ мм через промежуток времени $\Delta \tau_{\rm max} = 10,4$ с от начала подачи водорода. Затем, после некоторого периода (~9 с), когда изгиб образца лишь чуть уменьшился, образец стал медленно закономерно распрямляться, что свидетельствовало о постепенном уменьшении напряжений в образце в результате выравнивания градиента концентрации водорода по сечению образца. Через 392 с от начала эксперимента было достигнуто стационарное состояние ($y_{\rm ct} = 0,2$ мм), которое в последующем в течение 820 с до завершения эксперимента оставалось неизменным. Подчеркнем, что $y_{\rm ct}$ составляет примерно 6 % (см. табл. 1) от величины максимального изгиба $y_{\rm max} = 3,7$ мм. Качественно аналогичные временные зависимости y = f(t) были получены и при других давлениях водорода (см. табл. 1, эксперименты 1и 3,4). В целом наблюдалась четкая однотипная картина. При этом при постоянной температуре характер и величины изгиба пластинки зависели от конечного давления водорода.

Обсудим далее эти экспериментальные результаты. Известно [2], что водород, растворенный в палладии, существенно расширяет его кристаллическую решетку. При одностороннем насыщении водородом Pd-пластинки возникают градиент концентрации водорода и градиент расширения кристалли-

ческой решетки. Соответственно, в металле генерируются концентрационные (градиентные) водородные напряжения, вызывающие изгиб консольно закрепленной пластинки. Максимальный изгиб пластинки, как можно полагать, соответствует максимальному уровню возникших внутренних градиентных напряжений. Это хорошо иллюстрирует столбец 6 табл. 1: чем больше конечное давление подаваемого водорода, тем выше максимальный изгиб пластинки. С течением времени водород все более равномерно распределяется по сечению образца, градиент расширения кристаллической решетки уменьшается. соответственно уменьшаются внутренние водородоконцентрационные градиентные напряжения, и образец возвращается к первоначальной форме. Сказанное наглядно иллюстрируется рис. 3, а, где представлены зависимости максимального изгиба пластинки (кривая 1), и остаточного формоизменения (кри-вая 2), во всем интервале исследованных давлений водорода при T = 220 °C. Интересно, что с ростом подаваемого давления водорода максимальное формоизменение возрастает практически по линейному закону. Обратим внимание на кривую 2 (рис. 3, а), иллюстрирующую степень полноты возвращения образца в исходное состояние в зависимости от P_{H2}.

Видим, что в первых экспериментах, где давление водорода в рабочей камере составляло (0,03–0,26 МПа) пластинка не полностью возвращалась в свое исходное состояние за экспериментальное время выдержки. Удивительным является то, что с ростом давления водорода, несмотря на рост $y_{\rm max}$ обратимость изгиба пластинки увеличивалась, и при $P_{\rm H2} = 0,3$ МПа и $y_{\rm max} = 7,9$ мм изгиб пластинки оказался полностью обратимым.



Рис. 3. Изменения максимального $y_{max}(1)$ и стационарного $y_{cr}(2)$ формоизменения Рd-пластины в зависимости: а – от насыщающего давления водорода при T = 220 °C; б – от температуры при $P_{H_2} = 0,03$ МПа

Обращаем внимание, что мы были вправе ожидать, что на определенном этапе нагружения водородом градиентные напряжения достигнут уровня, превышающего предел упругости чистого палладия, и изгиб пластинки станет необратимым. Поэтому представляло интерес провести дополнительный эксперимент, аналогичный выше описанным, но при чисто механическом нагружении пластинки. Такой эксперимент, при 20 °C показал, что необратимая деформация наступала после достижения величины стрелы прогиба 2,93 мм. Однако, нагружение Pd образца водородом, описанное выше, дало принципиально иные результаты. Повторим, что с ростом давления водорода y_{cT} закономерно уменьшалось и при $P_{H_2} = 0,3$ МПа оказалось равным нулю (см. табл. 1, колонку 8, и рис. 3,а кривая 2). Иначе говоря, при 220 °C и $P_{H_2} = 0,3$ МПа весьма большой изгиб образца (7,86 мм), в 2,5 раза превышающий максимальный обратимый изгиб при механическом нагружении, оказался полностью обратимым. Это является чрезвычайно важным и интересным экспериментальным результатом. Он демонстрирует принципиальное различие природы эффектов изгиба образца при его нагружении водородом, и при чисто механическом нагружении при приложении внешнего усилия.

Итак, описанные выше экспериментальные результаты однозначно указывают на то, что физическая природа индуцированного водородом формоизменения (коробления) металла принципиально отлична от физической природы чисто упругого формоизменения, вызываемого внешней нагрузкой и (или) внутренними напряжениями, например, термоупругой природы. Иными словами, явление изгиба палладиевой пластинки при ее одностороннем насыщении водородом нельзя рассматривать как чисто механическое явление, вызываемое только работой возникающих внутренних водородных концентрационных напряжений.

Сформулированный таким образом результат настоящей работы должен быть в будущем всесторонне изучен теоретически и экспериментально. Сейчас можно лишь высказать следующее предположение: физическая природа изучаемого нами явления состоит в том, что в процессе насыщения водородом в металле формируется и «работает» на изгиб временный когерентный упруго напряженный градиентный однофазный сплав α -PdH_x, где x – это переменная величина по глубине h проникновения водорода. Соответственно, dHx/dh – модуль градиента концентрации водорода является важнейшей характеристикой градиентного сплава α -PdH_x, формирующегося и перманентно изменяющегося в процессе насыщения водородом.

Совершенно очевидно, что развитие во времени и формирование такого градиентного материала и вызываемое формоизменение палладиевой пластинки должны однозначно определяться закономерностями проникновения водорода в металл в данных экспериментальных условиях. В связи с этим далее были проведены эксперименты по изучению поведения палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом в широком интервале температур (110–350 °C) в условиях, когда конечное давление водорода постоянно ($P_{H_2} = 0,03$ МПа). Результаты этих экспериментов обобщены на рис. 3, б. Как видно из этого рисунка, с ростом температуры вначале максимальный изгиб пластинки y_{max} закономерно увеличивается, от 1,9 при 110 °C, достигая максимума 2,5 мм при 240 °C. При дальнейшем повышении температуры от 240 до 350 °C y_{max} закономерно уменьшается вплоть до 1,8 мм. Иначе ведет себя остаточная стационарная деформация образца: при 110 °C она оказывается весьма большой и достигает ~ 30 % от y_{max} при этой температуре. С ростом температуры до 150 °C y_{cr} весьма интенсивно уменьшается. Затем в интервале температур (150–240 °C) y_{cr} флюктуирует, от $y_{cr} = 8,9$ до $y_{cr} = 9,3$ %, что является следствием сопутствующих экспериментальных факторов. С дальнейшим ростом температуры выше 260 °C стационарное остаточное формоизменение вполне закономерно уменьшается, становясь равным нулю при температурах 320 и 350 °C. Таким образом, при высоких температурах явление индуцированного водородом изгиба пластинки становится полностью обратимым даже при столь малом давлении водорода (0,03 МПа, сравните с результатами экспериментов при 220 °C).

Описанные выше результаты находятся в качественном согласии с выводами теоретической работы [3], где в рамках водородоупругой модели осуществлены расчеты тормозящего влияния восходящей диффузии водорода на диффузионный фиковский поток водорода в палладии. Эти выводы показывают, что при низких температурах (110-150 °C) диффузионный поток водорода исключительно сильно, в десятки раз, ослабляется. Очевидно, что именно это является причиной того, что за время нашего эксперимента при 110 и 130 °С концентрация водорода по толщине пластинки не выровнялась и наблюдалась очень большая остаточная деформация пластинки. С ростом температуры коэффициент диффузии сильно возрастает и противодействующее влияние восходящей диффузии относительно ослабляется. Соответственно, мы наблюдаем при 320 и 350 °C полную обратимость изучаемого явления за время эксперимента. Таким образом, обобщая, можно сказать, что экспериментальные результаты, представленные на рис. 4, свидетельствуют, что с ростом температуры сильно изменяется ход формирования и свойства временного когерентного упруго напряженного градиентного материала при насыщении Рd водородом.

Заключение

Экспериментально установлено, что максимальные обратимые изгибы Pd-пластины, при ее одностороннем насыщении водородом могут достигать величин в 2,5 раза больших, чем упругие обратимые изгибы Pd-пластины под воздействием чисто механического нагружения. Это свидетельствует о фундаментальном отличии физической природы явлений изгибов пластины при ее нагружении водородом и при чисто механическом нагружении.

Особенности индуцированного водородом изгиба палладиевой пластины обусловлены тем, что в процессе насыщения водородом в пластине формиру-

ется градиентный сплав α-PdH_x и возникает поле водородных концентрационных напряжений.

Список литературы

1. Goltsov V. A. Fundamentals of hydrogen treatment of materials / Goltsov V. A. // Progress in Hydrogen Treatment of Materials / editor V. A. Goltsov. Donetsk-Coral Gables: Kassiopeya Ltd. 2001. Vol. 543. P. 3–36.

2. Пайсл Г. Деформации решетки металла, связанные с водородом / Пайсл Г. // Водород в металлах / Г. Алефельд, И. Фелькль; пер с англ. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 69–93.

3. Гольцов В. А., Редько А. Л., Глухова Ж. Л. Термодинамические основы явления водородоупругости // Физика металлов и металловедение. 2003. Т. 95, № 1. С. 21–26.

4. Гольцова М. В., Жиров Г. И. Сдвиг зерен в палладии и сплавах PdH_x при водородных ударах //ФММ. 2002. Т. 94, № 3. С. 1–6.

О РЕЗУЛЬТАТАХ РАЗРАБОТКИ ЗАЩИТНЫХ ВАКУУМНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ, СНИЖАЮЩИХ ПОГЛОЩЕНИЕ ВОДОРОДА ЦИРКОНИЕВЫМИ ИЗДЕЛИЯМИ

Б. В. Бушмин, Э. М. Глаговский¹, Е. А. Денисов², Ю. В. Дубровский, С. В. Иванова¹, А. Я. Колпаков³, Л. В. Селезнева^а, И. А. Хазов^а

НПЦ «ИНТЕКО» ФГУП «Красная Звезда», г. Москва ¹Институт промышленных ядерных технологий, НИЯУ «МИФИ», г. Москва ²Санкт-Петербургский Государственный Университет (Физический факультет) ³Белгородский Государственный Университет ^ainfo@redstaratom.ru

Введение

Циркониевые изделия, работающие в составе активных зон легководных реакторов (типа ВВЭР и РБМК), находятся в контакте с водяным теплоносителем. При этом, как известно, цирконий и его сплавы активно поглощают водород при работе в водородосодержащих средах, что является серьезной проблемой, которая ограничивает эксплуатационный ресурс этих изделий.

Работы [1–9] показывают, что проникновение водорода в металл сильно зависит от процессов протекающих на поверхности циркониевых изделий, контактирующих с рабочей средой (теплоносителем). Одним из возможных наиболее экономически и технически целесообразных методов защиты циркониевых изделий является метод формирования на поверхности вакуумных ионно-плазменных защитных покрытий.

Для определения наиболее оптимальных материалов и составов защитных покрытий использовался многопараметрический матричный метод планирования и проведения испытаний и исследований [10]. 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. Матричный метод позволил нам существенно сузить круг химических элементов для разработки и формирования покрытий до: Al, Cr, Cu, C, Fe, Si, Ni, O.

Литературные [11, 12] и собственные [10, 13, 14] экспериментальные данные свидетельствуют, что в качестве основных материалов покрытий целесообразно

исследовать Cr и Al, а такие элементы, как Fe, Cu, Ni, Si, следует применять в качестве легирующих добавок. Но, учитывая то, что при температуре выше 100 °C коррозионная стойкость чистого Al в воде мала, за базовый основной элемент покрытий был выбран Cr. Поскольку существуют два основных промышленных сплава Cr: BX-2K и ЭРХ (сплав высокой очистки), то вначале были проведены сравнительные исследования защитных свойств покрытий из данных сплавов на проволочных образцах и пластинах. Далее рассмотрены результаты исследования композитных покрытий CrAl с различным содержанием алюминия.

1. Выбор образцов с покрытиями и описание методик испытаний и исследований

1.1. Выбор образцов

Для проведения испытаний и исследований были разработаны и изготовлены два типа образцов из циркониевого сплава Э110 (рис. 1–2). Так образцы-свидетели представляют собой циркониевые пластинки размером $20 \times 10 \times 2$ мм. На образцах-свидетелях проводятся исследования физикохимических и механических свойств, а также коррозионной стойкости. Для исследования защитных покрытий на уровень и кинетику наводороживания, а также коррозионной стойкости, были взяты циркониевые проволочки диаметром 1,65 мм и длиной 80 мм.

Вакуумные ионно-плазменные покрытия формировались электродуговым способом в постоянном режиме на модифицированной установке «Булат-6» (рис. 3) в НПЦ «ИНТЕКО». Толщина покрытия составила приблизительно $2,0 \pm 0,5$ мкм.



Рис. 1. Образец-свидетель: циркониевая пластинка



Рис. 2. Лабораторный образец: циркониевая проволока



Рис. 3. Модифицированная установка «Булат-6». Оборудование, которое применялось, представляет собой серийную промышленную установку, оснащенную доработанными источниками питания с более высокой стабильностью параметров, механизмами подавления паразитных микродуг и доработанными блоками управления

1.2. Методика автоклавных испытаний

Коррозионную стойкость лабораторных образцов из циркониевого сплава Э110 с различными покрытиями исследовали путем сравнительных ускоренных автоклавных испытаний в пароводяной среде при форсированных параметрах по методике рекомендованной ISO (табл. 1). Следует отметить, что концентрация кислорода в пароводяной среде при автоклавных испытаниях фактически превышает номинальные значения, предписанные методикой ISO и ВХР для ВВЭР, в 10000 раз и более.

Таблица 1

| Наименование параметра | Форсированные параметры автоклава | Параметры по методике ISO | Параметры номинального режима ВВЭР |
|---------------------------------|---|---------------------------------|--|
| Среда | H ₂ O | H ₂ O | H ₂ O |
| PH | 6,5–8,0 | 6,5-8,0 | 7 |
| Концентрация кислорода, мг/кг | 50-70 | 0,005 | 0,005 |
| Время одного цикла испытаний, ч | 72 | 72 | - |
| Количество циклов | от 1 до 4 (72–288 ч) | 1 | - |
| Рабочая температура, °С | 400 | 400 | 350 |
| Давление в автоклаве, атм. | 200 | 200 | 170 |

Параметры водно-химических режимов

Для различных видов исследований (табл. 2) автоклавные испытания проволок проводили в один (72 ч), два (144 ч) и четыре цикла (288 ч), а пластинок – в два цикла (144 ч). После проведения автоклавных испытаний образцы извлекались, осматривались, взвешивались и направлялись на дальнейшие исследования.

Перед помещением в автоклав и после извлечения образцы промывались проточной водой и просушивались на воздухе.

Таблица 2

Виды исследований и число циклов автоклавных испытаний

| Виды исследований | Количество циклов |
|---|-------------------|
| Коррозионная стойкость | 1, 2, 4 |
| Физико-химические и механические свойства | 2 |
| Определение уровня и кинетики наводороживания | 1, 2, 4 |

Для испытаний в НПЦ «ИНТЕКО» были использованы автоклавы, конструкция которых приведена на рис. 4. Автоклав состоит из герметичного сосуда 1 из химически жаростойкого сплава, снабженного электронагревателем 2 и герметичной крышкой 3. Внутри сосуда смонтирован датчик давления 4 и термопара 5. Управление нагревателем автоклава осуществляется контроллером 6, сигналы на который подаются с компьютера 7. Обратная связь обеспечивается контроллером по сигналам датчиков температуры и давления. Система обеспечивает, после выхода на рабочие параметры, поддержание температуры и давления в пределах 10 % отклонения от заданных.



Рис. 4. Конструкция автоклава

1.3. Методика определения уровня наводороживания в покрытиях

Основным методом определения уровня наводораживания образцов, применяемым в СПбГУ, является метод термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС). Его суть заключается в том, что образец, насыщенный водородом, путем прямого пропускания тока через него линейно нагревается со скоростью 0,2 °C/с до 1000 °C в откачиваемой вакуумной камере и выдерживается 220 мин, в течение которых газовыделение водорода из образца спадает до пренебрежимо малого уровня. При постоянной скорости откачки парциальное давление водорода пропорционально десорбционному потоку, который регистрируется масс-спектрометром. Последующая математическая обработка полученных термодесорбционных (ТД) спектров позволяет с высокой степенью достоверности определить механизмы процессов, сопровождающих транспорт водорода при термодегазации, и уровень наводороживания.

1.4. Методика исследования качества и свойств покрытий

Для контроля качества и изучения свойств покрытий в НПЦ «ИНТЕКО» и БелГУ проводились следующие исследования:

а) визуальный анализ образцов и приповерхностных зон шлифов, изготовленных из образцов, на металлографическом микроскопе;

б) рентгеноспектральный микроанализ для идентификации элементов, содержащихся в образце с покрытием и определения их концентрации;

в) определение толщины покрытий;

г) измерение микротвердости и определение распределения микротвердости по поверхности покрытий.

2. Результаты исследования защитных покрытий на циркониевой подложке и их обсуждение

2.1. Покрытия из сплава хрома

В работе проведено сравнение защитных свойств покрытий из двух основных промышленных сплавов хрома: ВХ-2К и ЭРХ. Покрытия наносились на циркониевые образцы: проволочки и пластины.

Ниже приводятся результаты по исследованиям коррозионной стойкости (табл. 3, 4) и определению уровня наводороживания (табл. 3) циркониевых образцов без покрытия с двумя видами поверхности и с покрытиями из сплава хрома.

Полученные результаты свидетельствуют о некотором превосходстве защитного покрытия из сплава хрома ЭРХ перед покрытием из сплава хрома ВХ-2К. Одновременно следует отметить, что в сплаве хрома ЭРХ примеси присутствуют в меньших концентрациях в сравнении со сплавом хрома ВХ-2К. Так в сплаве хрома ЭРХ кислород присутствует в концентрации 0,005 масс. %
против 0,02 масс. % для сплава хрома ВХ-2К, а водород практически отсутствует в сплаве хрома ЭРХ против 0,0017 масс. % для сплава хрома ВХ-2К.

Учитывая все вышеизложенное, дальнейшие разработки защитных покрытий и их исследования целесообразно проводить на базе сплава хрома ЭРХ.

Таблица 3

| № п/п | № ПКО | Вид исследуемой поверхности | Площадь образца, см ² | Удельная масса покрытия, мг/см ² | Коррозионный привес, мг/дм ² | Концентрация водорода, ppm | Автоклав |
|----------|----------|--------------------------------|--|---|---|----------------------------------|----------|
| 1 | 712 | ЭРХ (ТК № 245/09Б) | 3,75 | 0,85 | - | 30 | |
| 2 | 721 | ЭРХ (ТК № 246/09Б) | 3,75 | 0,83 | _ | 24 | Ч |
| 3 | 990 | ВХ-2К (ТК № 293/09Б) | 3,75 | 0,64 | - | 24,0 | 0 |
| 4 | 997 | ВХ-2К (ТК № 294/09Б) | 3,75 | 0,84 | - | 30,8 | |
| 5 | 715 | ЭРХ (ТК № 245/09Б) | 3,75 | 0,81 | 10,68 | 19 | |
| 6 | 724 | ЭРХ (ТК № 246/09Б) | 3,75 | 0,84 | 8,01 | 21 | 72 ч |
| 7 | 992 | ВХ-2К (ТК № 293/09Б) | 3,75 | 0,61 | 14,68 | 34,6 | |
| 8 | 718 | ЭРХ (ТК № 245/09Б) | 3,75 | 0,81 | 17,35 | 25 | |
| 9 | 727 | ЭРХ (ТК № 246/09Б) | 3,75 | 0,87 | 14,68 | 27 | 4 ч |
| 10 | 994 | ВХ-2К (ТК № 293/09Б) | 3,75 | 0,64 | 16,01 | 30,2 | 14 |
| 11 | 1000 | ВХ-2К (ТК № 294/09Б) | 3,75 | 0,83 | 17,35 | 35,3 | |

Результаты исследования до и после автоклава циркониевых образцов (проволочки) без покрытия и с покрытием хром (сплавы ЭРХ и ВХ-2К)

Таблица 4

Результаты исследования до и после автоклава циркониевых образцов (пластин) без покрытия и с покрытием хром (сплавы ЭРХ и ВХ-2К)

| № п/п | № ПКО | Вид исследуемой поверхности | Площадь образца, см ² | Удель- ная масса покры- тия, мг/см ² | Толщина покрытия (по шли- фу), мкм | HV ₅₀ (среднее значе- ние) | Коррозион- ный привес, мг/дм ² | Содер- жание кисло- рода, атом. % | Автоклав |
|----------|----------|--------------------------------|--|--|---|--|---|---|----------|
| 1 | 734 | ЭРХ (ТК № 249/09Б) | 5,54 | 1,11 | 1,82 | 248 | _ | 0,00 | |
| 2 | 732 | ЭРХ (ТК № 248/09Б) | 5,57 | 1,01 | 2,28 | 264 | - | 0,00 | ч |
| 3 | 1002 | ВХ-2К (ТК № 292/09Б) | 5,83 | 0,83 | - | 260 | - | 11,75 | 0 |
| 4 | 1003 | ВХ-2К (ТК № 292/09Б) | 5,83 | 0,83 | 1,9 | 273 | _ | 11,77 | |
| 5 | 735 | ЭРХ (ТК № 249/09Б) | 5,61 | 1,09 | 2,70 | 264 | - 0,89 | 39,67 | |
| 6 | 733 | ЭРХ (ТК № 248/09Б) | 5,57 | 1,00 | 2,00 | 325 | 3,59 | 36,05 | 4 |
| 7 | 879 | ВХ-2К (ТК № 271/09Б) | 5,83 | 0,87 | _ | 287 | 26,59 | 26,21 | 14 |
| 8 | 880 | ВХ-2К (ТК № 271/09Б) | 5,83 | 0,88 | 2,5 | 306 | 24,87 | 24,33 | |

2.2. Композитные покрытия CrAl на базе сплава хрома ЭРХ

Далее проведены исследования композитного покрытия CrAl на базе сплавов хрома ЭРХ и чистого алюминия с различным соотношением хрома и алюминия на двух типах образцов: проволочки и пластины.

Ниже приводятся данные, полученные по исследованиям коррозионной стойкости и уровня наводороживания покрытия CrAl, которое нанесено с разной концентрацией алюминия (минимальной, максимальной и оптимальной) на проволочные циркониевые образцы (табл. 6). Покрытие CrAl с оптимальным количеством алюминия выполнено по двум технологическим режимам. Из результатов следует, что в дальнейшем целесообразно исследовать композитные покрытия с минимальной и оптимальной концентрацией алюминия. Для этих покрытий были проведены исследования свойств и контроль качества покрытий на циркониевых образцах-пластинах (табл. 7).

Образцы с покрытием CrAl демонстрируют показатели по наводороживанию на уровне образцов с покрытием Cr (ЭРХ), а по коррозии на проволочных образцах лучше в 2 раза. Следует отметить, что коррозионные привесы на проволочках с покрытием Cr (ЭРХ) в разы были больше коррозионных привесов на пластинках с тем же покрытием, а в случае с образцами с покрытием CrAl коррозионные привесы у проволочек такие же низкие, как и у пластин.

Таблица 6

| № п/п | № ПКО | № TK | Площадь образца, см ² | Удельная масса покрытия, мг/см ² | Коррозион- ный привес, мг/дм ² | Концентрация водорода, ppm | Автоклав |
|----------|----------|---------|--|---|---|----------------------------------|----------|
| 1 | 972 | 279/09Б | 3,75 | 0,37 | - | 26,2 | |
| 2 | 973 | 279/09Б | 3,75 | 0,31 | _ | 32,8 | |
| 3 | 984 | 275/09Б | 3,75 | 0,61 | - | 27,9 | ч |
| 4 | 985 | 275/09Б | 3,75 | 0,63 | - | 28,0 | 0 |
| 5 | 1054 | 303/09Б | 3,75 | 0,57 | - | 40,4 | |
| 6 | 1059 | 304/09Б | 3,75 | 0,53 | - | 30,3 | |
| 7 | 988 | 275/09Б | 3,75 | 0,61 | 6,67 | 39,6 | н |
| 8 | 982 | 275/09Б | 3,75 | 0,56 | 9,34 | 36,2 | 72 |
| 9 | 966 | 279/09Б | 3,75 | 0,37 | 38,70 | 35,4 | |
| 10 | 967 | 279/09Б | 3,75 | 0,37 | 44,04 | 37,7 | |
| 11 | 978 | 275/09Б | 3,75 | 0,59 | 16,01 | 26,7 | 44 y |
| 12 | 979 | 275/09Б | 3,75 | 0,57 | 16,01 | 29,9 | 1 |
| 13 | 1056 | 303/09Б | 3,75 | 0,55 | 5,34 | 54,8 | |

Результаты исследования до и после автоклава циркониевых образцов (проволочки) с покрытием CrAl (сплав ЭРХ)

| № п/п | № ПКО | № TK | Площадь образца, см ² | Удельная масса покрытия, мг/см ² | Коррозион- ный привес, мг/дм ² | Концентрация водорода, ppm | Автоклав |
|----------|----------|---------|--|---|---|----------------------------------|----------|
| 14 | 1057 | 303/09Б | 3,75 | 0,56 | 5,34 | 59,0 | |
| 15 | 1061 | 304/09Б | 3,75 | 0,56 | 4,00 | 31,3 | |
| 16 | 1063 | 304/09Б | 3,75 | 0,58 | 4,00 | 44,1 | |

Окончание табл. 6

Примечание: 1. покрытие, нанесенное по ТК № 279/09Б, содержит максимальное количество Al; 2. покрытие, нанесенное по ТК № 275/09Б, содержит минимальное количество Al; 3. покрытие, нанесенное по ТК № 303/09Б и ТК № 304/09Б, содержит оптимальное количество Al.

Таблица 7

| № п/п | № ПКО | № TK | Площадь образца, см ² | Удельная масса по- крытия, мг/см ² | Толщина покрытия (по шли- фу), мкм | HV ₅₀ (среднее значение) | Коррозион- ный привес, мг/дм ² | Содержание кислорода, атом.% | Автоклав |
|----------|----------|---------|--|--|---|---|---|------------------------------------|----------|
| 1 | 892 | 275/09Б | 5,53 | 1,00 | 2,5 | 321 | - | 17,84 | ч |
| 2 | 1049 | 302/09Б | 5,83 | 0,68 | 2,0 | 419 | _ | 14,51 | 0 |
| 3 | 890 | 275/09Б | 5,83 | 0,98 | _ | 363 | 13,72 | 18,01 | |
| 4 | 891 | 275/09Б | 5,83 | 0,96 | 2,5 | 364 | 14,58 | 17,56 | н 4 |
| 5 | 1050 | 302/09Б | 5,83 | 0,64 | _ | 488 | 5,15 | 18,80 | 14 |
| 6 | 1051 | 302/09Б | 5,83 | 0,68 | 2,1 | 442 | 5,15 | 18,24 | |

Результаты исследования до и после автоклава циркониевых образцов (пластин) с покрытием CrAl (сплав ЭРХ)

Примечание: 1. покрытие, нанесенное по ТК № 275/09Б, содержит минимальное количество Al; 2. покрытие, нанесенное по ТК № 302/09Б, содержит оптимальное количество Al.

В табл. 8 представлены фотографии поверхности образцов-проволочек с покрытиями CrAl с различной концентрацией алюминия и для сравнения фотографии поверхности циркониевых образцов без покрытия и с покрытием хром. На них хорошо виден практически неизменный цвет покрытия CrAl с оптимальной концентрацией Al на всех стадиях исследования: от исходных до прошедших термодегазацию. В то же время видно интенсивное изменение цвета у образцов без покрытия и с покрытием Cr, что говорит о заметном процессе формирования окисла.

Кроме этого, следует отметить, что уровень концентрации кислорода в покрытии CrAl после испытаний в водородосодержащей среде ниже, чем в покрытиях Cr (BX-2K) и Cr (ЭРХ), а увеличение концентрации кислорода после 144 ч испытаний в автоклаве значительно меньше и у отдельных образцов практически нулевой. При этом микротвердость образцов с покрытием CrAl выше на 25–50 %, чем у образцов с покрытиями Cr (BX-2K) и Cr (ЭРХ).

Таблица 8

Морфология поверхности циркониевых образцов (проволочки) без покрытия, с покрытием Cr и с композитными покрытиями CrAl (на базе сплава хрома ЭРХ с различным содержанием Al) до и после автоклавных испытаний, а также после вакуумной дегазации

| Тип | 0 ч испытаний 72 ч испытаний | | 144 ч испытаний | | |
|---------------------------------------|------------------------------|---|--|-----------------|--|
| покрытия | до дегазации | до дегазации | до дегазации | после дегазации | |
| Без покрытия | | and a second second second | | | |
| Без покрытия (полирован- ный) | | | | | |
| Сr ТК № 245/09Б | | rengela - | | | |
| Сr ТК № 246/09Б | | Change Sala Marine Sala Sala Sala Sala Sala Sala Sala Sal | and and a second se | | |
| CrAl (min) ТК № 291/09Б | | | an a | | |
| CrAl (max) ТК № 289/09Б | | | | | |
| CrAl (оптимальный) ТК № 303/09Б | | Нет образца | | | |
| CrAl (оптимальный) ТК № 304/09Б | | Нет образца | | | |

3. Заключение

Таким образом, вышеизложенные признаки, а именно:

низкий коррозионный привес независимо от формы образца и ТУ изготовления исходных циркониевых образцов (ТУ различаются для проволочек, листа, труб и т. д.);

- практически неизменный цветовой окрас образцов во время исследования;

- низкий уровень и динамика изменения концентрации кислорода;

– более высокая микротвердость, позволяют сделать вывод о хорошем качестве покрытия CrAl и формировании на его поверхности защитного окисла значительно более плотного, чем окислы на поверхности циркония и покрытия Cr.

Список литературы

1. Бескоровайный Н. М., Калин Б. А., Платонов П. А., Чернов И. И. Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1995. С. 704.

2. Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М.: Энергоиздат, 1981. С. 232.

3. Белобежский А. В., Плавник Г. Н., Алурова Г. М., Федорова Г. М. Особенности коррозии металлов в дистиллированной воде при 250 °C // Защита металлов. 1971. Т. 7, № 2. С. 177–179.

4. Гельман Б. Г., Андреева А. А., Жуховицкий А. А. Наводораживание металлов при взаимодействии с водой // Изв. высш. учеб. заведений. Черная металлургия. 1971, № 9. С. 5–8.

5. Жуховицкий А. А., Гельман Б. Г., Андреев А. А. Наводораживание алюминия при взаимодействии с водой // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202, № 6. С. 1112–1114.

6. Mache A. Corrosion of boilers at the lourcher central station // Rev. gener. de therm. 1962. Vol. 1. P. 23–40.

7. Cocran G. H. The permeability of aluminium to hydrogen // J. Electrocem. Soc. 1961. Vol. 108, № 4. P. 317–321.

8. Волькенштейн Ф. Ф. О законах роста окисных пленок на металлах // Защита металлов. 1971. Т. 7, № 3. С. 249–254.

9. Wenhai Songa, Jiaju Dua, Yongli Xub, Bin Long. A study of in aluminum alloy treated by various oxidation processes // Journal of Nuclear Materials. 2 August 1997. Vol. 246, N 2–3. P. 139–143.

10. 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. Москва: НПЦ «ИНТЕКО» ГП «Красная Звезда», 2008. С. 71.

11. Коротаев А. Д., Мошков В. Ю., Овчинников С. В., Пинжин Ю. П. и др. Наноструктурные и нанокомпозитные сверхтвердые покрытия // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8, № 5. С. 103–116.

12. Штанский Д. В., Кирюханцев-Корнеев Ф. В., Шевейко А. Н., Башкова И. А. и др. Структура и свойства покрытий Ti-B-N, Ti-Cr-B-(N), и Cr-B-(N), полученных магнетронным распылением мишеней, приготовленных методом самораспыляющегося высокотемпературного синтеза // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 2. С. 242–251.

13. Исследование материалов покрытий и определение наиболее оптимальных их составов, отработка технологических режимов вакуумного ионно-плазменного способа формирования защитных покрытий. Техническое сообщение по договору № 84-02-09/940-3/3-38 от 20 марта 2009 г. Москва: НПЦ «ИНТЕКО» ГП «Красная Звезда», 2009. С. 67.

14. Хазов И. А., Бушмин Б. В., Глаговский Э. М., Денисов Е. А. и др. Исследование функциональных возможностей вакуумных ионно-плазменных покрытий для защиты конструктивных циркониевых элементов // Сборник докладов Пятой международной Школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-2009». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ (в печати).

СЕКЦИЯ 4

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МЕТАЛЛОГИДРИДНОМ ТОПЛИВНОМ БАКЕ

В. В. Попов

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия arkad@triton.vniief.ru

В настоящее время использование металлогидридных топливных баков рассматривается как один из перспективных способов хранения водорода на борту транспортных средств. При создании подобных устройств разработчикам приходится сталкиваться с ограничениями, которые обусловлены физико-химическими свойствами используемых гидридообразующих материалов. Математическое моделирование процессов, происходящих в таких устройствах хранения водорода, позволяет выбрать более эффективную конструкцию конкретного устройства, оптимизировать конструктивные элементы, выбрать режимы работы.

В докладе представлена математическая модель физико-химических процессов в металлогидридном топливном баке, представлены результаты расчетов элементов прототипа металлогидридного топливного бака разрабатываемого в рамках проекта МНТЦ № 3655, которые позволили выбрать и оптимизировать конструкцию, а также режимы его работы.

Постановка задачи

В РФЯЦ-ВНИИЭФ в рамках проекта МНТЦ № 3655 разрабатывалась конструкция металлогидридного топливного бака для автотранспорта [1], обладающего следующими характеристиками: максимальное давление водорода 35 МПа; емкость по водороду 5 кг; процентное отношение массы водорода к полной массе бака ~ 1 % при использовании гидрида, позволяющего сорбировать ~ 2,0 массовых процента водорода; время заправки бака – 3–5 мин.

Сорбентом для металлогидридных топливных баков служит обычно интерметаллическое соединение способное в значительных количествах поглощать водород в процессе экзотермической реакции гидрирования. Высокое тепловыделение в процессе сорбции водорода, низкая теплопроводность сорбента и высокие равновесные давления являются серьезными проблемами мешающими создать металлогидридный топливный бак с высокими удельными характеристиками и малыми временами заправки. При создании подобных устройств важно правильно выбрать конструкцию и провести ее оптимизацию с учетом свойств выбранного сорбента и с учетом предъявляемых к ней требований. Выбранная конструкция металлогидридного топливного бака состоит из трубчатых элементов (ТЭ) (рис. 1, 2) [1, 2], содержащих внутри сорбент и омываемых снаружи хладагентом. В результате проведенных предварительных расчетов был сконструирован трубчатый элемент, который представляет собой трубу, внутри которой размещаются «таблетки» из порошка интерметаллида, запрессованные до оптимальной плотности в тонкостенные медные «чашечки» (рис. 2) [2]. ТЭ с торцов закрыт крышками, одна из которых имеет патрубок для подачи и отвода водорода. В центре ТЭ сквозь все «таблетки» проходит трубка, заполненная фильтрующим материалом с высокой газовой проницаемостью соединенная с патрубком подачи и отвода водорода, по образующей которой выполнены отверстия. ТЭ с минимальными зазорами в сотовой компоновке размещаются в корпусе металлогидридного 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 спрессованный интерметаллид позволяют повысить теплопроводность сорбента и обеспечить эффективное охлаждение при заправке.



Рис. 1. Конструкция металлогидридного топливного бака



Рис. 2. Конструкция ТЭ

Для выбранной принципиальной схемы металлогидридного топливного бака и конструкции ТЭ необходимо было провести моделирование физико-химических процессов происходящих в ТЭ с целью выбора оптимальных размеров деталей ТЭ и режимов работы конструкции с учетом теплофизических характеристик используемого сорбента (Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn и особенностей протекания реакций гидрирования/дегидрирования, а также с целью подтверждения соответствия рабочих характеристик разработанной конструкции предъявляемым требованиям.

Математическая модель и ее реализация

Вся расчетная область (трубчатый элемент) состоит из подобластей двух типов. В подобластях первого типа (фильтры, сорбент) необходимо учитывать процессы тепломассообмена и протекание реакций гидрирования и дегидрирования, в подобластях второго типа (детали корпуса, теплоотводящие ребра, центральная трубка для подачи и отвода водорода) необходимо учитывать только процессы теплообмена. Обозначим за N количество всех областей (деталей) из которых состоит рассматриваемый элемент конструкции металлогидридного топливного бака (N_1 – области первого типа, N_2 – области второго типа, $N = N_1 + N_2$). Для подобластей первого типа в осесимметричной постановке математическая модель может быть записана в следующем виде:

$$\mu_{j} \frac{\partial C_{j}}{\partial t} = \left(D_{j} \frac{\partial^{2} C_{j}}{\partial x^{2}} - v_{j,x} \frac{\partial C_{j}}{\partial x} \right) + \left(D_{j} \frac{\partial^{2} C_{j}}{\partial r^{2}} - v_{j,r} \frac{\partial C_{j}}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \left(D_{j} \frac{\partial C_{j}}{\partial r} - v_{j,r} C_{j} \right) - \frac{\partial F_{j}}{\partial t} \frac{\rho_{j} N_{A}^{w}}{m};$$

$$(1)$$

$$\begin{pmatrix} \rho_{j}q_{j} + C_{j}\frac{m\tilde{q}}{N_{A}} \end{pmatrix} \frac{\partial T_{j}}{\partial t} = \begin{pmatrix} \lambda_{j}\frac{\partial^{2}T_{j}}{\partial x^{2}} + \begin{pmatrix} D_{j}\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_{j}}{\partial x}T_{j}\right) - \nu_{j,x}\frac{\partial \left(C_{j}T_{j}\right)}{\partial x} \right) \frac{m\tilde{q}}{N_{A}} \end{pmatrix} + \\
+ \begin{pmatrix} \lambda_{j}\frac{\partial^{2}T_{j}}{\partial r^{2}} + \begin{pmatrix} D_{j}\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial C_{j}}{\partial r}T_{j}\right) - \nu_{j,r}\frac{\partial \left(C_{j}T_{j}\right)}{\partial r} \right) \frac{m\tilde{q}}{N_{A}} \end{pmatrix} + \\
\frac{1}{r} \begin{pmatrix} \lambda_{j}\frac{\partial T_{j}}{\partial r^{2}} + \begin{pmatrix} D_{j}\frac{\partial C_{j}}{\partial r} - \nu_{j,r}C_{j} \right) \frac{m\tilde{q}T_{j}}{N_{A}} \end{pmatrix} + \frac{dF_{j}}{dt}\frac{\rho_{j}Hw}{m};
\end{cases}$$
(2)

$$\mathbf{v}_{j,x} = \frac{K_j}{\eta} \frac{\partial P_j}{\partial x}, \quad \mathbf{v}_{j,r} = \frac{K_j}{\eta} \frac{\partial P_j}{\partial r}, \quad P(C,T) = Z(T) \frac{C}{N_A} RT,$$

$$(x,r) \in \Omega, \ t \in (0, t_{\text{end}}], \ j = 1, ..., N_1;$$
(3)

 $P_{eq}(T) = \exp\{A_1 - A_2/T\};$ (4)

$$dF_{j}(T, P)/dt = (1 - F_{j}(T, P)C_{a} \exp\{-E_{a}/RT\}\ln\{P/P_{eq}\} - F^{2}(T, P)C_{d} \exp\{-E_{d}/RT\}(P/P_{eq})^{-1})$$
(5)

Уравнение (1) является диффузионно-конвективным уравнением и описывает массоперенос в пористой среде. Потоки концентрации в уравнении (1) содержат члены, отвечающие за диффузионный (дисперсионный) перенос и перенос по закону Дарси. Уравнение (2) описывает теплообмен в пористом теле с учетом переноса газа (водорода). Уравнение (2) получается в предположении, что разница энергий тепловых потоков в каркасе твердого пористого тела и разница энергий переносимых потоками газа (теплообменом внутри газа пренебрегаем) идет на изменение температуры каркаса пористого тела и газа находящегося в порах (считаем, что теплообмен между газом и пористым телом происходит достаточно быстро) внутри рассматриваемого элементарного объема. Зависимость скоростей потоков газа и связь давления с концентрацией описывается выражениями (3). Реакции гидрирования и дегидрирования описываются уравнением (5), где равновесное давление связано с температурой посредством выражения (4). Поскольку массоперенос происходит во внутренних областях, то модель (1-5) необходимо дополнить граничными условиями, задающими изменение давления от времени на границе области соответствующей фильтру во входном патрубке. На границе контакта областей с массопереносом и областей соответствующих элементам корпуса ТЭ и оси симметрии задаются нулевые потоки концентрации. Уравнения (1-5) дополняются начальными условиями, задающими начальные распределения концентраций (давлений), температур и степеней насыщения металлогидрида. Более подробно подобные модели описаны в [3, 4].

Для областей без массопереноса имеет место только модель теплопереноса

$$\rho_i q_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \lambda_i \left(\frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_i}{\partial r} \right), \quad (x, r) \in \Omega_i, \quad t \in (0, t_{\text{end}}], \quad i = 1, \dots, N_2.$$
(6)

Модель (1-6) необходимо дополнить граничными и начальными условиями. Для уравнений (2), (6) имеем следующие граничные условия:

- на любой общей границе $\partial \Omega$ двух смежных областей *i*, *j* = 1,..., *N* долж-
- но выполняться условие равенства тепловых потоков $\lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial n} \bigg|_{\infty} = \lambda_j \frac{\partial T_j}{\partial n} \bigg|_{\infty}$

и условие равенства температур $T_i\Big|_{\partial\Omega} = T_j\Big|_{\partial\Omega}$;

• на оси симметрии имеем нулевой тепловой поток $\lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$, i = 1, ..., N;

• на внешней границе $\partial \Omega$ областей следует учесть теплообмен с внешней средой (контакт с атмосферой, хладагентом или другими элементами конструкции не рассматриваемыми при моделировании) $\lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial n}\Big|_{\infty} = \alpha_i (T_i - T_{\text{ext}}),$ Для уравнения массопереноса (1) имеем аналогичные граничные условия: • на любой общей границе $\partial \Omega$ двух смежных областей $i, j = 1, ..., N_2$ должно выполняться условие неразрывности потоков $\left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial n} - v_{i,n}C_i\right)\Big|_{\partial\Omega} = \left(D_j \frac{\partial C_j}{\partial n} - v_{j,n}C_j\right)\Big|_{\partial\Omega}$ и равенство давлений $P_i\Big|_{\partial\Omega} = P_j\Big|_{\partial\Omega}$

(по сути, равенство концентраций при одинаковой пористости);

• на оси симметрии имеем нулевой поток массы $\left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} - v_{i,r}C_i\right)\Big|_{r=0} = 0$,

 $i = 1, ..., N_1;$

• на общей границе $\partial \Omega$ областей первого и второго вида, также имеем нулевой поток массы $\left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial n} - v_{i,n} C_i \right) = 0, i = 1, ..., N_1;$

• на внешней границе $\partial \Omega$ области соответствующей месту подачи водорода (входной патрубок) следует задать изменение давления: $P_i|_{\partial\Omega} = P_{in}(t)$, $i = 1, ..., N_1$.

В качестве начальных условий следует задать начальные распределения температуры, концентрации (давления), начальные степени насыщения сорбента

$$T_{j}(0, x, r) = T_{j,0}, \quad C_{j}(0, x, r) = C_{j,0}, \quad (x, r) \in \Omega, \quad i = 1, ..., N,$$

$$F_{j}(0, x, r) = F_{j,0}, \quad (x, r) \in \Omega_{j}, \quad i = 1, ..., N_{2}.$$

В уравнениях (1-6), начальных и граничных условиях использованы обозначения: *t* – время (c); *x*, *r* – пространственные координаты (длина, радиус, м); T(...) – температура (К); C(...) – концентрация водорода (1/м³); P(...) – давление водорода (бар); Z(...) – сжимаемость водорода; $P_{eq}(...)$ – равновесное давление (бар); F(...) – степень насыщения; v_x , v_r – компоненты вектора скорости (м/c); R – универсальная газовая постоянная (Дж/(моль · K)); N_a – число Авогадро (1/моль); A_1, A_2 – величины определяющие зависимость равновесного давления от температуры для данного гидрида; Ca, Cd, Ea, Ed – предэкспаненты и энергии активации процессов сорбции и десорбции, определяющие кинетику гидридообразования (1/с, Дж/моль); µ – пористость металлогидрида $(\mu = 1 - \rho / \rho_{max}); D$ – коэффициент диффузии (дисперсии) водорода в порах металлогидрида (M^2/c); λ – коэффициент теплопроводности материала (Bt/($M \cdot K$)); ρ – плотность материала (кг/м³); q, \tilde{q} – теплоемкости материала и водорода (Дж/(кг·К)); α – коэффициент теплоотдачи (Вт/(м²·К)); T_{ext} –температура внешней среды; K – проницаемость (кг[·]м/(бар · c²); η –динамическая вязкость (кг/(м·с)); *H* – теплота гидридообразования (Дж/моль); *w* – максимальная весовая доля водорода в гидриде (безразмерная величина от 0 до 1, обычно < 0,1); *m* – молярная масса водорода (кг/моль).

Математическая модель была реализована методом конечных элементов [5-8].

Результаты расчетов и экспериментальные данные

Основной интерес представлял режим насыщения ТЭ водородом, когда протекает реакция гидрирования. Предполагалось, что на данном этапе происходит лимитирование всех процессов процессами теплопереноса внутри конструкции ТЭ. Поэтому первые серии расчетов проводились как тепловые расчеты с учетом реакций гидрирования без учета массопереноса. В этих расчетах предполагалось, что в течение времени заправки везде внутри гидрида обеспечивается заданное рабочее давление. Эти серии расчетов показали, что в наибольшей степени тепловой режим ТЭ определяется теплопроводностью сорбента, наличием теплопроводящих ребер, размерами деталей и их расположением, условиями охлаждения ТЭ. Материал корпуса в незначительной степени влияет на тепловой режим ТЭ. Расчеты позволили выбрать толщину медных ребер, расстояние между ними, диаметр ТЭ, а также показать, что данная конструкция позволяет отвести большое количество выделяющегося тепла и таким образом обеспечить условия для относительно быстрого протекания реакции гидрирования.

Расчеты с целью подтверждения заданных характеристик и определения режимов работы проводились для ТЭ различного диаметра 40, 60, 90 мм. При расчетах варьировались 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 · K); начальная температура ТЭ и температура хладагента - 25, - 5, 10 °C. Примеры расчетов приведены для ТЭ диаметром 40 мм. Распределение температуры внутри фрагмента ТЭ для одного из расчетов показано на рис. 3. 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. 4-6. 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 хладагента 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 графика.



Рис. 3. Температура внутри фрагмента ТЭ диаметром 40 мм

Рис. 4 показывает зависимость насыщения металлогидрида в точке А. Кривые 1, 7, 8, 9, 11, 12 находятся близко друг от друга и близки к некоторой идеальной кривой, которая определяется только кинетикой гидридообразования. Влияние различных других факторов здесь минимально. На остальные кривые сильно влияют другие факторы: давление (кривые 2–6), коэффициент теплообмена (кривая 10), начальная температура и температура хладагента (кривая 13).



Рис. 4. Зависимость степени насыщения от времени при различных условиях

На рис. 5 показана зависимость тепловыделения в точке А. Отметим, что тепловыделение пропорционально скорости насыщения металлогидрида водородом, которая падает при насыщении. Кривые 7, 8, 9, 11, 12 ведут себя сходным образом, расположены достаточно близко друг от друга, не имеют «плато» и, как уже было отмечено, определяются кинетикой гидридообразования и мало подвержены влиянию других факторов. Видно, что в начале, когда металлогидрид не насыщен и имеет низкую температуру, наблюдается пик тепловыделения, соответствующий быстрому поглощению значительной части водорода. Далее по мере насыщения скорость насыщения падает и падает тепловыделение. Кривые 1–6, 10 имеют «плато», которое может определяться: перегревом порошка вследствие недостаточной теплопроводности или высокой температуры окружающей среды; низким коэффициентом теплообмена; малым давлением водорода, что приводит к малой скорости насыщения и свидетельствуют о неоптимальности происходящих физико-химических процессов с точки зрения времени заправки. Повторный небольшой пик тепловыделения на кривой 10, по-видимому, вызван неравномерностью процесса сорбции ввиду низкого отвода тепла на корпус. Также на графике заметно, что снижение начальной температуры и температуры хладагента приводит к сдвигу пика тепловыделения, что вызвано более низкой скоростью насыщения во время прогрева порошка в начальные моменты времени (кривые 1, 12, 13). Сглаживание пиков вызвано, повидимому, уменьшением скорости реакции из-за пониженной температуры.



Рис. 5. Зависимость тепловыделения от времени при различных условиях

На рис. 6 представлена зависимость температуры в точке А. У большинства кривых наблюдается пик температуры с последующим спадом вызванный пиком тепловыделения с последующим отводом тепла. В случае если реакция гидрирования в большей степени лимитируется низким давлением водорода и наблюдается равномерное тепловыделение, то температура увеличивается незначительно и спадает медленно (кривые 4–6). Эти и другие расчеты позволили выбрать ряд параметров конструкции и показать, что выбранная конструкция ТЭ (рис. 2) является в достаточной степени оптимальной и позволяет насытить металлогидрид $(Ti_{0,9}Zr_{0,1})_{1,1}CrMn$ до емкости равной 1,8 % (весовому) по водороду за 300 с. При этом температура внутри металлогидрида остается на приемлемом уровне < 80–100 °C.



Рис. 6. Зависимость температуры от времени при различных условиях

Результаты расчетов для ТЭ диаметром 60 и 90 мм схожи с приведенными результатами расчетов для трубчатого элемента диаметром 40 мм. Стоит отметить, что увеличение диаметра ТЭ приводит к ухудшению отвода выделяющегося тепла на корпус, а как следствие и к увеличению времени насыщения металлогидрида.

На рис. 7 показано влияние коэффициента теплоотдачи при различных температурах хладагента на достигаемый весовой процент на момент 300 с после начала насыщения для конкретных конструкций ТЭ диаметром 40 и 60 мм. Разница в качественном поведении для ТЭ диаметром 40 и 60 мм объясняется тем, что в ТЭ диаметром 40 мм процесс гидрирования идет почти оптимально – конструкция ТЭ позволяет отвести выделяемое тепло, поэтому при снижении температуры хладагента происходит переохлаждение гидрида и уменьшение

скорости реакции. В ТЭ диаметром 60 мм тепловыделение выше, температура при тех же условиях оказывается выше, поэтому понижение температуры хладагента приводит к лучшему охлаждению гидрида и увеличению скорости реакции. Стоит отметить, что повышение коэффициента теплоотдачи выше определенного значения ~ 2000 Вт/($m^2 \cdot K$) дает малую прибавку по достигаемому весовому коэффициенту, но сопряжено с прокачиванием больших объемов хладагента. В ряде случаев большую прибавку можно получить за счет понижения температуры хладагента. Также из графиков следует, что в зависимости от конструкции ТЭ и используемого гидрида требуется выбирать оптимальные параметры охлаждающей системы, такие как температура и скорость прокачки хладагента (определяет коэффициент теплоотдачи).



Рис. 7. Зависимость степени насыщения достигаемой на 300 с от температуры хладагента и коэффициента теплоотдачи (ТЭ диаметром 40 и 60 мм)

Для обеспечения минимального времени заправки конструкция ТЭ и режим охлаждения должны обеспечить внутри ТЭ температуру, близкую к оптимальной, которая соответствует максимуму функции стоящей в правой части кинетического уравнения (5). Графики зависимости сорбционного члена в правой части кинетического уравнения (5) от давления и температуры показаны



на рис. 8 (графики описывают скорость роста степени насыщения в зависимости от температуры и давления в предположении отсутствия десорбции).

Рис. 8. Зависимость сорбционного члена в правой части кинетического уравнения (5) от давления и температуры

Следующие серии расчетов проводились для полной геометрической модели ТЭ с учетом процессов массопереноса. Здесь ниже приводятся данные для ТЭ диаметром 60 мм. Приведено также сравнение с экспериментальными данными, полученными при давлении 250 бар, без принудительного охлаждения в баке с водой при температуре 10 °C. Более подробная информация об экспериментальной отработке ТЭ приведена в [9].

Модель ТЭ, учитывающая все конструктивные элементы, состояла из 277212 элементов построенных на 140056 узлах. Геометрическая модель, температуры и степень насыщения к 120 секунде для одного из типовых расчетов показаны на рис. 9.

При моделировании были использованы справочные теплофизические параметры материалов, для остальных параметров были использованы оценки или значения определенные ранее при моделировании на упрощенных моделях, что позволило получить качественное совпадение с экспериментальными данными для ТЭ диаметром 60 мм. Варьирование параметров и детальное сравнение модельных и экспериментальных кривых с целью более точного определения параметров не проводилось.



Рис. 9. Геометрическая модель (а), температуры (b) и степень насыщения (c) к 120 секунде для одного из типовых расчетов

В результате моделирования с использованием детальной геометрической модели и с учетом всех основных процессов, возможно, изучить изменение различных величин во времени (температура, давление, степень насыщения металлогидрида) в различных местах конструкции, а также влияние различных факторов, что позволяет создать более совершенный по характеристикам ТЭ. На рис. 10 показаны зависимости степеней насыщения металлогидрида в различных местах «таблетки» от времени. Видно, что насыщение вначале происходит в большей степени у внутренней части корпуса ввиду лучшего теплоотвода. Часть «таблетки» расположенная ближе к центральному капилляру сорбирует первую порцию водорода, при этом перегревается и после, по мере остывания, медленно сорбирует оставшуюся часть. Следует отметить, что могут реализовываться режимы когда, внутренняя часть «таблетки» в течение некоторого момента времени из-за перегрева отдает часть уже сорбированного водорода.



Рис. 10. Степени насыщения таблетки из металлогидрида в моменты времени 20, 40, 120 с

Заключение

Использованная математическая модель физико-химических процессов в металлогидридном топливном баке достаточно адекватно описывает происходящие процессы, а ее численная реализация позволяет рассчитывать конструкцию ТЭ целиком с необходимой детализацией. Проведенные серии расчетов позволили на этапе создания прототипа металлогидридного топливного бака выбрать и оптимизировать конструкцию трубчатых элементов – основных элементов конструкции бака, с учетом теплофизических свойств использованного сорбента и особенностей протекания реакций гидрирования/дегидрирования.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ, проект № 3655.

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. Опубликован 20.08.2008. Бюл. № 23.

2. Юхимчук А. А., Попов В. В., Балуев В. В., Гришечкин С. К. Устройство для хранения и подачи газообразного топлива // Патент РФ № 91405. Опубликован 10.02.2010. Бюл. № 4.

3. Лыков А. В., Михайлов Ю. А. Теория тепло и массопереноса. М-Л.: Гос-энергоиздат, 1963.

4. Лыков А. В. Тепломассообмен // Справочник. М.: Энергия, 1978.

5. Ректорис К. Вариационные методы в математической физике и технике. М.: Мир, 1985.

6. Стренг Г., Фикс Дж. Теория метода конечных элементов. М.: Мир, 1977.

7. Зенкевич О. Метод конечных элементов в технике. М.: Мир, 1975.

8. Шайдуров В.В. Многосеточные методы конечных элементов. М.: Наука, 1989. 9. Юхимчук А. А., Балуев В. В., Попов В. В., Гришечкин С. К. и др. В. Разработка металлогидридного бака для автотранспортных средств // Тезисы докладов 2-ой Международной конференции «Технологии хранения водорода». М., 2009.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИНТЕГРАЛЬНОГО И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ВАРИАНТОВ МЕТОДА ПРОНИЦАЕМОСТИ. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ. ЭКСПЕРИМЕНТ

В. Н. Лобко

Владимирский государственный университет lobko vn@laser-2.vpti.vladimir.ru

Дан сравнительный анализ интегрального и дифференциального вариантов метода проницаемости для определения параметров диффузии водорода в металлах. Рассмотрены математические основы методов. Проанализированы экспериментальные аспекты их реализации.

The comparative analysis of integral and differential versions of the method of permeability for determining the diffusion parameters of hydrogen in metals was done. The mathematical foundations of both methods were considered. The experimental aspects of their implementation were analysed.

Введение

В настоящее время существует большой набор экспериментальных методов определения коэффициента диффузии водорода в металлах при повышенных температурах. Пожалуй, самой значимой среди них является группа методов водородопроницаемости. К одному из первых методов – методу Дайнеса-Бэррера (временной задержки), – за последние десятилетия добавились методы установления стационарного потока, осцилляции давления, концентрационных импульсов. Разработаны математические модели и создан математический аппарат, позволяющий в одном эксперименте определять не только коэффициент диффузии и коэффициент растворимости, но и, с помощью специальных методов параметрической идентификации, – весь набор констант поверхностных процессов.

Тем не менее, точность измерения коэффициента диффузии оставляет желать лучшего, составляя часто 5–8 % в рамках одного исследования; расхождение результатов разных исследователей может достигать нескольких десятков % и даже 200–300 % (брались результаты работ по чистым и хорошо отожженным металлам) [1, 2]. Как известно, на водородопроницаемость оказывает существенное влияние чистота поверхности и объема металла и наличие несовершенств структуры, но, наряду с этим, источником ошибок могут быть погрешности самих методов и некоторые экспериментальные факторы. Указанная проблема давно привлекала внимание исследователей, о чем свидетельствуют попытки регламентировать и стандартизировать диффузионные эксперименты по проницаемости [3–6]. При этом проводились эксперименты на одних и тех же и одинаково подготовленных образцах, но на разных экспериментальных установках. Успеха это не имело, и задача повышения точности определения параметров не решена и по сей день. Поэтому актуальным является поиск новых, альтернативных методов исследования и схем эксперимента на их основе.

В настоящей работе делается попытка проанализировать некоторые возможные источники столь высоких погрешностей для идеальных систем металл-водород (первая краевая задача, чистые металлы в отсутствие несовершенств структуры) и наметить пути их уменьшения.

Краткий обзор методов проницаемости

По основной характеристике, используемой для расчета искомых параметров и прямо или косвенно определяемой в эксперименте, метод проницаемости можно подразделить на два варианта – интегральный и дифференциальный.

В большинстве экспериментов проникновение водорода осуществляется из резервуара через дисковый или цилиндрический образец, вакуумно уплотненный с торцов, в предварительно вакуумированный приемник при нулевом начальном условии. В интегральных методах (рис. 1) измеряется количество прошедшего газа (чаще всего – по росту давления в замкнутом измерительном объеме) в зависимости от времени, в дифференциальных методах измеряемым параметром является временная зависимость выходного потока (рис. 2, кривая 1).





Рис. 1. Интегральный вариант метода проницаемости. Типичная кривая зависимости количества газа *O* (или давления p) в приемнике от времени *t*



Рис. 2. Дифференциальный вариант метода проницаемости. Типичная кривая зависимости удельного потока в приемнике J от времени t(1). Кривая потока в приемнике ограниченной емкости в режиме нестационарной проницаемости (2)

Конкретным воплощением интегрального варианта является метод Дайнеса-Бэррера. К дифференциальному варианту можно отнести методы установления стационарного потока, осцилляции давления и концентрационных импульсов. Предложенный авторами метод [7] является интегральным.

Измеряемым параметром метода Дайнеса-Бэррера (временной задержки, time-lag) [8-12] является время запаздывания - пересечение с осью времени асимптоты к кривой выходного давления или количества (см. рис. 1); по нему определяется коэффициент диффузии:

$$D = l^2 / (6\tau_{3an}), \qquad (1)$$

где *l* – толщина пластины.

4

В разных вариантах метода измерения проводят либо в замкнутом объеме приемника достаточно большой величины, чтобы выходная концентрация могла считаться нулевой по сравнению с входной (квазистационарная диффузия), либо – перекачивают прошедший газ из приемной камеры в измерительную. Так или иначе, интегральные методы характеризуются накоплением прошедшего газа. В первоначальном виде метода Дайнеса-Бэррера растворимость водорода не определяется. Вариант с перекачкой газа имеет существенный недостаток: потеря некоторого количества газа в насосе, которую трудно учесть.

Дифференциальный вариант, - метод установления стационарного потока (рис. 2, кривая 1), позволяет в одном эксперименте определять коэффициент диффузии D и коэффициент растворимости водорода в металле К (наиболее полно и последовательно метод изложен в [13]). Здесь на выходе осуществляется откачка через калиброванное отверстие с постоянной скоростью, чтобы добиться установления стационарного потока (горизонтальный участок кривой 1 на рис. 2). Рабочие давления в приемнике не превышают $\approx 10^{-5}$ Торр, что позволяет считать их нулевыми по сравнению с давлениями во входном резервуаре и делает возможным применение масс-спектрометров для измерений. Считается, что по толщине образца устанавливается линейный концентрационный профиль водорода (если D = const). Масс-спектрометр может быть откалиброван или по парциальному давлению водорода или по потоку. Так или иначе, в методе определяется временная зависимость выходного потока, который выходит на стационар (J = const); в случае измерения парциального давления, такую зависимость дифференцируют. Из кривой потока сначала вычисляется D по «особым точкам», одной из которых является время запаздывания (дифференциальная кривая вида рис. 2, кривая 1, и интегральная кривая вида рис. 1 «взаимообращаемы»). Затем, по величине удельного стационарного потока, определяется коэффициент растворимости (константа Сивертса:

$$K = \frac{J_{\rm st}l}{D\left(\sqrt{p_{\rm in}} - \sqrt{p_{\rm out}}\right)},\tag{2}$$

где J_{st} – стационарный поток, p_{in} и p_{out} – давление водорода в резервуаре и приемнике. (Можно заметить, что в методе Дайнеса-Бэррера также имеется возможность определения K после дифференцирования интегральной кривой). Отличительной особенностью этого (и других) дифференциального метода является постоянная откачка приемника с самого начала эксперимента (t = 0). В этой связи можно заметить, что определяемая дифференциальная кривая (вида рис. 2, кривая 1) будет суммой выходного потока водорода и скорости истечения через капилляр. Последняя, в период выхода на стационар, будет меняться по соответствующему закону и исказит ход суммарной кривой потока. Это, в свою очередь, приведет к некоторому смещению «особых точек». То есть интегральная кривая, полученная из этой кривой потока, не будет вполне адекватна кривой метода Дайнеса-Бэррера вида рис. 1, а расчет D по «особым точкам» строго определен именно для последней.

Авторы [13] дополнили метод системой уравнений, учитывающих все основные фазовограничные процессы. Разработаны методы параметрической идентификации для определения всего набора констант водородопроницаемости [14].

В методе осцилляции давления [15, 16], после установления стационарного потока, на входной стороне пластины давление принудительно изменяется по гармоническому закону, при этом поток в приемнике бесконечной емкости также будет изменяться периодически (рис. 3) с меньшей амплитудой и запаздыванием по фазе ϕ , значения которых будут зависеть от частоты ω . От ϕ зависит только коэффициент диффузии D, а амплитуда прошедшего сигнала A зависит от D и входной концентрации C_0 (по ней определяется константа Сивертса K):

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{\operatorname{tg} \left(l \sqrt{\omega/(2D)} \right) - \operatorname{tgh} \left(l \sqrt{\omega/(2D)} \right)}{\operatorname{tg} \left(l \sqrt{\omega/(2D)} \right) + \operatorname{tgh} \left(l \sqrt{\omega/(2D)} \right)};$$



(основные расчетные формулы).



Рис. 3. Метод осцилляции давления. Зависимость входного (1) и выходного (2) потока от времени

Более прост в реализации метод концентрационных импульсов [17], который можно считать вариантом метода осцилляции давления. Здесь после установления стационарного потока во входной стороне пластины создаются прямоугольные импульсы концентрации скважности 2, что приводит к характерным «меандрам» изменения давления в приемнике (рис. 4). Метод также наиболее ценен при изучении фазовограничных реакций, и, кроме этого, – при изучении более сложных случаев объемной диффузии (захват в ловушки и т. д.).



148,0 148,5 149,0 149,5 150,0 150,5 Время, мик

Рис. 4. Изменение давления на выходе образца при реализации МКИ [16]

Часто методы осцилляции давления и концентрационных импульсов называют нестационарными, но это не совсем так. Правильнее их называть методами отклонения от стационарного потока.

Интегральный метод, предложенный авторами (7), позволяет рассчитать коэффициент диффузии D, если каким-то образом определены временные зависимости входной и выходной концентрации водорода в пластине и поток на ее входной или выходной стороне. В таком виде он может использоваться для схем экспериментов всех рассмотренных методов. Метод пока не учитывает влияние несовершенств объемной структуры металла, то есть, в общем случае, определяется эффективный D. Метод новый и пока имеет ограниченное применение, только в рамках первой краевой задачи, причем требуется сторонняя информация по коэффициенту растворимости K для расчета концентрации по давлению во входном и выходном объеме. Однако метод может и должен совершенствоваться.

Для идеальных систем металл-водород (чистые металлы без несовершенств структуры; первая краевая задача) методы концентрационных волн не дают выигрыша в точности [13]. Метод (7) – единственный из рассмотренных, который позволяет реализовать схему эксперимента с накоплением водорода в малом замкнутом приемном объеме (нестационарная диффузия, $J \neq \text{const} \forall t$). Реализация этой схемы потенциально может дать выигрыш в точности определения D для идеальных систем в силу некоторых математических и экспериментальных особенностей. Анализу этих возможностей и посвящено дальнейшее рассмотрение.

Математические аспекты водородопроницаемости

В практике изучения водородопроницаемости при малых концентрациях водорода сложилась ситуация, когда в подавляющем большинстве математических моделей (например, [13, 14, 17]) используется параболическое уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},\tag{4}$$

то есть уравнение диффузии, в котором априорно коэффициент диффузии считается постоянным. Особенностью систем металл-водород является отсутствие надежных методов измерения концентрации водорода по толщине образца, что делает затруднительным прямое экспериментальное определение возможной D = f(c) и использование в моделях более общего уравнения диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right).$$
(5)

Это квазилинейное параболическое уравнение; общее аналитическое решение для него неизвестно. Однако из теории неравновесной термодинамики следует, что D может зависеть от концентрации даже при малых концентрациях диффузанта [19]. Эта зависимость имеет термодинамическую основу и диктуется аналитическим видом функции химического потенциала от концентрации водорода в металлах. Она носит общий характер. В случае систем металлводород включение в математические модели уравнения (5) возможно только на основе численных решений, но пока математика не дает готовых решений обратной задачи для рассматриваемого случая [20]. И если сказанное имеет под собой основания, это может служить одним из источников высоких погрешностей определения D. Метод (7) допускает модификацию в плане учета D = f(c), для других методов это проблематично.

Нестационарный режим проницаемости можно получить, если сделать объем приемника малым, насколько это возможно, чтобы получить существенный рост выходного давления до величин, сравнимых с входным давлением. При этом на кривой выходного потока будет наблюдаться его снижение (рис. 2, кривая 2).

На кривых выходного потока дифференциального варианта метода проницаемости (рис. 2, кривая 1) существуют «особые точки»: а) время достижения половинного значения стационарного потока $\tau_{1/2}$; б) время точки перегиба τ_{nep} ; в) время запаздывания τ_{3an} ; г) время достижения стационарного потока τ_{ct} . В интегральном варианте имеют место те же «особые точки», только последняя заменяется на время достижения максимального значения потока τ_{max} , если выходной поток проходит через максимум – рис. 2, кривая 2. По особым точкам можно рассчитать различными способами значение коэффициента диффузии *D*.

На кривой потока нестационарной проницаемости в малый приемный объем существует еще одна «особая точка» (рис. 5 и 6; для наглядности зависимость утрирована, реально ее получить затруднительно). Основные «особые точки», б) и г), могут быть довольно точно определены численным дифференцированием кривой рис. 5, т. е. – (рис. 6). Время точки перегиба (рис. 5) соответствует максимуму на кривой рис. 6, а время максимального потока (рис. 5) – пересечению с осью абсцисс (рис. 6). После прохождения максимума (выпуклость вверх) кривая замедляется и асимптотически приближается к оси абсцисс (выпуклость вниз). То есть существует еще одна точка перегиба, соответствующая минимуму на кривой рис. 6. Таким образом, этот метод объективно более информативен, чем метод установления стационарного потока, так как имеет на одну «особую точку» больше. Разумеется, это всего лишь потенциальная возможность, которая здесь просто отмечается.



Рис. 5. Выходной поток *J* в зависимости от времени *t*; проницаемость тонкой пластины при малом объеме приемника



Рис. 6. Первая производная выходного потока J (рис. 6) по времени t

Физический смысл точки максимума (рис. 6) проиллюстрирован на рис. 7. Он отражает характер заполнения водородом матрицы металла. До точки максимума наибольший рост концентрации имеет место в середине пластины, меньший – на выходной стороне. После этой точки наибольший рост концентрации наблюдается на выходной стороне.



Рис. 7. Концентрационные профили водорода по толщине *l*. Средняя линия – в момент прохождения максимума на кривой выходного потока. Стрелкой показан ход времени *t*

Экспериментальные аспекты водородопроницаемости и аппаратурное оформление

Применение метода нестационарной проницаемости с приемником ограниченного объема подразумевает и иное приборное оформление экспериментальных установок.

Основным по сравнению с дифференциальными методами здесь является то, что *диапазон измерения давления в приемнике* (в терминах дифференциальных методов – парциального давления водорода) сдвинут из области высокого и сверхвысокого вакуума (от $10^{-7} - 10^{-8}$ Topp (предварительное вакуумирование) до $\approx 10^{-5}$ Topp) в область среднего и низкого вакуума (при той же степени предварительной откачки – до порядка 0,1 ÷ несколько десятков Topp, что может быть получено за приемлемое время эксперимента). Это имеет принципиальное значение в плане возможного повышения точности определения *D*. В дифференциальных методах почти повсеместно используются масс-спектрометры, которые, обладая высокой чувствительностью, имеют низкую точность [21–25]. Последнее обусловливается главным образом тем, что выходным электрическим сигналом любых масс-спектрометров являются слабые ионные токи порядка $10^{-8} - 10^{-12} A$, которые, как следует из теории электрических измерений (например, [26, 27]), невозможно измерить точно. Усиление этих токов упрощает их регистрацию, но не уменьшает погрешность. Как известно, точно можно измерять только напряжение и частоту (мостовые и компенсационные схемы). В случае интегрального нестационарного метода в указанном диапазоне выходных давлений можно непосредственно применять такие высокоточные приборы, как баратрон (выходной электрический сигнал – частота, погрешность образцовых баратронов $\pm (0.25\% - 0.05\%)$). Масс-спектрометры калибруются по ионизационным вакуумметрам (погрешность образцовых приборов ± 10 % при $10^{-7} - 10^{-1}$ Па и 30 % ниже 10^{-7} Па). За последнее время появились установки, в которых масс-спектрометры градуируются по баратронам с использованием редукционных объемов (из-за разницы диапазонов измерений) [28, 29]. Это вполне оправдано в рамках тех задач, решению которых посвящены статьи, но ничего не добавляет в плане возможного увеличения точности определения D. Образцовые редукционные установки, находящиеся в институтах метрологии, имеют погрешность $\pm (3-9)$ % [22]; это связано в основном с трудностью работы с калиброванными объемами. Также масс-спектрометры могут быть откалиброваны непосредственно по потоку через калиброванный капилляр. Точность образцовых потокомеров тоже невелика – $\pm (5-10)\%$ [22]. Кроме этого, как известно, измерения в высоком вакууме сопряжены с огромными экспериментальными трудностями. В интегральных же методах большие количества измеряемого водорода и сравнительно высокие давления сводят на нет фоновые натекания и гажение со стенок, что является бичом дифференциальных методов. Однако при практической реализации нестационарной диффузии в малый приемный объем это обязательно должно быть доказано экспериментально с помощью холостых опытов. Особенно это касается водородопроницаемости при повышенных температурах.

Одним из факторов повышения точности измеряемых диффузионных параметров и в интегральных и в дифференциальных методах может стать *повышение точности измерения и регулирования температуры*, поскольку *D* и константа Сивертса зависят от нее по экспоненте. Применяемые ныне повсеместно термопары должны быть заменены на платиновые термометры сопротивления, погрешность которых на 1,5–2 порядка ниже [30, 31]. Точность индивидуально проградуированных термопар составляет реально ± 7 %. При периодической градуировке по образцовым термометрам с применением комплекса соответствующих мер, она может быть повышена до $\pm (1-2)$ *K*. Чтобы обеспечить такую точность, при измерениях необходимо поддерживать свободные концы термопар при 0 °С, что создает дополнительные экспериментальные трудности. Термо-э.д.с. необходимо измерять потенциометрами по компенсационной схеме, которая неудобна для автоматизации. Погрешность же образцового платинового термометра сопротивления ПТС-10 составляет $\pm 0,01$ *K*, для рабочих термометров без труда можно получить точность $\pm (0,05-0,1) K$. Показания их не зависят от колебаний температуры окружающей среды, а измерительные схемы легко поддаются автоматизации. Платиновый термометр сопротивления является нормальным прибором МПТШ-68 в диапазоне от 273 до 923 К Использовать рабочие термометры можно примерно до 1273 *K*. Следует учитывать, что при использовании платиновых термометров сопротивления требуются печи с достаточной изотермической зоной.

Еще одним важным аспектом является геометрия экспериментальных установок, диффузионных ячеек и самих образцов, так как такие величины, как толщина и площадь образцов, размеры входных резервуаров, приемных и измерительных объемов, могут или каким-то образом влиять на измеряемые параметры, или просто используются в расчетах при обработке данных. Во многих случаях требуется точное измерение значения объема того или иного резервуара. Измерение толщины образца, как правило, трудностей не вызывает; с определением площади дисковых образцов – сложнее, так как чаще всего они крепятся в диффузионной ячейке с помощью сварки, что может искажать их геометрию (неточность определения диаметра $\pm 0,1$ мм может привести к погрешности определения площади образца ≈ 1 %). В дифференциальных методах приемники и измерительные объемы (если их несколько) как правило, велики и, следовательно, подвержены влиянию температуры окружающей среды. В интегральных методах приемный объем мал и легко может быть термостатирован.

Заключение

В работе проведен сравнительный анализ дифференциального и интегрального вариантов метода проницаемости для определения диффузионных характеристик водорода в идеальных системах металл-водород. Проанализированы принципиальные основы самих методов, некоторые математические и экспериментальные аспекты их реализации, аппаратурные и конструкционные особенности соответствующих экспериментальных установок, с целью поиска возможностей повышения точности определения коэффициента диффузии. Показано, что интегральный метод нестационарного проникновения (7) объективно более информативен, чем метод установления стационарного потока; предполагает использование значительно более точных приборов для измерения давления водорода, более выгодную схему эксперимента и конструкцию узлов экспериментальной установки, чем дифференциальные методы, в общем. Однако пока этот метод имеет ограниченную сферу применения, для сравнения конкретных погрешностей его с другими методами пока не накоплен достаточный экспериментальный материал даже для случаев идеальных систем, и обладает лишь потенциалом повышения точности. С другой стороны, это может стать первым шагом, если метод будет совершенствоваться дальше.

1. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. В 2-х томах. М.: Мир, 1981.

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

3. Методические указания по определению высокотемпературной водородопроницаемости металлов. Академия наук СССР. Научный совет по проблеме «Новые процессы получения и обработки металлических материалов». Вторая редакция. Львов, 1981.

4. Ванькович Р. И., Семчишин И. В. Оценка точности измерения диффузионных постоянных газа в твердом теле // Изм. техн. 1975, № 8. С. 39–40.

5. Ванькович Р. И., Семчишин И. В. Некоторые систематические погрешности измерения диффузии газа в твердом теле // Физ.-хим. мех. мат. 1976. Т. 12, № 1. С. 55–60.

6. Похмурский В. И., Сидорак И. И., Пархета Р. Г. О методическом подходе к исследованию высокотемпературной водородопроницаемости металлов // Физ.-хим. мех. мат. 1982. Т. 18, № 4. С. 81–85.

7. Лобко В. Н., Бекман И. Н. Численный метод определения коэффициента диффузии газообразующей примеси в твердом теле по результатам интегрального варианта метода проницаемости // Журнал технической физики. 2010. Т. 80, № 9. С. 75–79.

8. Daynes H. A. The Process of Diffusion through a Rubber Membrane // Proc. Roy. Soc. 1920. Vol. A97. P. 286–307.

9. Barrer R.M. Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers. // Trans. Faraday Soc. 1939. V. 35. P. 628.

10. Barrer R. M. Gas Flow in Solids // Phil. Mag. 1939. Vol. 28. P. 148-162.

11. Barrer R. M. Stationary and non-stationary states of flow of hydrogen in palladium and iron // Trans. Faraday Soc. 1940. Vol. 36, N 12. P. 1235–1248.

12. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М.: Гос. изд. иностр. лит. 1948.

13. Габис И. Е., Компаниец Т. Н., Курдюмов А. А, Поверхностные процессы и водородопроницаемость металлов. С. 177–208. В кн.: Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А. П. Захарова. М.: Наука, 1987.

14. Заика Ю. В. Идентификация модели водородопроницаемости металлов. Журн. техн. физ. 1998. Т. 68, № 11. С. 38–42.

15. Morrison H. M., Blackburn D. A., Chui K. M. A pressure oscillation method of studying gas diffusion in solids // J. Nucl. Mat. 1978. Vol. 67-70, N 1–2. P. 578-580.

16. Cummings D. L., Reuben R. L., Blackburn D. A. The Effect of Pressure Modulation on the Flow of Gas through a Solid Membrane: Permeation and Diffusion of Hydrogen through Nickel // Metall. Trans. A. 1984. Vol. 15A. P. 639–648.

17. Габис И. Е.. Метод концентрационных импульсов для исследования транспорта водорода в твердых телах. Журн. техн. физики, 1999. Т. 69. Вып. 1. С. 99–103.

18. Мусяев Р. К., Лебедев Б. С., Буснюк А. А., Гришечкин С. К. и др. Исследование явлений проницаемости и сверхпроницаемости металлов на установке «Прометей» // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-01. Сборник докладов международного семинара. Саров: ВНИИЭФ, 2002. С. 228–240.

19. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002.

20. Самарский А. А., Вабищевич П. Н.: Численные методы решения обратных задач математической физики. Изд. 3. М.: Изд. ЛКИ, 2009.

21. Уэстон Дж. Техника сверхвысокого вакуума. М.: Мир, 1988.

22. Кузьмин В. В. Вакуумные измерения. М.: Издательство стандартов, 1992.

23. Кузьмин В. В. Градуировка и поверка вакуумметров. М.: Издательство стандартов, 1987.

24. Вакуумная техника. Справочник / Под ред. Е. С. Фролова и В. Е. Минайчева. М.: Машиностроение, 1992.

25. Розанов Л. Н. Вакуумная техника. М.: ВШ, 1982.

26. Электрические измерения. Средства и методы измерений / Под ред. Е. Г. Шрамкова. М.: ВШ, 1972.

27. Электрические измерения / Под ред. А. В. Фремке. М.: ВШ, 1973.

28. Русинов А. А., Гаспарян Ю. М., Перелыгин С. Ф., Писарев А. А. и др. Стенд для термодесобционных измерений. Приборы и техника эксперимента. 2009, № 6. С. 116–121.

29. Абрамов И. А., Дьянов Н. Ю., Казаковский Н. Т. Методические подходы в масс-спектрометрическом анализе изотопов водорода и гелия. Приборы и техника эксперимента. 2010, № 1. С. 125–127.

30. Куинн Т. Температура. М.: Мир, 1985.

31. Рогельберг И. Л., Бейлин В. М. Сплавы для термопар. Справочник. М.: Металлургия, 1983.

ДИФФУЗИОННЫЕ ФИЛЬТРЫ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

А. Φ . Волков, В. А. Гольцов¹

Донецкий национальный технический университет afv@fizmet.dgtu.donetsk.ua, ¹goltsov@physics.dgtu.donetsk.ua

В работе описана конструкция диффузионного фильтра изотопов водорода с диффузионным элементом трубчатого типа. Производительность аппарата по протию в 1,5 раза выше, чем по дейтерию. Диффузионный фильтр очищает водород от примесей до уровня фоновых значений.

Выделение сверхчистого водорода из водородсодержащих газовых смесей с помощью мембран (диффузионных фильтров) интенсивно изучалось во второй половине XX века и получило название «водородная мембранная технология» [1]. Водородная мембранная технология позволяет решать различные научные, технические и технологические задачи.

При конструировании и изготовлении аппаратов диффузионной очистки конструкторы и изготовители неизбежно сталкиваются с проблемами материаловедческого и сварочного характера. В диффузионных аппаратах приходится иметь дело как минимум с двумя различными классами материалов: мембранными и конструкционными. Достаточно хорошо разработанными и изученными являются мембранные материалы. Конструкционные материалы должны быть хорошо совместимы с мембранными сплавами по термическому расширению, электрохимическому потенциалу, отсутствию контактного плавления и многим другим признакам. Важно также чтобы эти сплавы имели сходные циклы термообработки.

Использование диффузионных фильтров для выделения водорода из газовых смесей основано на способности металлических мембран из сплавов палладия избирательно фильтровать изотопы водорода на атомном уровне. Разработанные сплавы типа В и водородная мембранная технология в 1988 году отмечены Золотой медалью Лейпцигской ярмарки. Мембраны могут быть выполнены либо в виде тонкой фольги, либо в виде тонкостенной трубки.

В статье обобщен опыт работы по изготовлению и эксплуатации аппаратов для диффузионной очистки изотопов водорода. Основным функциональным компонентом фильтра является диффузионный элемент. Его изготовление требует учета многих физико-механических свойств используемых сталей и сплавов, а также технологических приемов работы с ними. В работе рассмотрены вопросы изготовления диффузионного элемента трубчатого типа. В этом случае фильтрующий элемент представляет собой тонкостенную трубку из сплава палладия, вмонтированную в коллектор (рис. 1).



Рис. 1. Варианты изготовления диффузионного элемента: 1 – палладиевая трубка; 2, 3 – коллекторы из нержавеющей стали

В настоящей работе использовался палладиевый сплав В-2 [2], из которого изготовлена трубка диаметром 2,5 мм и толщиной стенки 0,12 мм. Крепление палладиевого элемента 1 к коллектору 3 (рис. 1) можно осуществить различными способами, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. На рис 1, а представлен вариант, в котором палладиевая трубка крепится в коллекторе пайкой на припой ПСР. Такой способ достаточно технологичен, прост, удобен в изготовлении. Однако использование припоя ПСР, содержащего серебро, приводит к изменению химического состава сплава, что сказывается на его эксплуатационных свойствах. Поэтому предпочтительнее вариант, представленный на рис. 1, б. В этом случае палладиевая трубка крепится в коллектор из нержавеющей стали с помощью сварки. Недостатком такого способа является плохая свариваемость этих материалов. Но при соответствующем подборе режимов и условий сварки удается получить надежный элемент. Были изготовлены два варианта таких элементов. В первом случае сварку осуществляли непрерывной дугой в атмосфере аргона, а во втором – импульсной микроплазменной сваркой. Оба таких элемента показали достаточно высокую надежность при испытаниях работы фильтра. Однако длительность таких испытаний была небольшой. Для ответа на вопрос о надежности того или иного элемента необходимы дополнительные исследования с длительным ресурсом испытаний.

Сборочный чертеж диффузионного фильтра представлен на рис. 2. Принципиально аппарат для диффузионной очистки водорода состоит из корпуса, в котором расположен диффузионный элемент. Подача водородсодержащий газовой смеси и отвод очищенного водорода осуществляют по соответствующим каналам. Корпус диффузионного фильтра целесообразно изготавливать из стали X18H10T. Выбор этого материала объясняется хорошими механическими и газодиффузионными свойствами при работе в водороде. Корпус диффузионного фильтра помещают в нагревательную печь таким образом, чтобы фильтрующий элемент находился в изотермической зоне.



Рис. 2. Сборочный чертеж диффузионного фильтра изотопов водорода: 1 – штуцер; 2 – ниппель; 3 – гайка; 4 – диффузионный элемент; 5 – коллектор; 6 – отвод чистого водорода; 7 – патрубок подачи водородсодержащей газовой смеси; 8 – патрубок отвода примесей

Предлагаемая конструкция диффузионного фильтра имеет ряд преимуществ. Во-первых, все элементы конструкции соединены сваркой, что значительно повышает чистоту аппарата. Во-вторых, конструкция разборная, что позволяет, в случае необходимости, легко провести регламентное обслуживание или замену диффузионного элемента. Это значительно повышает его технологические и эксплуатационные свойства.

Были проведены измерения потока водорода через мембрану диффузионного фильтра при ступенчатом нагреве в интервале температур 640–950 К и при изменении давления водорода на входе от 0,02 до 0,25 МПа. Кроме того были произведены измерения производительности по протию и дейтерию. Исследования проводили таким образом, что при каждой температуре вначале подавали на вход протий и измеряли производительность. Затем протий удаляли с обеих сторон мембраны вакуумированием в течение 30 мин и после этого на вход подавали дейтерий. Давление газа на входной стороне в обоих случаях было 0,1 МПа. На рис. 3 представлены результаты испытаний диффузионного фильтра по очистки изотопов водорода (протия и дейтерия). Производительность аппарата определяется температурой мембраны и давлением газовой смеси, подаваемой на вход. В оптимальном режиме работы (температура 500 °C и давлении 0,1 МПа) производительность по протию в 1,5 раза выше производительности по дейтерию.

Масс-спектрометрическим методом определяли состав газа на входной и выходной стороне мембраны. Измерения были проведены после получения стабильного потока. Чистота получаемого водорода не хуже 99,9995 %. Как свидетельствуют результаты измерений, после диффузионной очистки содержание примесных компонентов соответствует фоновым значениям и определяется газоотделением трубопроводной арматуры испытательного стенда. Таким образом, диффузионный фильтр очищает водород от примесей до уровня фоновых значений.


Рис. 3. Производительность диффузионного фильтра по протию и дейтерию. Давление газа на входе 0,1 МПа

Список литературы

1. Goltsov V. A. Hydrogen Membrane Technology: Principles, Exploitation and Prospects / V. A. Goltsov, N. I. Timofeev, A. F. Volkov e.a. // Hydrogen Energy Progress VII. Proc. 7th World Hydrogen Energy Conf. Moscow, USSR. 25–29 Sept. 1988. Pergamon Press. N. Y., 1988. Vol. 22. P. 1011–1024.

2. Гольцов В. А. Новый сплав В-2 на основе палладия для диффузионных фильтров водорода / В. А. Гольцов, Н. И. Тимофеев и др. // Изв. Вузов. Цветная металлургия. 1977, № 4. С. 117–120.

HYDROGEN ISOTOPE DIFFUSION FILTERS

A. F. Volkov, V. A. $Goltsov^{l}$

afv@fizmet.dgtu.donetsk.ua, ¹goltsov@physics.dgtu.donetsk.ua

The construction of diffusion filter of hydrogen isotopes with the diffusion tube-type element is described in the article. Productivity of the apparatus by protium is in 1,5 time higher than productivity by deuterium. Diffusion filter refines hydrogen from admixtures to the level of background values.

287

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕГИСТРАЦИИ ВТОРИЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ТРИТИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИЯХ НАСЫЩАЕМОСТИ И ИСТЕЧЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ СТАЛЕЙ

В. М. Изгородин, А. П. Пепеляев

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия izgorodin@otd13.vniief.ru

Проведено исследование содержания тяжелого изотопа водорода – трития – в предварительно насыщенных стальных образцах. Содержание изотопа определялось путем регистрации рентгеновского излучения, возбуждаемого в образцах β-электронами трития. В эксперименте использовались стали Ст. 30 и 12X18H10T, а также сплав ЭП543У-ИД. Кроме того, использовались эти же материалы, покрытые слоем золота. Для исследования изменения концентрации изотопа со временем использовался мониторинг интенсивности интегрального рентгеновского излучения образца. Регистрация спектров характеристического излучения и последующая их обработка позволила получить абсолютное значение концентрации трития в приповерхностном слое.

Введение

В последние годы интенсивно развивается и используется для различных целей метод регистрации вторичного излучения (флуоресценции), вызванного β -электронами трития [1–3]. Особенность данного метода состоит в том, что регистрируется рентгеновское излучение, генерируемое в тонком приповерхностном слое образца (5–100 мкм). Действительно, коэффициент ослабления рентгеновского излучения с энергией, заключенной в диапазоне энергий β -электронов трития, составляет величину 3000–300 см⁻¹ [4]. Поэтому флуоресцентный анализ является эффективным методом для изучения абсорбции и десорбции трития и его распределения по толщине образца в различных материалах. Результаты исследований можно распространить на все другие изотопы водорода и применять во многих водородных технологиях (водородная энергетика, водородные двигатели, термоядерный синтез и др.), а также при исследовании загрязненности окружающей среды.

Проведение экспериментов

Эксперименты по насыщаемости вещества тритием и кинетики его истечения проводились на трех металлических образцах – сталь 30, нержавеющая сталь 12Х18Н10Т и сплав ЭП543У-ИД. Из этих металлов были изготовлены 3 набора образцов цилиндрической формы. Образцы одного из наборов были покрыты слоем золота толщиной 1 мкм.

Наводораживание образцов проводилось при температуре 250 °C в течении 5 суток в камере, заполненной смесью D-T (0,5:0,5) до давления 4 атм (1-й набор образцов) и 40 атм (2-й и 3-й наборы, последний покрыт золотом). В образцах 1-го набора вдоль оси цилиндра было просверлено отверстие длиной 8 мм.

После насыщения проводился мониторинг относительной активности образцов с помощью пропорционального газового счетчика, который регистрировал интегральную по энергии квантов интенсивность рентгеновского излучения, возбуждаемого β -электронами трития. Кроме того, были сняты спектры рентгеновского излучения образцов с помощью Si(Li)-детектора [7]. Для оценки абсолютного значения концентрации трития в приповерхностном слое образцов были наполнены смесью D-T полые стеклянные микросферы и зарегистрированы спектры их рентгеновского излучения. Схема регистрации спектров приведена на рис. 1.



Рис. 1. Схема регистрации спектров: 1 – образец; 2 – кристалл детектора; 3 – вакуумный промежуток детектора; 4 – бериллиевое окно

Результаты

На рис. 2–4 представлены скорости счета интегрального газового счетчика от времени выдержки при комнатной температуре для 1, 2 и 3 набора образцов соответственно. Видно, что активность образцов монотонно уменьшается со временем t. Это уменьшение можно описать формулами

$$N = a_1 + b_1 \exp\left(-t/\tau\right)_1,\tag{1}$$

или

$$N = a - bt + c \exp(-t/\tau), \qquad (2)$$

Первая формула позволяет оценить постоянную времени τ_1 истечения трития для экспоненциального участка зависимости N(t). Вторая формула

лучше описывает экспериментальные точки, особенно при больших значениях t. Коэффициенты a, b, c, u τ , a также τ_1 , даны в табл. 1.



Рис. 2. Зависимость от времени числа импульсов, зарегистрированных счетчиком, для образцов набора № 1



Рис. 3. Зависимость от времени числа импульсов, зарегистрированных счетчиком, для образцов набора № 2



Рис. 4. Зависимость от времени числа импульсов, зарегистрированных счетчиком, для образцов набора № 3 (покрыты золотом)

Таблица 1

| ы и мени | Набор образцов № 1 | | | Набор образцов № 2 | | | Набор образцов № 3 (с Au) | | |
|--------------------------------|--------------------|-----------|-----------|--------------------|-----------|-----------|------------------------------|-----------|-----------|
| Коэффициенти постоянные вре | Сталь 30 | 12X18H10T | ДИ-43У-ИД | Сталь 30 | 12X18H10T | Ши-х€ь2п€ | Сталь 30 | 12X18H10T | ЙИ-Х£42П€ |
| а | -1775 | 6039 | 2250 | 19327 | 11948 | 9981 | 10284 | 9587 | 9297 |
| b | -8,035 | 2,77 | 1,656 | 9,78 | 17,01 | 14,72 | 0 | 0 | |
| с | 15302 | 4126 | 5093 | 4521 | 6446 | 7917 | 3648 | 4217 | 3694 |
| τ (сутки) | 562 | 66 | 29 | 54 | 45 | 60 | 122 | 155 | 148 |
| τ ₁ (сутки) | 267 | 126 | 43 | 111 | 115 | 114 | 122 | 155 | 148 |

Значения коэффициентов в формуле (2) и постоянных времени т и т₁

Большой разброс экспериментальных точек вызван тем, что при измерениях трудно контролировать повторяемость положения образца относительно детектора. В случае с золотым покрытием разброс увеличивается из-за неоднородности толщины слоя золота по поверхности и постоянного повреждении его при перекладывании образцов.

Из таблицы видно, что постоянная времени спада активности τ_1 для образцов, насыщенных тритием при давлении 4 атм., сильно отличаются для разных сталей – она наибольшая для стали 30 и наименьшая для сплава ЭП543. Для образцов, насыщенных при 40 атм., покрытых и непокрытых золотом, постоянная времени примерно одинакова. Кроме того, видно, что число импульсов счета для всех сталей, покрытых слоем золота, имеет близкую величину.

На рис. 5 и 6 приведены энергетические спектры излучения образцов наборов 2 и 3 (без покрытия и с золотым покрытием). Регистрация спектров проводилась для образцов 2 набора на 191 день, а 3 набора на 117 день после насыщения.



Рис. 5. Энергетический спектр излучения образцов набор 2 (без покрытия)



Рис. 6. Энергетический спектр излучения образцов набора 3 (с золотым покрытием)

Из рисунков видно, что по спектрам можно идентифицировать целый ряд элементов, входящих в состав сталей:

| – для стали 30 – | Fe, Mn; |
|--------------------------|---------------------|
| – для стали 12X18H10T – | Fe, Cr, Ni, Ti; |
| – для сплава ЭП543У-ИД – | Fe, Cr, Ni, Ti, Mo. |

В спектрах образцов 3-й группы виден мощный пик М-полосы золота и ослабленное слоем золота излучение элементов сталей. Все спектры сопровождаются сплошным фоном тормозного излучения.

На рис. 7 приведен спектр излучения стеклянной микросферы, наполненной газообразной смесью D-T. В спектре присутствуют К-линии кремния и калия, входящих в состав стекла микросфер, а также тормозной фон.



Рис. 7. Спектр излучения стеклянной микросферы, наполненной газообразной смесью D-T

Обсуждение результатов

По интенсивности спектральных линий и известному составу сталей можно оценить плотность трития в излучающей области образца, используя способ фундаментальных параметров при флуоресцентном анализе [5]. Интенсивность пика анализируемого элемента цилиндрического образца, боковая поверхность которого параллельна приемной площадке детектора, можно записать в виде

$$\dot{N} = \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{2\pi} d\Phi \int_{0}^{X} x \, dx \int_{l0/2}^{l0/2} dy \int_{\alpha 1}^{\alpha 2} d\alpha \int_{0}^{r_0} w \frac{L - r \cos \alpha}{l^3} \exp\left(-\sum \mu_i \, l_i\right) r dr, \qquad (3)$$

где X – радиус приемной площадки детектора; x, Φ – полярные координаты площадки детектора; r_0 , l_0 – радиус и длина цилиндра; r, y, α – цилиндрические координаты для образца; α_1 и α_2 – предельные углы видимости детектором поверхности образца; L и l – расстояния от центра образца до центра приемной площадки детектора и от каких либо точек образца и до детектора; l_i , μ_i – длина *i*-го отрезка пути и коэффициент поглощения в образце, воздухе и материале окна детектора.

Интенсивность генерируемого в образце излучения равна

$$w = -A_{\rm T} n_{\rm T} \gamma n \int_{E_c}^{E_m} f(E) dE \int_{E_c}^{E} \frac{dR}{d\varepsilon} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon, \qquad (4)$$

где $A_{\rm T}$ и $n_{\rm T}$ – постоянная распада и плотность частиц трития в образце; γ – эффективность флуоресценции; n – плотность атомов анализируемого элемента; f(E) – функция распределения β -электронов по энергии; $\sigma(\varepsilon)$ – сечение ионизации с соответствующей оболочки (например, К-оболочки) при столкновении атома с β -электроном с энергией ε ; E_c и E_m – граничная энергия ионизации и максимальная энергия β -электронов; $d\varepsilon/dR$ – скорость потери энергии электроном при прохождении в образце.

Для проверки правильности расчетов для образцов сталей были проведены подобные расчеты для 21 микросферы, заполненных смесью D-T. При этом использовались соотношения для интенсивностей пиков кремния и калия в виде

$$\dot{N} = \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{2\pi} d\Phi \int_{0}^{X} x dx \int_{0}^{2\pi} d\phi \int_{0}^{\pi} \sin \theta d\theta \int_{r_0}^{r_0+d} w \frac{L - r \sin \theta \sin \phi}{l^3} \exp(-\sum \mu_i l_i) r^2 dr, \quad (5)$$

где X – радиус приемной площадки детектора; x, Φ – полярные координаты площадки детектора; r_0 и d – внутренний радиус и толщина стенки микросферы; r, θ , φ – сферические координаты для объема микросферы; L и l – расстояния от центра микросферы до центра приемной площадки детектора и от каких либо точек микросферы и детектора; l_i , μ_i – длина *i*-го отрезка пути и коэффициент поглощения в газе, стенке микросферы, воздухе и материале окна детектора.

Интенсивность генерируемого в стенке микросферы излучения равна

$$w = \frac{A_{\rm T} n_{\rm T}}{4\pi} \gamma n \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \cos \vartheta d\vartheta \int_0^{r_0} r^2 dr \int_{E_c}^{E_m} f(E) \int_0^{\rm Re} \phi(E, x) \sigma(\varepsilon) dx, \tag{6}$$

где $A_{\rm T}$ и $n_{\rm T}$ – постоянная распада и плотность частиц трития в микросфере; γ – эффективность флуоресценции; n – плотность ионизуемых атомов элемента; f(E) – функция распределения β -электронов по энергии; $\phi(E, x)$ – функция, учитывающая упругое рассеяние электронов; $\sigma(\varepsilon)$ – сечение ионизации с соответствующей оболочки (например, *K*-оболочки) при столкновении атома с β -электроном с энергией ε ; E_c и E_m – граничная энергия ионизации и максимальная энергия β -электронов; R_e – расстояние, на котором энергия электрона уменьшается до E_c .

Давление газа в микросферах определялось методом оптической интерферометрии [6] и использовалось для определения плотности частиц трития. Точность измерения давления составляет ± 3 атм.

В случае расчета для микросфер выражения для интенсивности более сложные из-за необходимости учитывать влияние упругого рассеяния электронов и тот факт, что газ расположен внутри микросферы, а флуоресцирующий элемент в стенке микросферы. Поэтому ожидается, что расчет плотности трития в микросфере будет менее точным, чем в случае стальных образцов. В табл. 2 приведены экспериментальные значения и результаты расчета давления смеси D-T (0,5:0,5) в микросферах по интенсивности *K*-пиков кремния и калия. В табл. 3 даны расчетные значения концентрации трития в образцах, полученные из интенсивностей пиков присутствующих в спектрах элементов, а также толщина приповерхностного слоя, из которого излучение было зарегистрировано. Под толщиной этого слоя понимается расстояние, при прохождении которого излучение с данной энергией ослабляется в 10 раз. Таким образом, представленная в таблице концентрация трития является средним значением по приповерхностной области измерения. При расчетах использовались литературные данные для распределения β-электронов по энергии, пробегов и фактора учета упругого рассеяния электронов, сечения ионизации и эффективности флуоресценции, а также спектральных коэффициентов ослабления рентгеновского излучения в [4,7–10].

Таблица 2

| | Р, атм | D /D | D (D | | |
|----------------|------------|-----------|--------------------------|-------------------------|--|
| Опт. измерения | K-серия Si | К-серия К | $P_{\rm Si}/P_{\rm Opt}$ | $P_{\rm K}/P_{\rm Opt}$ | |
| 40 | 48 | 73 | 1,2 | 1,825 | |
| 23 | 31 | 36 | 1,348 | 1,565 | |
| 19 | 37 | 9,5 | 1,947 | 0,5 | |
| 16 | 45 | 16 | 2,812 | 1,0 | |
| 20 | 22 | 12,5 | 1,1 | 0,626 | |
| 18 | 18 | 6 | 1,0 | 0,333 | |
| 17 | 49 | 9 | 2,8 | 0,514 | |
| 21 | 13 | 6,5 | 0,619 | 0,31 | |
| 21 | 19 | 5,5 | 0,905 | 0,262 | |
| 20 | 32 | 7 | 1,6 | 0,35 | |
| 22 | 17 | 9 | 0,773 | 0,409 | |
| 20 | 22 | 7 | 1,1 | 0,35 | |
| 15 | 21 | 7 | 1,4 | 0,467 | |
| 17 | 30 | 24 | 1,765 | 1,412 | |
| 17 | 23 | 14 | 1,353 | 0,524 | |
| 16 | 25 | 8 | 1,562 | 0,5 | |
| 18 | 24 | 16 | 1,333 | 0,689 | |
| 17 | 18 | 13 | 1,029 | 0,743 | |
| 16 | 24 | 14 | 1,5 | 0,875 | |
| 18 | 21 | 16 | 1,167 | 0,889 | |
| 19 | 20 | 15 | 1,053 | 0,816 | |

Определение давления газа в микросферах по рентгеновским спектрам

| Расчетные значения концентрации трития в образцах $(10^{18} \text{ см}^{-3})$ | | | | | | | |
|---|----------------------|--------------------------|----------------------|-------------------------------------|--|--|--|
| Тип стали | Элемент | Набор образцов 1 | Набор образцов 2 | Область измерения концентрации, мкм | | | |
| Сталь 30 | Fe | 3,1 | 3,9 | 49 | | | |
| 12X18H10T | Fe Cr Ni Ti | 5,9 10 8,0 4,9 | 9 25 14 16 | 21 24 10 17 | | | |
| Сплав ЭП543У-ИД | Fe Cr Ni Ti | 2,3 2,7 1,8 4,1 | 28 26 24 27 | 20 21 15 13 | | | |

Из таблицы 2 видно, что имеется значительное отличие рассчитанного значения давления от значения, определенного оптическим методом. Поэтому расчетные данные для концентрации трития можно принять как оценку, то есть с точностью до множителя 2.

Таблица 3 показывает, что разброс значений плотности трития, вычисленных с использованием характеристических пиков различных элементов, входящих в состав образцов не очень велик. Средние значения плотности трития для разных образцов и средний разброс приведены в таблице 4.

Таблица 4

| Тип стали | Набор образцов 1 | Набор образцов 2 |
|-----------------|------------------|------------------|
| Сталь 30 | 3,1 | 3,9 |
| Сталь 12Х18Н10Т | 7,2 ± 1,8 (25 %) | 16 ± 4,5 (28 %) |
| Сплав ЭП543У-ИД | 2,7 ± 0,7 (25 %) | 26 ± 2,8 (11 %) |

Средние значения плотности трития для разных образцов $(10^{18} \text{ см}^{-3})$

Из табл. 4 видно, что для стали 30 плотность трития в приповерхностном слое увеличивается лишь на 30 % при увеличении давления насыщения от 4 до 40 атм. В то же время плотность трития в нержавеющей стали увеличивается в 2,2 раза, а в сплаве ЭП543 – в 9,6 раз при таком же увеличении давления насыщения.

Поскольку газоразрядный счетчик является интегральным по энергии, в количество сосчитанных им импульсов входит большая доля тормозного излучения. На рис. 8 даны расчетный и экспериментальный спектры тормозного излучения одной из микросфер. Для расчета интенсивность тормозного излучения, генерируемого в микросфере, использовалось выражение (5), где величина w определялась выражением

$$w = \frac{A_{\rm T} n_{\rm T}}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_0^{\pi} \cos \vartheta d\vartheta \int_0^{r_0} \frac{r^2 dr}{R^2} \int_{E_c}^{E_m} f(E) \int_0^{\rm Re} \phi(E, x) \sum_i n_i \left(k \frac{d\sigma_i(k, \varepsilon)}{dk} \right) dx, \quad (7)$$

Таблина 3

где k – энергия рентгеновского кванта; n_i и $d\sigma_i(k, \varepsilon)/dk$ – плотность атомов и сечение излучения рентгеновского кванта с энергией k при торможении электрона с энергией ε [11] для элемента *i*-го сорта вещества.

Здесь согласие расчетного спектра с зарегистрированным достаточно хорошее. Таким образом, ход зависимости активности образцов от времени, регистрируемый газоразрядным счетчиком можно распространить на количественные оценки абсолютного значения концентрации трития и оценить это значение для момента времени, последующего непосредственно после насыщения.



Рис. 8. Экспериментальный и расчетный спектры тормозного излучения β-электронов в микросфере

Результаты оценки концентрации трития в приповерхностном слое в период времени, близкий к нулю приведены в табл. 5. Здесь использованы значения плотностей трития из табл. 4 в качестве исходных значений и зависимости активности от времени, приведенные на рис. 2 и 3. Из рис. 2 и 3 и табл. 4 видно, что за промежутки времени от насыщения до регистрации рентгеновских спектров скорость счета импульсов уменьшилась для стали 30 в 1,3 раза, для нержавеющей стали в 1,75 раза и для сплава ЭП543 в 4 и 2 раза в наборах 1 и 2 соответственно.

Таблица 5

| Тип стали | Набор образцов 1 | Набор образцов 2 |
|-----------------|------------------|------------------|
| Сталь 30 | 4 | 5 |
| Сталь 12Х18Н10Т | 13 | 28 |
| Сплав ЭП543У-ИД | 11 | 51 |

Оценка концентрации трития сразу после насыщения (10^{18} см⁻³)

Заключение

Экспериментально исследована кинетика истечения трития из образцов трех типов сталей – сталь 30, нержавеющая сталь 12Х18Н10Т и сплав ЭП543У-ИД. Истечение имеет почти экспоненциальный характер. В случае, когда давление газа при насыщении составляло 4 атм., постоянная времени истечения трития была различной для разных сталей – 267 суток для стали 30, 126 сут. для нержавеющей стали и 43 сут. для сплава ЭП543У-ИД. С повышением давления насыщения до 40 атм. постоянная времени истечения становилась одинаковой для всех сталей и составляла ~ 113 сут. для непокрытых и 130–150 сут. для покрытых слоем золота образцов.

Показано, что использование способа фундаментальных параметров при флуоресцентном анализе позволяет проводить полуколичественные измерения концентрации трития и изучение ее изменения со временем в приповерхностном слое различных насыщенных образцов. Уточнение значений фундаментальных параметров, тщательная фиксация геометрии измерений и развитие учета неупругого рассеяния электронов в расчетной методике позволит значительно улучшить точность измерений. Расчетные оценки абсолютного значения плотности трития в приповерхностном слое образцов с использованием экспериментальных интенсивностей пиков характеристического излучения дали величины $4 \cdot 10^{18}$, $13 \cdot 10^{18}$ и $11 \cdot 10^{18}$ см⁻³ в момент времени сразу после насыщения при давлении 4 атм. и $5 \cdot 10^{18}$, $28 \cdot 10^{18}$ и $51 \cdot 10^{18}$ см⁻³ при давлении 40 атм. для стали 30, нержавеющей стали и сплава ЭП543 соответственно.

Список литературы

1. Masao Matsuyama, Tadayuki Murai, Kuniaki Watanabe. Quantitative measurement of surface tritium by β -ray-induced *x*-ray spectrometry. Fusion science and technology. Vol. 41. May 2002. P. 505.

2. Shmayda C. R., Shmayda W. T., Kherani N. P. Monitoring tritium activity on surfaces: recent development. Fusion science and technology. Vol. 41. May 2002. P. 500.

3. Izgorodin V. M., Pepelyaev A. P., Ignat'ev Yu. V., Solomatina E. Yu. Research of Steel Saturability and Desorption of Heavy Hydrogen Isotope. In «Target technology development for the research of high energy density physics and inertial fusion at the RFNC-VNIIEF». Laser and Particle Beams. Vol. 27. Issue 04. Dec. 2009. P. 657–680.

4. Немец О. Ф., Гофман Ю. В. Справочник по ядерной физике. Киев: Наукова думка, 1975.

5. Mantler M. «Advances in Fundamental Parameter Methods for Quantitative XRFA.» Advances in *X*-Ray Analysis. 1987. Vol. 30. P. 97–104.

6. Веселов А. В., Дудин А. В., Комлева Г. В., Пухов Ю. Д. «Интерференционный метод контроля количества газов в мишенях для ЛТС.» Квант. электроника. 1981. Т. 8, № 5. С. 1111.

7. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979.

8. Павлова Л. А., Белозерова О. Ю., Парадина Л. Ф., Суворова Л. Ф. Рентгеноспектральный электронно-зондовый анализ микрообъектов. Новосибирск: Наука, 2000.

9. Мухин К. Н. Экспериментальная ядерная физика. Т. 1. М.: Атомиздат, 1974.

10. Krause M. O. «Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L Shells.» J. Phys. Chem. Ref. Data. 1979. Vol. 8, N 2. P. 307.

11. Pratt R. H., Tseng H. K., Lee C. M., Lynn Kissel. «Bremsstrahlung Energy Spectra from Electrons Kinetic Energy 1 keV $\leq T_1 \geq$ 2000 keV Incident on Neutral Atoms 2 $\leq Z \geq$ 92.» Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1977. Vol. 20, N 2. P. 175.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ РЕЖИМОВ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТРИТИЯ В ТИТАНЕ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ЕГО ЗАХОРОНЕНИЯ

А. В. Стеньгач, А. И. Тарасова, В. Н. Голубева, И. М. Миронова

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Россия steng3@dep19.vniief.ru

Введение

Оборудование, работающее непо-средственно в контакте с тритием, а также конструкционные элементы ядерных реакторов, например, бериллиевые блоки замедлителей и отражателей нейтронов, в процессе эксплуатации насыщаются тритием. При их замене они подлежат утилизации как высокоактивные отходы. Стоимость захоронения высокоактивных отходов достаточно высокая. Конструкционные элементы иногда имеют достаточно сложные и объемные конфигурации. Компактирование их весьма проблематично, а иногда и невозможно. Это относится к бериллиевым блокам ядерных реакторов [1].

Для снижения активности отходов и перевода их в разряд низкоактивных иногда бывает достаточно провести термическую детритизацию конструкционных материалов. Выделяющийся в процессе детритизации газообразный тритий предлагается сорбировать с помощью «ловушек», содержащих гидридообразующий металл.

Наиболее подходящим и дешевым гидридообразующим металлом является губчатый титан, полученный магниетермическим методом.

При сорбировании трития титановой «ловушкой» может образовываться как фаза титана с растворенным тритием (TiT_{0,2}), так и фаза дитритида титана (TiT_{1,6-2,0}) или смесь этих двух фаз. Появление фазы дитритида титана в титановой «ловушке» недопустимо, так как из фазы дитритида при достижении атомного отношения а. о. $He_{oбp}/Ti > 0,3$ (3–4 года хранения) начинает выделяться газообразный радиогенный гелий-3 [2, 3], что может привести к разгерметизации контейнера (титановой «ловушки»), предназначенного для захоронения в «могильниках» высокоактивных отходов.

С целью недопущения образования фазы дитритида титана предполагается провести термическую нормализацию титановой «ловушки» и приведение степени насыщения не превышающей а. о. T/Ti = 0,2. В этом случае не будет достигаться критическая концентрация гелия в твердой фазе тритида титана (а. о. $He_{oбp.}/Ti > 0,3$) и, соответственно, выделения гелия-3 в газовую фазу в значительных количествах наблюдаться не будет.

Термическая нормализация подразумевает нагрев и выдержку при повышенных температурах в течение определенного времени.

В данной работе представлены результаты выбора оптимальных температурно-временных режимов выдерживания титан-тритиевых «ловушек» для образования тритида состава TiT_{0,2}.

Результаты и обсуждение

В качестве исходного материала использовался губчатый титан, приготовленный магниетермическим способом. Титановый порошок имел малую долю примесей. Так суммарная массовая доля примесей магния, алюминия, железа, никеля и хрома не превышала 0,2 %.

Все опыты были проведены на модифицированной стеклянной установке Сивертса при давлениях ниже 100 КПа. Тритий для проведения опытов получали путем термического разложения тритида титана. При этом объемное содержание трития в газовой фазе составляло 98 %, остальное – дейтерий и протий.

Были проведены опыты по поглощению трития термически активированным порошком титана в режиме подвода газа с одной стороны («тупиковый вариант») и с проходом газа через прессованный (50 % пор) порошок титана. Начальное давление трития в этих опытах составляло не выше 33 КПа, а конечное давление не превышало 3 КПа.

Рентгенофазовый анализ послойного среза «ловушки» показал, что идет послойное насыщение титанового порошка, запрессованного в «ловушку», и необходимо перераспределение поглощенного трития.

Эксперименты по перераспределению трития проводили в следующей редакции: на дно кварцевого стаканчика засыпали порошок дитритида титана, имеющего состав $TiT_{1,97}$, далее устанавливали фильтр из пористого молибдена, на который помещали таблетку из порошка титана, спрессованную до относительной плотности 50 %. Удельное газосодержание порошка губчатого титана составляло не более 7 см³/г. Соотношение масс дитритида титана и титана было выбрано таким образом, чтобы после термической нормализации получился тритид титана состава TiT_{0.2}.

Кварцевую ампулу откачивали до давления не превышающего $1 \cdot 10^{-2}$ Па. Затем откачку ампулы перекрывали и начинали нагрев образцов в замкнутом объеме со скоростью, не превышающей 15 °C/мин, до заданной температуры. Далее образцы выдерживали при температуре 350, 400 и 500 °C в течение 0,5; 1; 2; и 3-х ч при каждой температуре. После выдержки температуру ампулы снижали до комнатной и проводили рентгенофазовый анализ как порошка тритида титана, так и титановой таблетки. Результаты рентгенофазового анализа представлены в табл. 1 и 2 соответственно.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-20 с использованием излучения Со_{ка́}. Степень насыщения тритидной фазы титана оценивали по величине периода кристаллической решетки.

| Drong puttopyrku u | Температура прогрева, °С | | | | |
|--------------------|---|---|---|--|--|
| время выдержки, ч | 350 | 400 | 500 | | |
| 0,5 | TiT _{1,6} | TiT _{1,6} ; TiT _{0,2} | TiT _{1,6} ; TiT _{0,2} | | |
| 1,0 | TiT _{1,6} ; TiT _{0,2} | TiT _{1,6} ; TiT _{0,2} | TiT _{0,2} | | |
| 2,0 | TiT _{1,6} ; TiT _{0,2} | TiT _{1,6} ; TiT _{0,2} | TiT _{0,2} | | |
| 3,0 | TiT _{1,6} ; TiT _{0,2} | TiT _{1,6} ; TiT _{0,2} | TiT _{0,2} | | |

Фазовый состав порошка тритида титана

Таблица 2

Фазовый состав таблетки титана

| Drave average v | Температура прогрева, °С | | | |
|-------------------|--------------------------|---|---|--|
| оремя выдержки, ч | 350 | 400 | 500 | |
| 0,5 | TiT _{0,2} | TiT _{1,6} ; TiT _{0,2} | TiT _{1,6} ; TiT _{0,2} | |
| 1,0 | TiT _{0,2} | TiT _{1,6} ; TiT _{0,2} | TiT _{0,2} | |
| 2,0 | TiT _{0,2} | TiT _{1,6} ; TiT _{0,2} | TiT _{0,2} | |
| 3,0 | TiT _{0,2} | TiT _{1,6} ; TiT _{0,2} | TiT _{0,2} | |

Поскольку порог обнаружения фаз титана и тритида титана с помощью рентгенофазового анализа не превышает 5 % масс., было проведено определение удельного газосодержания трития в таблетке титана. Удельное газосодержание в титане определяли путем сплавления его с медью при температуре 1300 °C. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Удельное газосодержание в таблетке титана после прогрева

| | Удельное газосодержание, см ³ /г | | | | |
|-------------------|---|-----|-----|--|--|
| Время выдержки, ч | Температура прогрева, °С | | | | |
| | 350 | 400 | 500 | | |
| 0,5 | 11 | 30 | 39 | | |
| 1,0 | 18 | 30 | 39 | | |
| 2,0 | 20 | 35 | 40 | | |
| 3,0 | 23 | 40 | 40 | | |

Из результатов, представленных в табл. 1, 2 и 3, следует, что перераспределение газа происходит при всех температурах, а равномерное перераспределение – только при температуре 500 °C в течение не менее часа. При этом степень насыщения всей массы титана соответствует а. о. Т/Ті = 0,17.

Таблина 1

Выводы

Для равномерного распределения трития в титановой «ловушке», предназначенной для захоронения, необходимая температура нагрева составляет 500 °C и время выдержки при этой температуре не менее часа.

Работа выполнена при поддержке проекта МНТС № 3381.

Список литературы

1. Scaffidi-Argentina F. Tritium and helium release from neutron irradiated beryllium pebbles from the EXOTIC-8 irradiation // Proceedings of the 21-st Symposium on Fusion Technology. September 11–15, 2000. Madrid, Spain.

2. Родин А. М., Суренянц В. В. ЖФХ. 1971, № 40. С. 1004.

3. Beavis L. C. Metal Tritides Emission. SAND - 0649. 1980.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРИСТОГО УГЛЕРОДА И ГИДРИДООБРАЗУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ДЕТРИТИРОВАНИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. В. Стеньгач, Н. Т. Казаковский, В. Н. Голубева, А. И. Тарасова, О. Б. Масленникова, А. П. Пурьева

На основании проведенных исследований предложены: принципиальная схема перевода крупногабаритных высокоактивных радиоактивных отходов в категорию низкоактивных путем удаления изотопов водорода, метод компактирования изотопов водорода для последующего их захоронения как низкоактивных отходов.

Оборудование, работающее непосредственно в контакте с тритием, а также конструкционные элементы ядерных реакторов, например, бериллиевые блоки замедлителей и отражателей нейтронов, насыщаются тритием [1]. При замене этих элементов они могут относиться к категории как среднеактивных, так и высокоактивных радиоактивных отходов. Стоимость захоронения высокоактивных отходов достаточно высокая. Для снижения активности отходов и перевода их в разряд низкоактивных иногда бывает достаточно провести термическую детритизацию конструкционных материалов. При этой операции недопустим выход трития в окружающую среду. В процессе детритизации выделяющийся тритий необходимо собирать. Задача сорбирования трития усложняется тем, что процесс детритизации проводят в режиме динамического вакуума, и к тому же из обезгаживаемых материалов выделяются и другие сопутствующие газы: He, O_2 , N_2 , CO_2 и т. д. Для эффективного и полного поглощения изотопов водорода необходимо отделить их от других газов и желательно повысить парциальное давление изотопов водорода в газовой фазе.

Наиболее компактным сорбентом трития являются гидридообразующие металлы. После поглощения гидридообразующими металлами трития предполагается их последующее захоронение в герметичных контейнерах. При этом тритиды металлов должны обладать достаточно высокой химической стойкостью и не выделять значительного количества гелия-3, образующегося в результате радиоактивного распада трития.

Тритий и примесные газы, выделяющиеся при вакуумной термообработке конструкционных материалов, предлагается вначале адсорбировать на нанодисперсном пористом углероде, температура которого поддерживается на уровне 77 К. При повышении температуры углерода до комнатной выделившийся газ пропустить через цеолит с целью адсорбции примесных газов, а очищенный тритий поглотить гидридообразующими металлами [2]. Схема такой установки представлена на рис. 1.



Рис.1 Схема обезгаживания изделий, подлежащих утилизации: 1 – емкость для термообработки; 2 – вакуумный насос; 3 – блок с углеродом; 4 – блок с цеолитом; 5 – блок с гидрообразующим металлом; 6 – баллон с водородом

В качестве гидридообразующего металла был выбран титан, т. к. равновесные давления изотопов водорода над тритидом титана состава $TiT_{1,8}$ при комнатной температуре малы и не превышают ~ 10^{-6} Па [3]. На рис. 2 представлена экспериментально полученная авторами зависимость концентрации гелия оставшегося в твердой фазе тритида титана (а. о. $He_{oбp}/Ti$) от количества образовавшегося гелия (а. о. $He_{oбp}/Ti$) [4].



Рис. 2. Зависимость концентрации гелия в твердой фазе тритида титана от количества образовавшегося гелия

Интенсивное выделение гелия-3 из твердой фазы тритида титана наблюдается при количестве образовавшегося гелия а. о. $He_{oбp}/Ti > 0,35$. Такое количество гелия образуется примерно через 3,5–4 года. Если не доводить степень насыщения титана тритием выше атомного отношения T/Ti $\approx 0,3$, то выделения гелия в газовую фазу происходить не будет.. Для получения более равномерного распределения трития в титане перед захоронением его предлагается донасыщать протием, до суммарного а. о. $\sum (H+T)/Ti = 1,8-1,9$. В этом случае будет отсутствовать опасность разгерметизации контейнера, из-за давления радиогенного газообразного гелия. Заполненные контейнеры можно захоранивать в «могильниках» для высокоактивных отходов.

Список литературы

1. Scaffidi-Argentina F. Tritium and helium release from neutron irradiated beryllium pebbles from the EXOTIC-8 irradiation/ Proceedings of the 21-st Symposium on Fusion Technology (SOFT-21). Madrid, Spain. September 11–15, 2000. Part B // Fusion Engineering and Design. 2001. Vol. 58–59. P. 641–645.

2. Пат. РФ № 2323157, СО1В23/00, опубл. Б. И. № 12, 27.04.2008.

3. Софьина В. В, Азарх З. М. и др. Исследование системы титан-водород // Препринт 29–93. РФЯЦ-ВНИИЭФ, 1993.

4. Стеньгач А. В., Гаврилов П. И. и др. Изучение состояния твердой фазы тритидов металлов методом малоуглового рентгеновского рассеяния // Сборник докладов на ICHMS, 2001. 16–22 сентября 2001 г. С. 266–267.

ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЗАЦИИ РАБОТ С ТРИТИЕМ В ФГУП «ВНИИА им. Н. Л. ДУХОВА»

А. С. Хапов, В. Г. Киселёв

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова», г. Москва vniia4@vniia.ru

Описан комплекс технологического, инженерно-защитного оборудования и системы радиационного контроля, обеспечивающего безопасность при производстве содержащих тритий нейтронных трубок в ФГУП «ВНИИА им. Н. Л. Духова» в условиях расположения промышленной площадки в селитебной зоне Москвы.

Введение

ФГУП «ВНИИА им. Н. Л. Духова» является разработчиком и производителем генераторов нейтронов различного назначения и используемых в этих генераторах нейтронных трубок. Для генерирования нейтронов в подавляющем большинстве производимых во ВНИИА нейтронных трубках используется ядерная реакция [1]:

$${}^{2}\text{H} + {}^{3}\text{H} \rightarrow {}^{4}\text{He} + n + 17,588 \text{ M}\Im\text{B}.$$
 (1)

Таким образом, при производстве большинства типов нейтронных трубок во ВНИИА используется тритий. Ниже рассмотрены особенности работ с тритием при изготовлении нейтронных трубок. Эти особенности не характерны для других предприятий, осуществляющих обращение и переработку трития, однако они обязательны для обеспечения безопасности персонала, населения и окружающей среды при производстве нейтронных трубок.

ФГУП ВНИИА находится в Москве и расположен в селитебной зоне с плотной застройкой жилых домов, детских дошкольных и образовательных учреждений, прилегающих к периметру предприятия. Санитарно-защитная зона совпадает с периметром территории ВНИИА. Такое расположение промышленной площадки накладывает очень жесткие требования к обеспечению радиационной безопасности при проведении работ с тритием, в частности разрешенный Москомприроды годовой выброс равен 65 ГБк. Эти обстоятельства вынудили ВНИИА создать единый комплекс, в который интегрировано технологическое и инженерно-защитное оборудования, а также система радиационного контроля. Этот комплекс функционирует как единое целое и управляется системой радиационного контроля.

Некоторые особенности организации технологического процесса изготовления нейтронных трубок

При изготовлении нейтронных трубок технологические операции, при выполнении которых происходит обращение трития, можно условно разделить на две группы. Во-первых, операции, на которых тритий присутствует в связанном состоянии. И, во-вторых, операции, при выполнении которых часть трития переходит из связанного в газообразное состояние либо полностью, либо частично. К этой же группе следует отнести единственную при производстве нейтронных трубок операцию, при выполнении которой тритий переводится из связанного состояния в газообразное, а затем – осаждается на деталях нейтронных трубок.

Традиционно работа с газообразным тритием и его соединениями проводится в вытяжных шкафах, боксах и камерах с вмонтированными резиновыми перчатками [2]. Однако ряд финишных технологических операций с деталями, содержащими тритий в связанном состоянии, не мог быть выполнен в указанных условиях. Дело в том, что нейтронная трубка является электровакуумным прибором, и для ее изготовления необходимо создать условия, удовлетворяющие требованиям электровакуумной гигиены. До недавнего времени создать такие условия в перчаточных боксах (не говоря уже о вытяжных шкафах) не представлялось возможным. Сборка нейтронных трубок осуществляется в так называемых «чистых» комнатах (clean rooms) с очень малой концентрацией частиц пыли в воздухе (до 5 частиц на дм³) и очень маленькими размерами самих частиц (диаметром несколько мкм). Очистка воздуха достигается за счет многократного повторного прохождения воздушной массы через фильтры (рециркуляции), при этом воздух движется в направлении от потолка к полу. Такое движение обеспечивает наименьшее отделение частиц пыли с поверхности пола и стен, хотя и противоречит общепринятым канонам организации безопасных условий труда, требующим создание движения воздуха в направлении от оператора, работающего с вредным веществом, а не наоборот. Кроме того, рециркуляция воздуха без очистки от трития не разрешается санитарными правилами [3, 4]. Тем не менее, высокое качество нейтронной трубки может быть получено только в чистых помещениях и только при выше оговоренном направлении движения воздуха. Такой подход оправдывается тем, что поступление трития в организм персонала на этих операциях очень мал, и доза внутреннего облучения находится на нижней границе уровня регистрации. Это объясняется тем, что выделение трития из содержащих тритий деталей (в качестве сорбента трития в нейтронных трубках используется титан) не превышает 26 Бк/с на 1 Ки (37 ГБк) трития в связанном состоянии [5]. Технологический процесс предполагает работу с содержащими тритий деталями вне ограничивающих выброс трития объемов в течение не более двух часов. Так что годовой выброс трития чрезвычайно мал (меньше M3A для трития, который равен 1 ГБк [6]).

Второй особенностью работ с тритием при производстве нейтронных трубок является сравнительно малое перерабатываемое его количество. Это обстоятельство осложняет его учет и контроль, как специальный неядерный материал. Малые выбросы трития предопределяют сложности, как в его регистрации, так и в создании очистных устройств, поскольку эффективность каталитической очистки газов при низком содержании водорода практически не поддается теоретической оценке, а коэффициент очистки увеличивается с ростом концентрации трития в очищаемой газовой смеси [5].

Оценка выбросов трития при изготовлении нейтронных трубок во ВНИИА

Технологические операции с переходом трития в газообразное состояние проводятся в герметичных объемах электрофизических установок, в которых создается по требованиям технологического процесса глубокий вакуум. Во время проведения операции тритий выделяется в герметичный объем рабочей камеры технологической установки и откачивается средствами создания вакуума (вакуумными насосами) установок. Часть работ с деталями, которые содержат тритий в связанном состоянии, в настоящее время проводится без защитного оборудования. Часть же таких операций, где технологическое оборудование допускает размещение в перчаточных боксах, проводится в перчаточных боксах с осушенной инертной газовой средой.

Наиболее опасной с точки зрения возможности реализации значительного по величине выброса трития в воздух рабочего помещения является операция отбора потребного количества трития из урановой ловушки и перепуск этого количества в рабочий объем установки осаждения трития на детали нейтронной трубки. После отбора требуемого количества из урановой ловушки тритий осаждается на находящиеся в рабочей камере установки заготовки деталей нейтронной трубки. Операция отбора трития из урановой ловушки и последующее его осаждение на детали является единственной при производстве нейтронных трубок операцией, при которой тритий специально переводится в газообразное состояние. К этой же группе операций следует отнести и те, при выполнении которых тритий переходит из связанного в деталях состояния (или при определенных условиях может перейти) в газообразное состояние, как правило, частично. Это операция заварки нейтронной трубки и операция ее вакуумно-термической обработки. На первой из перечисленных операций осуществляется сварка элементов конструкции нейтронной трубки с корпусом электронным лучом. При несоблюдении требований технологического процесса возможен разогрев содержащих тритий деталей и выброс его в объем рабочей камеры установки электронно-лучевой сварки. Величина выброса будет зависеть от степени и продолжительности разогрева деталей. При соблюдении технологического процесса выброс трития практически отсутствует. На второй из выше поименованных операций нейтронные трубки в течение нескольких часов находятся при повышенной температуре – отжиге. Этот отжиг происходит при постоянной откачке внутреннего объема нейтронных трубок. Из-за нагрева содержащих тритий деталей на этой операции происходит частичная (запланированная) потеря трития, который удаляется средствами создания вакуума из объемов нейтронных трубок и установки.

Выброс трития при работах по осаждению можно оценить следующим образом. После завершения осаждения трития на детали нейтронной трубки остаточный тритий из внутренних объемов установки осаждается на специальную урановую ловушку, входящую в состав установки для осаждения трития. Остальной же тритий, который не был поглощен ураном, эвакуируется средствами создания вакуума установки и определяет выброс (A_1)

$$A_1 = V(OAT)_U d, \tag{2}$$

где $V = 500 \text{ см}^3$ – внутренние объемы установки осаждения трития; $(OAT)_U = 0,13 \text{ MБк/см}^3$ – равновесное давление трития над тритидом урана при комнатной температуре [5]; d – количество операций в году. Из (2) видно, что $A_1 \sim 16 \text{ ГБк/год}$. Кроме выброса A_1 , который удаляется из установки осаждения средствами создания вакуума, после вскрытия рабочей камеры установки при извлечении готовых деталей произойдет выброс (A_2) в окружающий установку воздух за счет десорбции трития с внутренних поверхностей рабочей камеры. Практика работы во ВНИИА показала, что величина выброса A_2 изменяется в пределах от 10 до 100 МБк за вскрытие.

При соблюдении требований технологии выброс трития на операции заварки нейтронной трубки определяется равновесным давлением трития над содержащей тритий деталью (A₃) и скоростью его выделения из детали при комнатной температуре (A₄). Из [7] известно, что равновесное давление водорода над гидридом титана при комнатной температуре находится в диапазоне $(1,3 \cdot 10^{-9}...1,3 \cdot 10^{-10})$ Па, что соответствует объемной активности трития (130...1300) Бк/м³. Выброс трития (A₃) можно оценить по формуле

$$A_3 = V_{\text{Y} \ni \text{JC}}(\text{OAT})_{\text{Ti}} n d, \tag{3}$$

где $V_{\rm YЭЛC} = 0.25 \text{ м}^3$ – объем рабочей камеры установки электронно-лучевой сварки; (ОАТ)_{Ti} = 1300 Бк/м³ – равновесное давление трития над тритидом титана при комнатной температуре; *n* – количество заварок нейтронных трубок в день; *d* количество рабочих дней в году. Указанный выброс очень мал и его порядок составляет ~ 0.8 МБк/год.

Выброс трития в процессе откачки рабочей камеры установки электронно-лучевой сварки (А₄) можно оценить по формуле

$$\mathbf{A}_4 = q \mathbf{A}_{\Sigma} t, \tag{4}$$

где q = 26 Бк/с – скорость выделения трития из тритида титана на 37 ГБк (1 Ки) содержащегося в нем трития [5]; A_{Σ} – суммарная активность трития в камере установки; t = 1,5 ч – время обработки нейтронной трубки в установке электронно-лучевой сварки. $A_4 \sim 0,21$ ГБк/год.

Величина выброса трития (A₅) при вакуумно-термической обработке нейтронных трубок (в зависимости от типа нейтронной трубки) может рав-

няться (5…10) % от исходного количества трития. По оценкам ВНИИА $A_5 \sim 5,6$ ТБк/год.

Таким образом, выбросы трития (A_{φ}) с форвакуумными выхлопами из технологических установок равны

$$A_{\phi} = A_1 + A_3 + A_4 + A_5. \tag{5}$$

Подставляя выше оцененные числовые значения, получаем, что $A_{\varphi} \sim 5,6~TБк/год.$

Годовой выброс (A_{Bck}) при вскрытии рабочей камеры установки осаждения равен

$$A_{Bck} = A_2 d \sim 2,5 \ \Gamma \delta \kappa /
m{год.}$$
 (6)

Отметим, что технически выбросы A_{ϕ} и A_{Bck} (по крайней мере, их часть) можно собрать и подвергнуть очистке известными способами, что и реализовано во ВНИИА.

Организация очистки выбросов трития во ВНИИА

В настоящее время во ВНИИА подвергаются очистке все форвакуумные выбросы из вакуумных установок, в которых происходит осаждение трития на детали нейтронных трубок, а также обработка содержащих тритий деталей с их нагревом (или возможным нагревом при нарушении технологического процесса). Кроме того, в целях обеспечения безопасности персонала установка осаждения трития на детали нейтронных трубок размещена в герметичном перчаточном боксе с осушенной инертной газовой средой. Для поддержания внутри бокса требуемой влажности и требуемой остаточной концентрации кислорода газовая среда находится в состоянии постоянной рециркуляции через блок осушки и очистки от кислорода. Это позволяет очищать газовую среду перчаточного бокса также и от трития, который выделяется при нагреве урановых ловушек и проведении процесса его осаждения на детали нейтронных трубок вследствие диффузии через конструкционные материалы, а также после вскрытия рабочей камеры установки осаждения для выгрузки готовой продукции или для загрузки заготовок.

Во ВНИИА для очистки выбросов применен способ каталитического окисления трития с последующим поглощением его оксида при помощи молекулярных сит (цеолитов). Установка очистки форвакуумных выбросов (УОГ-1), схема которой приведена на рис. 1, построена по традиционной схеме [5] и имеет два идентичных контура – грубой и тонкой очистки. Накопление загрязненной тритием газовой смеси происходит в ресивере первого контура, который является приемником для всех форвакуумных выхлопов участка производства нейтронных трубок. После снижения концентрации трития до 0,1 ГБк/м³ газовая смесь перекачивается в ресивер второго контура и очищается до объемной активности (концентрации) 0,44 МБк/м³. Такая газовая смесь выбрасывается в окружающую среду.



Рис. 1. Схема установки очистки форвакуумных выбросов (УОГ-1): PEC1, PEC2 – ресиверы: КАТ1, КАТ2 – катализаторы; MC1, MC2 – молекулярные сита; ВД1, ВД2 – воздуходувки

Очистка выбросов трития из установки осаждения проводится по более сложной схеме, представленной на рис. 2. Как отмечалось ранее, сама установка размещена внутри перчаточного бокса. Форвакуумный выброс из нее направляется в приемный ресивер установки очистки УОГ-1. Газовая среда внутри бокса подвергается очистке установкой УОГ-2, которая похожа на УОГ-1, но имеет свои особенности. Например, она имеет большее число молекулярных сит, имеет ресивер, предназначенный для сбора потенциально загрязненного газа в процессе регулирования давления внутри перчаточного бокса, и некоторые другие особенности. Отметим, что в процессе работы внутри перчаточного бокса периодически создается повышенное давление рабочей среды (азота), например, в моменты, когда оператор вкладывает руки в перчатки бокса или когда осуществляется нагрев урановой ловушки или рабочей камеры. Этот потенциально загрязненный тритием избыточный азот системой регулирования давления бокса перепускается в ресивер установки очистки УОГ-2 (на рис. 2 не показан), а оттуда – в ресивер РЕС1 установки УОГ-1 (рис. 1). Таким образом, при насыщении деталей тритием среда перчаточного бокса очищается установкой очистки УОГ-2 в рециркуляционном режиме без выброса в вентиляционную систему. Форвакуумный выброс из установки насыщения, а также периодически накапливаемый в ресивере УОГ-2 азот в результате регулировании давления в перчаточном боксе направляются в установку очистки УОГ-1, где проходят очистку с форвакуумными выбросами других установок Непосредственный выброс из установки очистки в вентиляционную систему отсутствует.



Рис. 2. Схема очистки выбросов трития из установки осаждения

Радиационный и дозиметрический контроль

Радиационный и дозиметрический контроль традиционно [8] подразделен на две основные части: во-первых, контроль за радиационной обстановкой в помещениях и на территории предприятия и, во-вторых, индивидуальный дозиметрический контроль за внешним и внутренним облучением персонала.

Во всех помещениях, в которых ведутся работы с тритием, установлены радиометры трития, которые непрерывно измеряют объемную активность трития в воздухе этих помещений. Также непрерывно производится отбор проб и измеряется объемная активность воздуха во всех воздуховодах вентиляционных систем, обслуживающих участок по производству нейтронных трубок. По плану службы радиационного контроля проводится контроль загрязнения поверхностей помещений и оборудования методом влажных мазков, которые в дальнейшем анализируются на жидкосцинтилляционном анализаторе α, β-излучений. Также по плану службы радиационного контроля проводится контроль поступления трития в организм лиц из числа персонала взятием путем отбора конденсата воды из выдыхаемого воздуха и анализа его на жидкосцинтилляционном анализаторе α, β-излучений. Контроль накопления трития в объектах внешней среды проводится по плану, согласованному с органами, осуществляющими государственный санитарно- эпидемиологический надзор. С ними согласованы точки отбора проб внешней среды и периодичность их отбора. После приготовления счетных проб они анализируются на жидкосцинтилляционном анализаторе α, β-излучений.

За три года производства нейтронных трубок во ВНИИА содержание трития в объектах внешней среды не превысило исходные фоновые значения. Уровни облучения персонала не превышают нижней границы уровня регистрации.

Взаимодействие системы радиационного контроля, технологического и инженерно-защитного оборудования

Ранее отмечалось, что технологическое, инженерно-защитное оборудование и система радиационного контроля функционируют как единый комплекс, который управляется исходя из приоритетов обеспечения безопасных условий труда и безопасности населения и окружающей среды.

Инженерно-защитное оборудование включает в себя установки очистки газов от трития (УОГ-1 и УОГ-2) и линию перчаточных боксов с контролируемой инертной газовой средой и контролируемым содержанием трития внутри боксов. Следует подчеркнуть, что все инженерно-защитное оборудование может работать как в полуавтоматическом, так и в автоматическом режимах. При этом логика работы инженерно-защитного оборудования такова, что в случае его неисправности, включение связанного с ним технологического оборудования невозможно до устранения неисправности. Также невозможно открытие шлюзов перчаточных боксов, если уровень объемной активности трития в них выше установленного порогового значения. Если в приемном ресивере УОГ-1 недостаточно места для приема газа из технологического оборудования, установка очистки подаст команду, запрещающую включение технологического оборудования. Аналогичным образом происходит блокировка включения оборудования при неисправной системе радиационного контроля или при обнаружении в системе рециркуляции воздуха в чистых помещениях объемной активности трития выше порогового значения.

Выводы

В ФГУП «ВНИИА им. Н. Л. Духова» освоено производство нейтронных трубок для генераторов нейтронов с энергией 14,1 МэВ, использующих ядерную реакцию ${}^{3}t(d, n)^{4}$ Не. Для создания безопасных условий труда и обеспечения безопасности населения и окружающей среды во ВНИИА построен комплекс инженерно-защитного и технологического оборудования, который управляется системой радиационного контроля. Накопление трития в объектах внешней среды (в пробах почвы, дождевой воды, талого снега и объектах растительного мира – траве, листьях растений) за три года производства нейтронных трубок не превысило первоначально измеренных фоновых значений, благодаря правильным техническим решениям системы радиационной безопасности. Годовые выбросы трития через вентиляционные системы не превысили установленного разрешенного значения. Внедрение указанного комплекса позволило не только обеспечить безопасное ведение работ, но в отдельных случаях повысить качество продукции за счет использования перчаточных боксов с контролируемой по составу газовой средой внутри них.

Список литературы

1. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. С. 1008.

2. Гусев Г. Г., Капустин Ю. М. Тритий в органической химии. М.: Атомиздат, 1966.

3. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99): 2.6.1. Ионизирующее излучение, радиационная безопасность СП 2.6.1. 799-99. М.: Минздрав России, 2000. С. 98. (Гос. сан. эпид. нормирование Рос. Фед. Гос. сан. эпид. правила и нормативы).

4. Радиационная безопасность при работе с тритием и его соединениями (СП РБ – РТС – 04). Санитарные правила СП 2.6.1.05 – 04.

5. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 248.

6. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009): Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. С. 100.

7. Ижванов Л. А., Фадеев В. Н. Известия АН СССР. Металлы. 1986, № 1. С. 66.

8. Дозиметрический и радиометрический контроль при работе с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений: (Методическое руководство). В 2-х томах / Под общей ред. В. И. Гришмановского. Т. 1. Организация и методы контроля. М.: Энергоиздат, 1980. С. 272.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ БЕЗВОЗВРАТНЫХ ПОТЕРЬ ЯДЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. В. Порошин

Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение "МАЯК"»

Изложен подход к оценке безвозвратных потерь ядерных материалов на основании набора статистических данных. Предложен алгоритм вывода уравнения нормы безвозвратных потерь, а также метод отбраковки «грубых» измерений при наборе статистики.

Введение

Одной из основных проблем учета и контроля ядерных материалов (ЯМ) является задача определения количества ЯМ, ушедших в безвозвратные потери. При этом, если потери за счет радиоактивного распада еще можно оценить по теоретическим формулам, то оценка безвозвратных технологических потерь вызывает определенные сложности.

Технологические потери определяются особенностями технологического процесса, устройством оборудования, свойствами самого материала и рядом других факторов.

Один из подходов оценки технологических потерь состоит в оценке этих самых факторов и влиянии их на количество потерь. Данный подход требует фундаментальных исследований и скрупулезных расчетов. При этом полученный результат не всегда бывает достаточно точным.

В большинстве случаев за безвозвратные потери принимается разница между теоретическим (документальным) количеством материала на конец межбалансового периода и количеством материала, определенным в результате физической инвентаризации, а норма безвозвратных потерь определяется, как максимально возможная разница между теоретическим и фактическим количеством материала. В этом случае инвентаризационная разница (ИР) всегда будет равна нулю. Однако, в случае возникновения систематической ошибки при измерениях в межбалансовый период, может возникнуть ситуация, когда теоретическое количество материала окажется меньше фактического, то есть потерь не будет, а будет необъяснимая положительная ИР. Чтобы избежать подобной ситуации, все-таки безвозвратные потери должны определяться по отдельной методике. Один из возможных подходов к оценке безвозвратных потерь и норм безвозвратных потерь будет приведен ниже. Метод не требует фундаментальных исследований свойств материала и рассмотрения конструктивных особенностей установок. Метод основывается на статистической оценке потерь материала за некоторое количество периодов.

Метод применим к производствам с устоявшимся технологическим процессом.

Описание метода (набор статистики)

Во многих технологических процессах количество безвозвратных потерь, а также номы безвозвратных потерь, определяется, как функция от количества выпускаемой готовой продукции на данном технологическом переделе. Поэтому необходимо создать набор статистических данных по потерям в привязке к выпускаемой продукции. Предлагается определить следующие величины для каждого периода:

НК – количество материала на начало периода по данным физической инвентаризации;

УВ – поступления материала на технологический участок (в зону учета ЗУ) за отчетный период;

УМ – уменьшение материала в ЗУ за отчетный период, при этом:

УМ = Выд + Вып, где Выд – выдача материала из ЗУ в другие ЗУ; Вып – выдача материала из ЗУ в виде готовой продукции;

Пест – естественный распад материала (для материалов, у которых эта величина существенна);

Тогда конечное теоретическое количество материала может быть определено как КК = HK + УВ – УМ – Пест.

Безвозвратные потери можно будет определить следующим образом:

Пот = КК – ФК, где ФК – фактически измеренное количество материала на конец отчетного периода (НК следующего периода).

В итоге получаем набор Пот_і и соответствующих Вып_і.

Данную зависимость можно рассматривать как зависимость сигнала x_i (Вып_i) и соответствующего отклика y_i (Пот_i). Полученная парная зависимость сигнала и отклика может быть записана в табличном виде и обработана с помощью методов регрессионного анализа.

Регрессионный анализ статистических данных

Полученные парные зависимости могут быть изображены на графике:

На полученном изображении явно видно, что может быть проведена некая средняя линия таким образом, что все точки будут лежать от нее на некотором оптимальном расстоянии. Такая линия будет носить название линии регрессии. Построение линий регрессии может быть осуществлено методом наименьших квадратов, либо методом ортогональных полиномов Чебышева.



Рис. 1.

Метод наименьших квадратов

Линию регрессии будем определять, как полином заданной степени:

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \ldots + ex^m.$$

При этом необходимо получить линию, от которой точки будут отстоять на минимальное расстояние, то есть должно выполняться следующее условие

$$U = \sum_{i=1}^{n} \left[y_i - y(x_i) \right]^2 \rightarrow \min.$$

Таким образом, для решения задачи необходимо вычислить коэффициенты a, b, c, d, ..., e, минимизирующие сумму квадратов отклонений U. Для этого необходимо вычислить частные производные функции U по каждому из коэффициентов a, b, c, d, ..., e и приравнять их к нулю:

$$\begin{cases} \frac{\partial U}{\partial a} = 0; \\ \frac{\partial U}{\partial b} = 0; \\ \frac{\partial U}{\partial b} = 0; \\ \vdots \\ \frac{\partial U}{\partial c} = 0; \\ \vdots \\ \frac{\partial U}{\partial e} = 0. \end{cases}$$

В результате получаем систему линейных нормальных уравнений, которою можно решить известными методами, например методом Гаусса.

Для случая полинома третьей степени система будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{cases} an+b\sum x+c\sum x^2+d\sum x^3=\sum y;\\ a\sum x+b\sum x^2+c\sum x^3+d\sum x^4=\sum xy;\\ a\sum x^2+b\sum x^3+c\sum x^4+d\sum x^5=\sum x^2y;\\ a\sum x^3+b\sum x^4+c\sum x^5+d\sum x^6=\sum x^3y. \end{cases}$$

Для оценки значимости полученного уравнения регрессии можно использовать *F*-критерий Фишера. Для этого вычисляют общую дисперсию точек *y_i*

$$\overline{S_y^2} = \frac{\sum (y_i - \overline{y})^2}{n-1}$$
, где $\overline{y} = \frac{\sum y_i}{n}$.

Также вычисляется остаточная дисперсия $S_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum (y_i - y(x_i))^2}{n-2}$.

Остаточная дисперсия представляет собой показатель ошибки предсказания уравнением регрессии значений отклика y_i . Качество предсказания определяют, сравнивая общую и остаточную дисперсии, то есть определяют, насколько уравнение регрессии точнее определяет зависимость сигнала и отклика, чем просто среднее y. Отношение общей и остаточной дисперсий сравнивают со значением коэффициента Фишера при соответствующем уровне значимости (5 или 1 %). Если отношение дисперсий больше значения коэффициента Фишера

$$\hat{F} = \overline{S_y^2} / S_{\text{oct}}^2 > F_{(n-1, n-2,5\%)}^T$$

то говорят, что уравнение регрессии статистически значимо описывает парную зависимость сигнала и отклика при соответствующем уровне значимости.

Выбор наилучшего приближения может быть осуществлен постепенным увеличением степени полинома регрессии до тех пор, пока остаточная дисперсия не перестанет уменьшаться.

Метод ортогональных полиномов Чебышева

Недостатком метода наименьших квадратов является необходимость пересчета всего полинома при выборе наилучшего приближения. Метод ортогональных полиномов Чебышева позволяет существенно упростить этот процесс. Аппроксимирующий полином строится в виде суммы слагаемых с повышающимися степенями, при этом вычисление очередного коэффициента не влечет за собой пересчет ранее определенных коэффициентов. Искомый полином определятся в следующем виде:

$$y = a_0 \phi_0(x) + a_1 \phi_1(x) + \ldots + a_m \phi_m(x),$$

где $\phi_0(x) = 1$, $\phi_1(x) = x + \alpha_1, \dots, \phi_l(x) = x^l + \alpha_l^{(1)} x^{l-1} + \dots$

Если многочлены $\phi_l(x)$ уже построены, то соответствующие коэффициенты a_i могут быть найдены по тому же принципу, что и в методе наименьших квадратов (принцип Лежандра)

$$U = \sum_{i=1}^{n} \left\{ y_i - \left[a_0 \phi_0(x) + a_1 \phi_1(x) + \ldots + a_m \phi_m(x) \right] \right\}^2 \to \min_{x \in [n]} \left\{ y_i - \left[a_0 \phi_0(x) + a_1 \phi_1(x) + \ldots + a_m \phi_m(x) \right] \right\}^2 \right\}$$

В результате вычисления частных производных U получаем систему уравнений

$$\begin{cases} a_0 \sum \left[\phi_0(x_i) \right]^2 + a_1 \sum \phi_0(x_i) \phi_1(x_i) + a_2 \sum \phi_0(x_i) \phi_2(x_i) + \dots + a_m \sum \phi_0(x_i) \phi_m(x_i) = \sum y_i \phi_0(x_i); \\ a_0 \sum \phi_0(x_i) \phi_1(x_i) + a_1 \sum \left[\phi_1(x_i) \right]^2 + a_2 \sum \phi_1(x_i) \phi_2(x_i) + \dots + a_m \sum \phi_1(x_i) \phi_m(x_i) = \sum y_i \phi_1(x_i); \\ a_0 \sum \phi_0(x_i) \phi_m(x_i) + a_1 \sum \phi_1(x_i) \phi_m(x_i) + \dots + a_m \sum \left[\phi_m(x_i) \right]^2 = \sum y_i \phi_m(x_i). \end{cases}$$

Для упрощения системы многочлены $\phi_l(x)$ следует подбирать, исходя из следующих условий:

$$\sum \phi_l(x_i) \phi_k(x_i) = 0, \quad l \neq k;$$

$$\sum \left[\phi_l(x_i) \right]^2 \neq 0, \quad l = \overline{0, m}.$$

Такие многочлены называют ортогональными многочленами Чебышева.

Тогда коэффициенты уравнения регрессии могут найдены по следующей формуле

$$a_l = \frac{\sum y_i \phi_l(x_i)}{\sum \left[\phi_l(x_i)\right]^2},$$
где $l = \overline{0, m}$

Многочлены Чебышева могут быть найдены по следующим рекуррентным формулам:

$$\phi_{r+1}(x) = (x + \beta_{r+1})\phi_r(x) + \gamma_{r+1}\phi_{r-1}(x);$$

$$\beta_{r+1} = -\frac{\sum x_i [\phi_r(x_i)]^2}{\sum [\phi_r(x_i)]^2}, \quad \gamma_{r+1} = -\frac{\sum x_i \phi_{r-1}(x_i)\phi_r(x_i)}{\sum [\phi_{r-1}(x_i)]^2}.$$

Постепенно увеличивая степень регрессионного полинома до тех пор, пока остаточная дисперсия не перестанет существенно уменьшаться, получаем оптимальное приближение статистических данных линией регрессии.

Определение норм безвозвратных потерь

Найденное уравнение регрессии описывает зависимость безвозвратных потерь от выпуска готовой продукции. Но каждое из значений отклика (потери) является случайной величиной, полученной из ряда измерений с определенными погрешностями. Следовательно, действительные значения безвозвратных потерь будут находиться не на линии регрессии, а в некоторой области вокруг найденной линии. Определив верхнюю границу этой области, можно будет принять ее за норму безвозвратных потерь, так как превышение этой границы будет говорить о том, что имеет место пропажа (недостача) материала. Определение верхней границы может быть осуществлено следующим образом.

Величина безвозвратных потерь при наборе статистики определялась по формуле: Пот = КК – ФК = НК + УВ – УМ – Пест – ФК.

Каждое из слагаемых является результатом измерений, произведенных с определенной погрешностью σ . Для простоты рассуждений будем считать, что каждое из слагаемых определено с одинаковой погрешностью (по одной методике). Тогда можно определить погрешность для каждого значения от-клика y_i : σ_i .

Общую дисперсию для уравнения регрессии можно определить по формуле:

$$S_{\text{per}}^2 = S_{\text{ocr}}^2 + \frac{D\left(\sum_{i=1}^n \Pi \text{or}_i\right)}{n-1}.$$

Очевидно, что набор статистических данных по безвозвратным потерям не является в чистом виде набором независимых случайных величин. Каждая пара последовательных значений Пот связаны величиной НК для вторых Пот из пары:

$$\Pi \text{ot}_i = KK_i - HK_{i+1} = HK_i + YB_i - YM_i - HK_{i+1}.$$

Таким образом, учитывая, что все слагаемые НК, УВ, УМ являются результатами независимых измерений, а следовательно независимыми случайными величинами, можно определить ковариацию каждой пары последовательных значений Пот:

$$cov(\Pi ot_{i}, \Pi ot_{i+1}) = cov(HK_{i} + YB_{i} - YM_{i} - HK_{i+1}, HK_{i+1} + YB_{i+1} - YM_{i+1} - HK_{i+2}) = cov(HK_{i} - HK_{i+1}, HK_{i+1} - HK_{i+2}) + cov(HK_{i} - HK_{i+1}, YB_{i+1} - YM_{i+1}) + cov(YB_{i} - YM_{i}, HK_{i+1} - HK_{i+2}) + cov(YB_{i} - YM_{i}, YB_{i+1} - YM_{i+1}) = cov(HK_{i} - HK_{i+1}, HK_{i+1} - HK_{i+2}) = cov(HK_{i}, HK_{i+1}) + cov(HK_{i}, -HK_{i+2}) + cov(-HK_{i+1}, HK_{i+1}) + cov(-HK_{i+1}, -HK_{i+2}) = cov(HK_{i+1}, HK_{i+1}) + cov(-HK_{i+1}, -HK_{i+2}) = cov(HK_{i+1}, HK_{i+1}) = -D(HK_{i+1}).$$

Ковариационная связь непоследовательных величин Пот будет более слабой, поэтому ей можно пренебречь. Тогда:

$$D\left(\sum_{i=1}^{n} \operatorname{Hor}_{i}\right) = D\left(\operatorname{Hor}_{1}\right) + D\left(\sum_{i=2}^{n} \operatorname{Hor}_{i}\right) + 2\operatorname{cov}\left(\operatorname{Hor}_{1}, \sum_{i=2}^{n} \operatorname{Hor}_{i}\right) = D\left(\operatorname{Hor}_{1}\right) + D\left(\sum_{i=2}^{n} \operatorname{Hor}_{i}\right) + 2\operatorname{cov}\left(\operatorname{Hor}_{1}, \operatorname{Hor}_{2}\right) = D\left(\operatorname{Hor}_{1}\right) + D\left(\sum_{i=2}^{n} \operatorname{Hor}_{i}\right) - 2D\left(HK_{2}\right) = \\ = \dots = \sum_{i=1}^{n} D\left(\operatorname{Hor}_{i}\right) - 2\sum_{i=2}^{n-1} D\left(HK_{i}\right).$$

Уравнение норм безвозвратных потерь может быть определено из уравнения регрессии следующим образом

$$y_{\text{норм}}(x) = y(x) + \gamma S_{\text{per}},$$

где γ – квантиль, равный либо 1,96 для доверительной вероятности 0,95, либо 2,58 для доверительной вероятности 0,99.

Для простоты формулы норм безвозвратных потерь сдвиг на величину γS_{per} может быть применен к каждому отклику из набора статистики, и по вновь полученным точка может быть построена регрессионная прямая, уравнение которой и будет являться формулой для норм безвозвратных потерь.

Отбраковка грубых ошибок

При наборе статистики ряд значений отклика может получиться в результате влияния посторонних факторов, таких как человеческая ошибка, грубая ошибка прибора, погрешность пробоотбора и т. д. Такие значения заставляют линию регрессии отклоняться от настоящего его положения, значит, подобные грубые ошибки необходимо находить и исключать из рассмотрения.

Для проведения анализа на грубые ошибки найдем отклонения значений отклика из набора статистики от линии регрессии

$$e_i = y_i - y(x).$$

Для найденных отклонений определим среднее $\bar{e} = \frac{\sum e_i}{n}$ и дисперсию

$$S_e = \sqrt{\frac{\sum \left[e_i - \overline{e}\right]^2}{n-1}} \ .$$

Для крайнего *e_i* (наибольшего или наименьшего) вычисляют

$$\tau = \left| e_i - \overline{e} \right| / S_e,$$

которое затем сравнивают с граничным значением τ_q при соответствующей доверительной вероятности q (0,95 или 0,99).
Граничное значение τ_q может быть выражено через критическое значение распределения Стьюдента $t_{1-q, n-2}$:

$$\tau_q = \frac{t_{(1-q, n-2)}\sqrt{n-1}}{\sqrt{n-2+\left[t_{(1-q, n-2)}\right]^2}}.$$

Если условие $\tau \leq \tau_{ii}$ выполняется, но наблюдение не отбрасывается, если нет, то наблюдение исключают, после чего заново находят уравнение регрессии.

Выводы

Предлагаемый метод оценки безвозвратных потерь может быть применен для производств с устоявшимся технологическим процессом. Метод не требует фундаментальных исследований свойств учитываемого материала и оценки возможных потерь за счет особенностей технологии и конструкций установок.

Список литературы

1. Львовский Е. Н. Статистические методы построения эмпирических формул. М.: Высшая школа, 1988.

2. Гмурман В.Е. Введение в теорию вероятностей и математическую статистику. М.: Высшая школа, 1963.

3. Кассандрова О. Н., Лебедев В. В. Обработка результатов наблюдений. М.: Наука, 1970.

ОРГАНИЗАЦИЯ «ВОДОРОДНОГО» ОБРАЗОВАНИЯ В ВУЗЕ

Т. П. Лумпиева, А. Ф. Волков¹, М. В. Гольцова²

Донецкий национальный технический университет lumpieva@mail.ru, ¹a.volkov@mail.ru, ²m_goltsova@mail.ru

В данной статье описана организация «водородного» образования в Донецком национальном техническом университете (Украина). Рассказано о работе студенческого Водородного клуба и проведении студенческих научных конференций.

Organizing of «hydrogen» education in Donetsk National Technical University (Ukraine) is described in article. Work of the Students Hydrogen Club and students science conferences holding are recited.

Ключевые технологии и материалы всегда играли определяющую роль в истории общества, выполняя не только узкопроизводственные, но и социальные функции. Сейчас мы вошли в тот век, который уже можно называть как веком нанотехнологий, так и веком водородной энергетики, водородной экономики, водородных технологий. В качестве подтверждения можно процитировать президента Национальной ассоциации водородной энергетики (НАВЭ) П. Б. Шелища: «Научно-технические прогнозы, подкрепленные большими инвестициями наиболее экономически сильных государств и корпораций, предвещают в течение ближайших десятилетий возникновение нового глобального технологического уклада, основанного на водородной энергетике и технологиях».

Водородная энергетика стала национальной идеей США, Японии, Евросоюза и должна стать национальной идеей России и других стран СНГ. Созданная в России Национальная ассоциация водородной энергетики ставит своими основными задачами стимулирование и координацию усилий государства, бизнеса и науки в развитии водородной экономики в стране. Состояние, перспективы и задачи научных исследований – центральный вопрос разработанной ассоциацией концепции. Без науки продвижение к водородной экономике невозможно в принципе и нет ничего важнее исследований в этой области.

Если проанализировать историю науки, то можно увидеть, что многие революционные изменения в обществе связаны с большими трудностями, вызванными нежеланием людей принять новую информацию, особенно, если она противоречит уже устоявшейся, привычной большинству картине мира. Поэтому уже сегодня надо предусмотреть как максимально использовать человеческий фактор, причем не только специалистов в области водородной энергетики, но и всех остальных пользователей энергии, не имеющих специального образования. Это обусловлено тем, что именно населению отводится роль сознательных производителей и потребителей новой энергии [1]. Водородная энергетика на постсоветском пространстве находится в начале своего пути, но, тем не менее, уже сейчас необходимо широкое распространение основных идей водородной энергетики, прежде всего среди молодежи, проводить работу по организации всеобуча по водородной энергетике, как в школах, так и в вузах. Поэтому НАВЭ в качестве одной из приоритетных задач выдвигает следующую:

 – массовая пропаганда перехода к водородной экономике, включая «водородный всеобуч» в учебных заведениях.

В 2001 году в Донецке были сформулированы основные направления работы по линии «водородная энергетика – водородная экономика – водородная цивилизация». Одно из направлений работы заключается в формировании массового «водородного» сознания через общеобразовательные программы в школах, колледжах, университетах [2].

Первое добровольное неформальное студенческое объединение «Водородный клуб МИРЭА для студентов всех времен и народов» возникло в Московском институте радиотехники, электроники и автоматики (МИРЭА). Клуб принял устав, организовал выпуск газеты, создал свой сайт, на котором объявлен Интернет-конкурс статей для серии брошюр под общим названием «Энергия будущего» (конкурс объявлен Экспертным советом по высоким технологиям РФ). Участники Водородного клуба помогали преподавателям в разработке учебного пособия по водородной энергетике «Энергия будущего», которое выставлено на сайте клуба. Опубликован на сайте и русский перевод самой популярной книги по водородной энергетике «Солнечно-водородная энергия. Сила, способная спасти мир» Дж. О. М. Бокриса, Т. Н. Везироглу, Д. Смит. Студенты много занимаются этой темой, участвуют в посвященных водородной энергетике «круглых столах», симпозиумах, конференциях, в том числе международных. Очень перспективным являются ЭСНЛ – экспериментальные студенческие научные лаборатории, которые создаются Водородным клубом под руководством известных ученых. Клубная деятельность университетской молодежи направлена на свободное самовыражение. По сравнению с другими формами студенческой деятельности она является более демократичной, свободной от стереотипов, и дает возможность сконцентрировать интересы на острых проблемах современности, в частности, на проблемах предупреждения возможных экологических катастроф. Эта деятельность способствует и развитию самих студентов, и решению важнейших практических задач, связанных с водородной энергетикой.

Второй студенческий водородный клуб «Соколиная гора» был создан студентами из Швеции. Сам факт его создания показал востребованность неформального водородного движения в мире и открыл дорогу международному сотрудничеству студентов в области водородной энергетики. Современные интернет-технологии являются хорошей базой для такого взаимодействия.

Организован студенческий Водородный клуб и в Белорусском государственном университете на химическом факультете. Члены клуба проводят исследования процессов воздействия на материалы потоков атомарного водорода и кислорода, разрабатывают новые составы оксидных ионных проводников для топливных элементов.

В феврале 2006 года в Донецком национальном техническом университете (ДонНТУ) на базе кафедры физики организован первый в Украине Молодежный водородный клуб «СОВА» (студенческое общество водородных активистов). Причин этого несколько. Кафедра имеет тридцатипятилетний опыт научно-исследовательской и просветительской деятельности в области водородной энергетики, водородной экономики и водородной обработки материалов. На кафедре функционирует Проблемная лаборатория взаимодействия водорода с металлами и проводятся Международные конференции, посвященные этой тематике. ДонНТУ сотрудничает с Международной ассоциацией по водородной энергетике (МАВЭ) и Международной инженерной академией (МИА, Россия). На базе ДонНТУ работает под патронатом МАВЭ постоянно действующий международный научный комитет по водородной обработке материалов, функционирует «Объединенный научный и координационный совет по перспективам перехода к водородной экономике» (ОНК-Совет), в который вошли 20 организаций Украины, России, Узбекистана и Таджикистана. По инициативе ДонНТУ издается журнал ОНК-Совета «Вестник водородной экономики и экологии» (ВВЭЭ).

У водородного клуба есть свой устав. Членом клуба может быть любой желающий при условии, что он соблюдает устав. Задача клуба – донести до студентов то, как важны водородные технологии, сколько пользы они смогут принести, как немаловажно все глубже и глубже развивать это направление. Также необходимо понимать и объяснять то, что все отрасли народного хозяйства в будущем, так или иначе будут тесно связаны с водородными нововведениями. При развитии водородных технологий нужно будет решать проблемы, связанные с получением водорода (нужны химики и технологи), его транспортировкой и хранением (химики, механики, металлурги), использованием (энергетики, электротехники) и так далее. Наш вуз готовит специалистов по этим направлениям подготовки, поэтому важно уже с первого курса вести с ними просветительскую работу по «водородному» образованию. В рамках проводимых кафедрой физики конференций студенты имеют возможность лично пообщаться как с известными учеными, так и с начинающими свою научную деятельность аспирантами, узнать о новых направлениях дальнейшего развития водородной отрасли. Многие из них работают во время конференций гидами и переводчиками.

Донецкий национальный технический университет ведет большую работу по развитию интереса к водородной проблеме среди студентов. Для этого в течение почти десяти лет кафедра физики проводит студенческие научные конференции. Одна из секций этой конференции, посвященная проблемам водородной энергетики и взаимодействия водорода с металлами, так и называется «Водородный клуб». Участвуют в работе этой секции, как правило, студенты первого курса и члены водородного клуба.

Главная цель таких мероприятий – пробудить интерес к рассматриваемой проблеме. Если это удастся сделать, то можно будет считать, что получен конкретный результат, даже если у студента не будет никаких научных статей, заявок на изобретения и т. п. Здесь важен воспитательный, нравственный аспект. Другая задача – предоставить студентам возможность пообщаться между собой на почве интереса, так как совместная научная работа обладает свойством объединять людей.

Проводятся студенческие конференции в соответствии со сценарием, принятым для международных конференций. Тезисы докладов студентов обязательно публикуются в сборниках. Эти публикации прежде всего преследуют воспитательные цели. Понятно, что информация, изложенная в докладе, не является результатом личных научных исследований студента-первокурсника и уже была изложена в каких-то первичных источниках информации: книгах, журналах, сети интернет. Тем не менее, студент искал материал, прорабатывал его, писал тезисы, поэтому сборники тезисов являются своеобразной материальной реализацией его труда, которую можно подержать в руках, кому-то показать и т. д. Это, безусловно, стимулирует студентов к дальнейшей работе, повышает их собственную самооценку. Творческий дух наших конференций зачастую служит толчком для занятий серьезной научной деятельностью на старших курсах.

В работе конференций и Водородного клуба участвует небольшое количество студентов, а работу по всеобучу надо проводить со всеми. В связи с этим кафедра физики нашего университета внесла в базовую рабочую программу курса физики следующий пункт: «Физические и химические свойства водорода как энергоносителя. Научные основы водородной энергетики и технологии и экологические проблемы современного мира. Перспективы их решения в XXI веке» [3]. Этот материал читается на заключительной лекции.

Студентам электротехнического факультета читается курс «Нетрадиционные источники энергии», в котором также рассматриваются вопросы водородной энергетики.

Таким образом, воздействие новых технологий на общественную жизнь имеет всеобщий характер и затронет все стороны жизни, быта, социальных отношений. Для молодых людей вопрос состоит лишь в том, будут ли они только потребителями или же еще и разработчиками и создателями этих технологий. Нынешние студенты и аспиранты, специалисты различного профиля должны уметь ориентироваться в этом быстро меняющемся мире, правильно оценивать социальные, экономические и политические последствия внедрения новых технологий, подготовиться к новым условиям жизни, новым принципам производства и в итоге, найти свое место в жизни.

Список литературы

1. Энергия будущего / Под общей ред. акад. РАН В. В. Лунина. Авторы-составители: А. С. Сигов, В. А. Гольцов, А. А. Евдокимов, В. М. Лазарев и др. М.: АСМИ, 2005.

2. Goltsov V. A. Memorandum on the transition from the fossil system to hydrogen economy and then to hydrogen civilization // Int. J. Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27, N 7–8. P. 725–726.

Базова робоча програма з курсу загальної фізики // Складачі: В. О. Гольцов,
В. М. Терещенко. Донецьк: ДонНТУ, 2006. С. 8.

СПИСОК УЧАСТНИКОВ



Амосова Ольга Леонидовна, г. Москва, Россия, ИНХС РАН, МГУ, м.н.с., o.amosova@gmail.com



Бобырь Николай Павлович, г. Электросталь, Россия, ФГУП «Курчатовский институт», инженер, koleksteel@mail.ru



Бабушкина Елена Владимировна, г. Воронеж, Россия, ВГУ, доцент



Бойцов Игорь Евгеньевич, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, начальник группы, arkad@triton.vniief.ru



Беграмбеков Леон Богданович, г. Москва, Россия, МИФИ, профессор, lbb@plasma.mephi.ru



Бондаренко Татьяна Витальевна, г. Воронеж, Россия, ОАО КБХА, начальник сектора, cadb@comch.ru



Беловодский Лев Федорович, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, главный научный сотрудник, belovodsky@otd5.vhiief.ru



Вертей Антон Викторович, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, инженерисследователь, arkad@triton.vniief.ru



BultmannThomas, г. Гархинг, Германия, MBraunSystems, ведущий специалист



Войт Алексей Петрович, г. Санкт-Петербург, Россия, НИИФ СПбГУ, с.н.с., voit@paloma.spbu.ru



Волков Александр Федорович, г. Донецк, Украина, ДНТУ, профессор, к.т.н., afV@fizmet.dgtu.donetsk.ua



Демина Светлана Васильевна, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, с.н.с. s.v.demina@mail.ru



Гаспарян Юрий Микаэлович, г. Москва, Россия, НИЯУ МИФИ, инженер, yura@plasma.mephi.ru



Денисов Евгений Александрович, г. Санкт-Петербург, Россия, НИИФ СПбГУ, доцент, denisov70@bk.ru



Герасименко Юлия Владимировна, г. Воронеж, Россия, ВГУ, к.ф.-м.н. преподаватель



Евсин Арсений Евгеньевич, г. Москва, Россия, НИЯУ МИФИ, студент, evsin08@yandex.ru



Гребенников Антон Александрович, г. Воронеж, Россия, ВГТУ, аспирант



Иванова Светлана Владимировна, г. Москва, Россия, НИЯУ МИФИ, с.н.с., SV_Ivanova@mail.ru



Голубков Александр Николаевич, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, в.н.с., gan@triton.vniief.ru



Изгородин Владимир Михайлович, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, начальник лаборатории, lebedeva@patent.vniief.ru



Казаковский Николай Тимофеевич, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, начальник НИ сектора, knttvk@yandex.ru



Лобко Владимир Николаевич, г. Владимир, Россия, ВГУ, доцент, lobko_vn@laser-2. vpti.vladimir.ru



Калашников Алексей Николаевич, г. Москва, Россия, Госкорпорация «Росатом», главный специалист Дирекции по научно-техническому комплексу, akalashnikov@faae.ru



Лумпиева Таисия Петровна, г. Донецк, Украина, ДонНТУ, доцент, lumpieva@mail.ru



Киселев Владимир Григорьевич, г. Москва, Россия, ФГУП «ВНИИА», начальник отдела, vniia4@vniia.ru



Малков Игорь Леонардович, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, с.н.с., arkad@triton.vniief.ru



Коденцев Сергей Николаевич, г. Воронеж, Россия, ОАО КБХА, главный инженер ЗРД, cadb@comch.ru



Максимкин Игорь Петрович, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, инженерисследователь, arkad@triton.vniief.ru



Лапидус Олег Викторович, г. Москва, Россия, lapidus@istc.ru



Морозов Александр Николаевич, г. Харьков, Украина, ННЦ ХФТИ, с.н.с., morozov@kipt.kharkov.ua

Список участников школы



Морозова Татьяна Александровна, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, м.н.с.



Писарев Александр Александрович, г. Москва, Россия, НИЯУ МИФИ, профессор, pisarev@plasma.mephi.ru



Мишустина Ирина Юрьевна, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, специалист, arkad@triton.vniief.ru



Попов Владимир Витальевич, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, нач. лаборатории, arkad@triton.vniief.ru



Мусяев Рафаэль Камилевич, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, в.н.с., arkad@triton.vniief.ru



Пономарев Леонид Иванович, г. Москва, Россия, КИЦ МЮКАТЭКС РНЦ «Курчатовский институт», нач. лаборатории



Нецкина Ольга Владимировна, г. Новосибирск, Россия, Институт катализа СО РАН, м.н.с., netskina@catalysis.ru



Порошин Андрей Владимирович, г. Озерск, Россия, ФГУП, главный специалист



Пепеляев Антон Павлович, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, инженерисследователь, anton.pepelyaev@gmail.com



Постников Алексей Юрьевич, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, нач. лаборатории, alexpost@online.ru



Пушилина Наталья Сергеевна, г. Томск, Россия, НИТПУ, аспирант, pushilina@tpu.ru



Стальцов Максим Сергеевич, г. Москва, Россия, НИЯУ МИФИ, аспирант, i_chernov@mail.ru



Рачук Владимир Сергеевич, г. Воронеж, Россия, ОАО «КБХА», генеральный директор – генеральный конструктор, cadb@comch.ru



Столбова Мария Владимировна, г. Санкт-Петербург, Россия, физфак СПбГУ, студент, mariya stolbova@inbox.ru



Сапожников Артем Павлович, г. Воронеж, Россия, КБХА, начальник тех. бюро



Суфиярова Лилия Котдусовна, г. Уфа, Россия, УГАТУ, студент, sufka@mail.ru

Тихонов



Селезнева Людмила Владимировна, г. Москва, Россия, НПЦ ИНТЕКО, н.с., selezneva_lv@bk.ru



Василий Валерьевич, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, инженер-исследователь, arkad@triton.vniief.ru



Сивак Александр Борисович, г. Москва, Россия, РНЦ «Курчатовский институт», главный специалист sivak_ab@nfi.kiae.ru



Тобиен Алексей Олегович, г. Владимир, Россия, ВГУ, студент, neibot@mail.ru



Хазов Иолий Александрович, г. Москва, Россия, НПЦ «ИНТЕКО», директор, info@redstaratom.ru



Черкез Дмитрий Ильич, г. Москва, Россия, МИФИ, инженер, cherkez@list.ru



Хапов Александр Сергеевич, г. Москва, Россия, ФГУП «ВНИИА», зам. главного конструктора, vniia4@vniia.ru



Чернов Иван Ильич, г. Москва, Россия, НИЛУ МИФИ, профессор, i chernov@mail.ru



Ховив Александр Михайлович, г. Воронеж, Россия, первый проректор ВГУ, профессор



Чернышев Александр Константинович, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, зам. научн. руководителя, профессор, chernyshev@vniief.ru



Хоник Светлана Витальевна, г. Воронеж, Россия, ВГУ, с.н.с.



Шахурина Ирина Сергеевна, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, инженерисследователь, arkad@triton.vniief.ru



Чепель Владислав Евгеньевич, г. Санкт-Петербург, Россия, НИИФ СПбГУ, аспирант, chepelv@mail.ru



Шестаков Владимир Павлович, г. Алматы, Казахстан, доцент



Шестаков Павел Владимирович, г. Санкт-Петербург, Россия, НИИФ СПбГУ, аспирант, Pavel.cannodale@gmail.com



Щербак Юрий Петрович, г. Саров, Россия, СарФТИ, Советник ректора «МИФИ»



Шикин Илья Викторович, г. Санкт-Петербург, Россия, НИИФ СПбГУ, студент, shikin_ilya@mail.ru



Юхимчук Александр Аркадьевич, г. Санкт-Петербург, Россия, СПбГУ, аспирант, dr_livse@mail.ru



Шмаков Андрей Александрович, г. Москва, Россия, Министерство образования и науки РФ, зам. нач. отдела гос. политики в сфере нанотехнологий, профессор, shmakov@mon.gov.r



Юхимчук Аркадий Аркадьевич, г. Саров, Россия, РФЯЦ-ВНИИЭФ, начальник научно-иссл. отдела, arkad@triton.vniief.ru



Холодный Владимир Иванович (29.12.1937 – 26.06.2009)

Ушел из жизни замечательный человек, видный ученый в области гранульной металлургии, специалист по водородной стойкости конструкционных материалов, кандидат технических наук, Главный металлург ОАО «КБ Химавтоматики» Холодный Владимир Иванович.

Владимир Иванович – создатель уникальной опытно-промышленной базы порошковой металлургии по производству роторных деталей турбонасосных агрегатов из гранул никелевых и титановых сплавов методом горячего изостатического прессования, которая и на сегодняшний день является самой крупной не только в отрасли, но и России. Он участвовал в работе ряда Международных конференций «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», активно способствовал расширению межведомственных границ этого научного форума.

Мы навсегда сохраним благодарную память и признательность этому замечательному человеку.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

A

Айрапетов А. А. 12 Афанасьев В. А. 98

Б

Бадыгеев А. А. 98 Баурин А. Ю. 70, 82 Беграмбеков Л. Б. 12 Беловодский Л. Ф. 98 Бинюкова С. Ю. 89 Бобырь Н. П. 174 Бойцов И. Е. 50, 70, 82 Бондаренко Т. В. 60 Бушмин Б. В. 245

B

Веденеев А. И. 177 Вертей А. В. 150 Волков А. Ф. 20, 283, 323 Волкова А. А. 20

Г

Галицкий А. Г. 28 Глаговский Э. М. 245 Глаголев М. В. 177 Глухова Ж. Л. 237 Голубева В. Н. 299, 303 Голубков А. Н. 158, 221 Гольцов В. А. 283 Гольцова М. В. 237, 323 Гришечкин С. К. 70, 82

Д

Демина С. В. 177 Денисов Е. А. 113, 129, 140, 245 Дмитренко А. И. 60 Додонова Е. В. 20 Дубровский Ю. В. 245

E

Евсин А. Е. 12

Ж

Журба В. И. 28

3

Зубарев В. Ф. 174

И

Иванов В. В. 211 Иванова С. В. 113, 245 Изгородин В. М. 39, 44, 287

К

Казаковский Н. Т. 303 Калин Б. А. 89, 109 Киселёв В. Г. 306 Колпаков А. Я. 245 Комова О. В. 183 Компаниец Т. Н. 140, 226 Кремзуков И. К. 211 Кужель М. П. 98 Кулиш В. Г. 28 Киmar S. 221

Л

Лавриненко С. Д. 28 Лидер А. М. 123 Лобко В. Н. 270 Лошкарев В. Н. 211 Лумпиева Т. П. 323 Любименко Е. Н. 237

M

Максимкин И. П. 50, 82 Малков И. Л. 50, 70, 82, 150 Масленникова О. Б. 303 Миронова И. М. 299, 303 Морозов А. Н. 28 Морозова Т. А. 98

Η

Неклюдов И. М. 28 Нецкина О. В. 183

0

Одегова Г. В. 183

Π

Пепеляев А. П. 39, 44, 287 Попов В. В. 256 Порошин А. В. 315 Постников А. Ю. 203, 211 Потехин А. А. 211 Пурьева А. П. 303 Пушилина Н. С. 123

P

Рачук В. С. 60 Рыбалка С. Б. 20

С

Селезнева Л. В. 245 Симагина В. И. 183 Соколова Л. Ю. 211 Спицын А. В. 174 Стальцов М. С. 89, 109 Стеньгач А. В. 211, 299, 303 Столбова М. В. 113 Сухаренко В. И. 98 Siskind B. 221

Т

Тагиров Р. М. 98 Тарасов А. И. 211, 299 Тихий А. В. 211 Тихонов В. В. 129 Туманова Н. Ю. 50

Φ

Фильчагин С. В. 221

Х

Хазов И. А. 113, 129, 245 Хапов А. С. 306

Ц

Царёв С. М. 98

Ч

Чепель В. Е. 226 Черданцев Ю. П. 123 Чернов И. И. 89, 109 Чернов И. П. 123 Чернова Е. В. 123 Чжи Зин У. 89 Чулков Д. В. 211

Ш

Шахурина И. С. 221 Шевнин Е. В. 50, 70, 82 Шестаков П. В. 113, 129 Шикин И. В. 140

Ю

Юхимчук Александр А. 140 Юхимчук Аркадий А. 50, 70, 82, 150, 221, 226

Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'10

Сборник докладов Четвертой Международной конференции и Шестой Международной Школы молодых ученых и специалистов. IHISM'10

Компьютерная подготовка оригинала-макета С. В. Макеева

Подписано в печать 14.10.2011. Формат 70×108/16. Усл. печ. л. 27,6. Уч.-изд. л. 21,1. Тираж 120 экз. Зак. тип. 1040-2010





г. ВОРОНЕЖ, 05–10 ИЮЛЯ 2010 г.

