

Сборник докладов
Седьмой международной школы
молодых ученых и специалистов
IHISM`11 JUNIOR
Звенигород, 24-28 октября 2011 г.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

IHISM`11 Junior

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

Сборник докладов Седьмой международной школы молодых ученых и специалистов

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM′11 JUNIOR



г. Звенигород, 24–28 октября 2011 г.

Под редакцией доктора технических наук А. А. Юхимчука

Саров
2012

УДК 564.11
ББК 24.121
В-40

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

В-40 **Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM′11 JUNIOR**: сборник докладов Седьмой международной школы молодых ученых и специалистов / [сост. А. А. Юхимчук, А. В. Бучирин, В. В. Тихонов] / под ред. д-ра техн. наук А. А. Юхимчука. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2012.

ISBN 978-5-9515-0204-9

Сборник содержит доклады, представленные на Седьмую международную школу молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM´11 JUNIOR».

Материалы представлены по следующим темам: изотопы водорода и термоядерный синтез, проблемы обращения с тритием, гидриды и накопление водорода в металлах, взаимодействие водорода с конденсированными средами.

Издание предназначено для студентов технических вузов и техникумов, изучающих взаимодействие водорода и его изотопов с конструкционными материалами.

УДК 564.11
ББК 24.121

ISBN 978-5-9515-0204-9 © ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2012

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM′11 JUNIOR

г. Звенигород, 24 – 28 октября 2011 г.

Организаторы и спонсоры Школы

Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом»
Топливная компания ОАО «ТВЭЛ»
ФГУП «Российский федеральный ядерный центр Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики» (ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»)
Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ (НИЯУ МИФИ)
Межрегиональная общественная организация «Научно-техническое общество материаловедов»

Международный научно-организационный комитет

Сопредседатели:
Илькаев Р. И. – академик РАН, РФЯЦ–ВНИИЭФ
Оленин Ю. А. – профессор, ТК ОАО ТВЭЛ
Стриханов М. Н. – профессор, НИЯУ МИФИ
Штромбах Я. И.– профессор, НИЦ КИ

Зам. председателей:
Калин Б. А. – д-р физ.-мат. наук, профессор, НИЯУ МИФИ
Юхимчук А.А. – д-р техн. наук, РФЯЦ-ВНИИЭФ

Члены оргкомитета:
С. Е. Власов – ГК «Росатом», Россия
Н. И. Гусев – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия
Б. А. Гурович – НИЦ КИ, Россия
Е. А. Денисов – НИИФ СПбГУ, Россия
Н. А. Ильина – ГК «Росатом», Россия
А. Н. Калашников – ГК «Росатом», Россия
Е. А. Красиков – РНЦ «Курчатовский институт»
П. И. Лавренюк – ТК ОАО ТВЭЛ, Россия
Ю. А. Перлович – НИЯУ МИФИ, Россия
А. А. Писарев – профессор, НИЯУ МИФИ, Россия
В. Г. Рогачев – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия
А. Г. Сироткина – СГФТИ, Россия

А. М. Ушаков – GM, Россия
А. К. Чернышев – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия
В. М. Шарапов – ИФХ РАН, Россия
А. А. Шмаков – Минобрнауки, Россия
А. А. Цепелев – ИМЕТ РАН, Россия
В. Л. Якушин – НИЯУ МИФИ, Россия

Секретарь комитета:
М. Г. Исаенкова – НИЯУ МИФИ, Россия

Исполнительный оргкомитет

Сопредседатели:
И. И. Чернов – НИЯУ МИФИ, Россия
В. В. Попов – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

Секретарь:
Г. Н. Елманов – НИЯУ МИФИ, Россия

Члены группы:
А. Ю. Баурин – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия
А. В. Бучирин – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия
И. П. Максимкин – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия
Р. К. Мусяев – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия
А. В. Вертей – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия
В. В. Тихонов – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия
И. С. Шахурина – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия
Ю. М. Гаспарян – НИЯУ МИФИ, Россия
П. С. Джумаев – НИЯУ МИФИ, Россия
О. А. Крымская – НИЯУ МИФИ, Россия
Т. В. Михайлова – НИЯУ МИФИ, Россия
М. С. Стальцов – НИЯУ МИФИ, Россия
О. С. Стальцова – НИЯУ МИФИ, Россия

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие……. 8

Пленарные доклады

Калин Б. А., Калашников А. Н., Чернов И. И., Шмаков А. А. Водородные проблемы в реакторных материалах …… 10

Юхимчук А. А., Виноградов Ю. И., Голубков А. Н., Гришечкин С. К., Демин А. М., Демин Д. Л., Перевозчиков В. В., Родин А. М., Тер-Акопьян Г. М., Харитонов В. М. Научно-экспериментальные комплексы для безопасного обращения с тритием и его соединениями в интересах фундаментальных и прикладных исследований …….. 55

Беловодский Л. Ф. Исследования и разработки РФЯЦ-ВНИИЭФ в области тритиевых технологий ……... 98

Секция 1. **Изотопы водорода и термоядерный синтез**

Городецкий А. Е., Буховец В. Л., Залавутдинов Р. Х., Архипов И. И., Захаров А. П. Экспериментальное моделирование переноса и осаждения углеводородов в ИТЭР …….. 116

Компаниец Т. Н. Разработка и исследование сталей для термоядерных реакторов следующего поколения ……..…….... 129

Березина И. Е., Цветков И. В. Влияние наклонного магнитного поля на распределения частиц, падающих на первую стенку термоядерного реактора …… 154

Прыкина И. Г., Ривкис Л. А., Семенов А. А. Математическое моделирование процесса диффузии трития с целью прогнозирования его проникновения в конструкционные материалы реактора ИТЭР ….. 170

Садвакасова А. О., Тажибаева И. Л., Кенжин Е. А., Кульсартов Т. В., Гордиенко Ю. Н., Понкратов Ю. В., Тулубаев Е. Ю., Барсуков Н. И., Кульсартова А. В. Исследование взаимодействия изотопов водорода с литиевой капиллярно-пористой системой …….. 180

Секция 2. **Проблемы обращения с тритием**

Тажибаева И. Л., Кенжин Е. А., Кульсартов Т. В., Бекман И. Н. Миграция трития в конструкционных и функциональных материалах ТЯР. Обзор и анализ результатов ……... 194

Магомедбеков Э. П., Растунова И. Л., Розенкевич М. Б. Современные технологии разделения изотопов водорода ……... 218

Сазонов А. Б. Радиационно-индуцированная химическая активность трития ……... 232

Абросимова Г. В., Никитин А. В., Сазонов А. Б., Магомедбеков Э. П. Отверждение тритийсодержащих отходов вакуумных масел …… 257

Чеботов А. Ю., Третьякова С. Г., Растунова И. Л. Разделительная установка с мембранными контактными устройствами для детритизации легкой воды методом изотопного обмена в системе вода–водород 274

Садвакасова А.О., Тажибаева И.Л., Кенжин Е.А., Гордиенко Ю.Н., Кульсартов Т.В., Барсуков Н.И., Тулубаев Е.Ю., Понкратов Ю.В. Термодесорбционные исследования облученного бериллия различных марок 284

Секция 3. **Гидриды и накопление водорода в металлах**

Чернов И. И., Калин Б. А., Бурлакова М. А. Проблемы хранения и испльзования водорода в транспортных системах 302

Мурзинова М. А. Влияние водорода на фазовый состав и свойства титановых сплавов при температурах 0,15–0,7 $T_{ПЛ}$ 338

Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Журба В. И., Ломино Н. С., Овчаренко В. Д., Куприн А. С., Колодий И. В., Галицкий А. Г. Пороговый характер температуры десорбции дейтерия из Mg-Zr композитов 361

Бурлакова М. А., Баранов В. Г., Чернов И. И., Тарасов Б. А., Шорников Д. П., Скрытный В. И. Механохимическая активация сплава системы Mg-Ni-Ce 370

Царев М. В., Забавин Е. В., Мокрушин В. В., Бережко П. Г. Изменение размера частиц порошковых металлов в процессе их гидрирования и дегидрирования 379

Мокрушин В. В., Царев М. В., Буланников А. С., Половинкин П. Е., Бережко П. Г. Выбор режимов получения гидрида циркония из металлического порошка 385

Мальгин А. Г., Никулина А. В., Шевяков А. Ю. Поглощение водорода сплавом Zr – 1 % Nb в условиях, моделирующих проектные аварии типа LOCA 392

Медведев П. Н., Исаенкова М. Г., Перлович Ю. А. Влияние кристаллографической текстуры на толщинуоксидного слоя и ориентацию гидридов в оболочечных трубах из сплава Zr – 1 % Nb, подвергнутых коррозионным испытаниям 407

Батеев А. Б., Филиппов В. П., Идалов В. А., Лауэр Ю. А. Мессбауэровские исседования влияния наводораживания на состояние атомов железа в циркониевых сплавах 420

Левин И. С., Авдюхина В. М., Акимова О. В., Ревкевич Г. П. Влияние гидрирования на диффузионную подвижность атомов индия в фольгах сплава Pd-In-Ru 426

Вертей А. В., Гришечкин С. К., Малков И. Л., Фильчагин С. В., Юхимчук А. А. Циклические ресурсные испытания прочностных макетов трубчатого элемента 441

Секция 4. **Взаимодействие водорода с конденсированными средами**

Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы ……. 450

Гаспарян Ю. М. Закономерности проницаемости водорода через конструкционные материалы при ионном внедрении ……... 471

Беграмбеков Л. Б., Гордеев А. А., Грунин А. В., Евсин А. Е., Каплевский А. С. Захват газов в цирконии при облучении потоками атомов и при экспозиции в плазме и в электролите …….. 482

Букин А. Н., Петрова В. И. Закономерности глубокого каталитического окисления водорода с использованием гидрофобного платинового катализатора ……..... 495

Лопаев М. С., Мовенко Д. А., Котельников Г. И., Касаткин Г. Н. Возможные инновационные решения в технологии производства стали с низким содержанием водорода ……. 505

Афанасьев В. А., Бадыгеев А. А., Беловодский Л. Ф., Кужель М. П., Кустова Г. П., Морозова Т. А., Румянцева Ю. Н., Сухаренко В. И., Тагиров Р. М., Царёва С. М. Конструктивные меры по снижению опасности газовых сред, образующихся в гермообъемах упаковок с потенциально опасными грузами в условиях пожаров …… 510

Фазылов Р. Р., Сапрыкин И. В., Долинский Ю. Н., Зуев Ю. Н. Исследование проникновения дейтерия через кандидатные материалы жидкосолевого реактора ……..…… 521

Тихонов В. В., Мусяев Р. К. Определение объемного содержания изотопов водорода в протий-дейтериевой смеси с помощью метода комбинационного рассеяния света ……. 532

Дмитриенко А. Н., Бойцов И. Е., Максимкин И. П., Туманова Н. Ю., Хабаров Ю. А., Шевнин Е. В., Юхимчук А. А. Исследование водородостойкости стали ЭИ481-Ш (37Х12Н8Г8МФБ-Ш) …… 543

Кудияров В. Н., Тырышкина А. А., Пушилина Н. С., Лидер А. М. Распределение концентрации водорода в образцах титанового сплава ВТ1-0 при электролитическом насыщении и при насыщении из газовой среды по методу Сивертса ……... 553

Суфиярова Л. К., Мурзинова М. А. Влияние водородной обработки на развитие рекристаллизации и свойства альфа-титанового сплава ВТ5-1 …….. 561

Денисов Е. А., Компаниец Т. Н., ., Мурзинова М. А., Шикин И. В., Юхимчук А. А. Исследование взаимодействия водорода с ферритно-мартенситной сталью РУСФЕР-ЭК-181 ……... 573

Список участников Школы ……...….. 585

Авторский указатель…….. 595

ПРЕДИСЛОВИЕ

Тематика Школы «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами по-прежнему остается актуальной. Связано это в первую очередь с ренессансом атомной энергетики, переходом к практическим шагам по созданию термоядерной энергетики (проект ИТЭР) и созданием основ для развития водородной энергетики. Успешное развитие вышеперечисленных энергетических задач не возможно без создания новых материалов, работоспособных в водородной среде, структурнофазовое состояние и свойства которых стойкие к воздействию водорода и его изотопов. Создание таких материалов предполагает глубокое изучение различных аспектов взаимодействия изотопов водорода с материалами.

Задача эта очень сложная и долгосрочная, и решать ее предстоит молодому поколению исследователей, инженеров и технологов, Вам дорогие слушатели Школы.

Настоящая Школа проводится в седьмой раз. Она стала передвижной, территориально незакрепленной (Петрозаводск 2005 и 2006 гг., С.-Петербург 2007 г., Н. Новгород (теплоход Г. Жуков) 2008 г., Саров 2009 г., Воронеж 2010 г.), но ее дух – дружеские, доброжелательные отношения между участниками, между старшим и младшим поколением ученых и специалистов, во многом заложенный одним из ее основателей профессором А. А. Курдюмовым, остается прежним.

В сборнике традиционно представлены обзорные доклады – лекции и узкоспециальные сообщения молодых участников, связанные с ее тематикой, рассмотрен широкий круг вопросов по ключевым направлениям взаимодействия изотопов водорода с материалами: кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода с твердыми телами, включая эффекты накопления радиогенного гелия; свойства и структурные превращения; гидриды и гидридные превращения; аппаратура и методы исследования. Значительная часть вопросов посвящена проблемам, связанным с освящением роли и значения изотопов водорода в проблеме создания термоядерного реактора, в том числе, тритиевой тематике.

Оргкомитет благодарит за помощь в организации и спонсорскую поддержку руководителей ОАО ТВЭЛ, ФГУП «Российский федеральный ядерный центр – ВНИИЭФ», Научно-исследовательского ядерного университета МИФИ, Межрегиональное научно-техническое общество материаловедов (МОМ).

Оргкомитет

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ВОДОРОДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ В РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Б. А. Калин, А. Н. Калашников, И. И.Чернов, А. А. Шмаков

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
31, Каширское шоссе, Москва, 115409, Россия
bakalin@mephi.ru

Рассматривается поведение изотопов водорода в конструкционных материалах ядерных и термоядерных реакторов, приводящее к изменению свойств материалов, их охрупчиванию, замедленному гидридному растрескиванию сплавов циркония, совместное влияние водорода и гелия на радиационные повреждения материалов.

Введение

К категории реакторных материалов относятся многие классы сталей, сплавы циркония, графиты, различные соединения и сплавы. Степень влияния водорода на структурно-фазовое состояние и, следовательно, на свойства реакторных материалов зависит от природы материалов, определяющей характер физико-химического взаимодействия водорода с материалами, разделяющего материалы на две группы по реакции растворения водорода: эндотермическая (Fe, Ni, Mo, Al, Cu и др) и экзотермическая (Ti, V, Zr, Nb, Hf и др.).

Из литературы хорошо известно, что водород при определенных концентрации, температуре и напряженном состоянии оказывает значительное влияние на свойства материалов, особенно механические, вызывая изменение упругих характеристик, снижение предела прочности и разрушающего напряжения, снижение пластичности (относительного удлинения и сужения) и вязкости разрушения, изменение характера разрушения от вязкого к хрупкому [1–9]. Это явление известно как водородное охрупчивание.

Возникновение водородной хрупкости у металлов может быть обусловлено целым рядом причин, включая [2]: образование в несплошностях материала тонких газовых прослоек молекулярного водорода с высоким давлением, что облегчает межзеренное разрушение; локализацию водорода в процессе деформации (направленная диффузия водорода совместно с дислокациями к границам зерен и в области действия растягивающих напряжений); снижение поверхностной энергии металла при абсорбции атомарного водорода на поверхностях (наружных и внутренних), приводящее к снижению работы деформации и создания новых поверхностей, т. е. фактическому снижению критического напряжения образования и развития трещины; уменьшения поверхностной энергии и ослабления межатомных связей в зоне предразрушения; ослабление межкристаллитной прочности (когезии); образование хрупких гидридов в зонах растягивающих напряжений и др. Все это свидетельство интегрального

влияния водорода на многие аспекты межатомной связи через влияние на электронное состояние металла, посредством отдачи или присоединения электрона.

Считают [2, 3], что водород в материалах может находиться в одном из следующих состояний: атомарное – H^0, ионное – H^+ и H^-, молекулярное – H_2, в соединениях с металлами – Me_mH_n (гидридах) и с примесями (например, CH_4, H_2S). Кроме того водород может образовать комплексы с точечными дефектами, например с вакансиями – H_mV_n, с вакансиями и примесями – $H_mC_nV_к$ и другие комплексы. Радиус H^+ (протона) равен $0{,}088 \cdot 10^{-5}$ нм (по последним данным – $0{,}84 \cdot 10^{-5}$ нм), радиус H^0 – 0,053 нм, радиус H^- – 0,154 нм, радиус H_2^+ – 0,077нм, что значительно меньше атомных радиусов металлов, а радиус протона существенно меньше, а H^0 – сопоставим с радиусами пустот, например, в железе (в α-Fe $r^{\text{о.п.}} \approx 0{,}020$ нм, $r^{\text{т.п.}} \approx 0{,}037$ нм; в γα-Fe $r^{\text{о.п.}} \approx 0{,}052$ нм, $r^{\text{т.п.}} \approx 0{,}028$ нм).

Специфика водородной проблемы в материалах ядерных и термоядерных реакторов и электроядерных установок состоит в том, что в условиях облучения, во-первых, появляется новый канал накопления трансмутационного водорода и его изотопов, образуемых по (n, p), (n, d), (n, t) и (n, np) реакциям в результате поглощения нейтронов атомами, и, во-вторых, в материале увеличивается количество ловушек для водорода, включая радиационные точечные дефекты, их скопления и дислокации, наработку гелия по (n, α) реакции, радиационно-индуцированное выделение дисперсных частиц вторых фаз. Кроме того, в материалах реакторов термоядерного синтеза изотопы водорода накапливаются из плазмы, контактирующей с материалами, создавая при торможении в материалах радиационные дефекты. В конечном итоге, радиационно-индуцированные процессы существенно изменяют физико-химию взаимодействия водорода с атомами и его поведения в кристаллической решетке.

Виды повреждений материалов при различных видах облучения, сопровождающие накопление изотопов водорода в материалах, применительно к ядерно-энергетическим установкам (ЯЭУ), можно представить в виде табл. 1.

Таблица 1

Виды повреждений материалов при облучении

Виды ЯЭУ	Накопление радиационных дефектов и газов						
	Нейтронное облучение			Имплантация, внедрение			Среда
	РД	He	H_2	H_2	He	РД	H_2
ВВЭР, РБМК и др.	+	(n, γ)	$(n, p)^*$	–	–	–	+
БН-600 и др.	+	(n, α)	(n, p)	–	–	–	–
ТЯР	+	(n, α)	(n, p)	+	+	+	+
Ускорители	–	–	–	+	+	+	+

В табл. 1 РД – радиационные дефекты: точечные, кластеры точечных дефектов, дислокации и их скопления (сетки), микроканалы, напряжения и индуцированные фазы; H_2 – изотопы водорода; He – ионы (атомы) гелия, гелий-вакансионные комплексы, пузырьки и полости, заполненные гелием; $(n, p)^*$ – это совокупность реакций: (n, p), (n, d), (n, t) и (n, np),

Поэтому водородные проблемы в реакторных материалах целесообразно рассмотреть с учетом каналов накопления водорода в материалах и его влияния на деградацию структурно-фазового состояния материалов в условиях реакторного облучения.

1. Основные каналы накопления изотопов водорода в материалах ЯЭУ

В реакторах *на тепловых нейтронах* (ТР), теплоносителем которых является вода, основным источником накопления водорода в материалах является водород, выделившийся при коррозионном взаимодействии металла с теплоносителем и, в меньшей степени, диссоциация водяного пара:

$$H_2O \Leftrightarrow H_2 + 1/2O_2 \qquad (1)$$

Коррозия циркониевых сплавов в воде, паре или пароводяной смеси заключается в окислении образцов и их наводороживании. На начальной стадии окисления молекулы H_2O адсорбируются поверхностью корродирующего образца и, захватывая электроны, диссоциируются на ионы кислорода и протоны, проникающие в металл [5]:

$$\begin{gathered} {}^{2+} + 2e + H_2O \rightarrow O^{2-} + 2H^+, \\ 2O^{2-} + Zr \rightarrow ZrO_2 + 2e + {}^{2+}, \end{gathered} \qquad (2)$$

где – анионная (кислородная) вакансия, e – электрон.

Генерация водорода при контакте теплоносителя со сталями в процессе коррозии осуществляется по одной из реакций (3), например [2]:

$$\begin{gathered} 3Fe + 4H_2O \Leftrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2; \\ Fe + H_2O \Leftrightarrow FeO + H_2; \\ Fe + 2H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2 + H_2. \end{gathered} \qquad (3)$$

Для реакции $n\mathrm{Me} + mH_2O = \mathrm{Me}_nO_m + 2m\mathrm{H}$ взаимодействия водорода со сталью константу равновесия можно записать в виде (4):

$$\ln K_P = m\left(\frac{P_{H_2}^m}{P^{m_{H_2O}}}\right) = -\frac{\Delta G}{RT}, \qquad (4)$$

где P_{H_2} и P_{H_2O} – парциальные давления водорода и пара воды.

Свободная энергия ΔG для большинства металлов очень велика. Поэтому в равновесной системе $Me - H_2O - H_2$ парциальное давление водорода достигает очень больших значений даже при малом давлении паров воды, в результате чего многие металлы наводороживаются до высоких концентраций при отжиге или нагревании во влажной среде.

В процессе облучения (гамма, бета, альфа и нейтроны) и радиолиза воды в теплоносителе происходит накопление ионов и атомов водорода, например, по реакциям (радиолиз):

$$H_2O \Rightarrow H^+ + OH^-$$
$$H_2O \Rightarrow H + OH \text{ и др,} \quad (5)$$

Водород может специально вводится в первый контур ВВЭР-1000 для нейтрализации окисляющих радикалов, образующихся в процессе радиолиза воды. Кроме того, внутри твэлов источником водорода может быть влага, содержащаяся в оксидном топливе, или вода, проникшая в твэл по несплошностям оболочки. Возможно накопление изотопов водорода в результатевзаимодействия изотопо ^{59}Ni, ^{54}Fe, ^{55}Fe и др. с нейтронами по реакциям (n, p), (n, d), (n, t) и (n, n^1p).

В реакторах *на быстрых нейтронах* (БР) с жидкометаллическими теплоносителями и *термоядерных реакторах* (ТЯР) будущего основным источником накопления в материалах водорода являются трансмутационные реакции типа (n, p), (n, d), (n, t) и (n, n^1p), имеющие пороговый (энергетический) характер. В этом случае накопление водорода зависит от состава материала и, весьма существенно, от спектра и флюенса нейтронов.

Водород может специально вводиться в жидкометаллический теплоноситель для борьбы с оксидными отложениями.

Весьма нежелательным с точки зрения накопления ловушек для водорода в ЯЭУ является накопление трансмутационного гелия по $(n\alpha)$, $(n, n^1\alpha)$ и $(n\gamma)$ реакциям на ядрах атомов. Так, с образованием гелия на ядрах никеля в спектре тепловых нейтронов идет двухступенчатая реакция ^{58}Ni$(n\gamma)^{59}$Ni$(n\alpha)^{56}$Fe, а на изотопе бора – реакция ^{10}B$(n\alpha)$7Li. Пороговые реакции типа $(n\alpha)$ с образованием гелия идут на ядрах многих компонентов сталей и сплавов, включая Be, Ni, Fe, Ti, Cr, Al, Si, Mo и др. Трансмутационный гелий образует в материалах комплексы с дефектами и примесями и пузырьки – места накопления (закрепления) атомов изотопов водорода.

В НИИАР проведена оценка накопления трансмутационных элементов, включая водород и гелий, для ряда металлов применительно к спектрам нейтронов реакторов БОР-60 и СМ [18]. В расчете использовалась непрерывная зависимость сечений от энергии быстрых нейтронов ($E > 0{,}1$ МэВ) и были учтены эффекты непрерывного изменения энергии нейтронов при столкновениях с ядрами материалов реактора и облучательного устройства. В резонансной области энергий сечения вычислялись по подгрупповым параметрам. Моделирование столкновений в области термализации проводилось в многогрупповом приближении с учетом химических связей, теплового движения ядер и когерентных эффектов для упругого рассеяния. Использованные плотности потоков нейтронов представлены в табл. 2.

В табл. 3 представлены данные расчета повреждающих доз для Al, Be, C, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zr, Mo и W при энерговыработке реакторов БОР-60 и СМ, равной 525600 и 876000 МВт·ч, соответственно, за один эффективный год.

В табл. 4 приведены величины (минимальные и максимальные значения) расчетного накопления гелия и водорода в каждом из рассмотренных химических элементах по спектрам нейтронов в каналах реакторов БОР-60 (канал D-23) и СМ (каналы: 44, 52, К4-г, К4-в, АК, ПК-с, ПК-в), представленных в табл. 3.

Таблица 2

Плотность потока ($\times 10^{19}$ м$^{-2} \cdot$ с$^{-1}$) нейтронов с энергией E (МэВ)

Обозначение положения экспериментального канала	Полный поток $E > 0$	Поток тепловых нейтронов $0 < E < 5 \cdot 10^{-7}$	Поток надтепловых нейтронов $5 \cdot 10^{-7} < E < 0{,}1$	Поток быстрых нейтронов $0{,}1 < E < 1$	Поток быстрых нейтронов $E > 1$
Д-23 (БОР-60)	2,31	0	0,39	1,37	0,55
52	4,24	0,26	1,65	1,20	1,14
44	2,96	0,22	1,18	0,81	0,74
К4-г	2,07	0,52	0,84	0,45	0,26
К4-в	2,04	1,20	0,47	0,22	0,15
АК	3,87/4,14	0,24/0,26	1,69/1,81	1,00/1,07	0,93/1,00
ПК-с	2,73/2,92	0,20/0,21	1,21/1,29	0,75/0,80	0,57/0,61
ПК-в	3,31/3,54	0,91/0,97	1,27/1,36	0,60/0,64	0,53/0,57

Таблица 3

Повреждающая доза материалов для энерговыработки реакторов БОР-60 и СМ-2 равной 525600 и 876000 МВт·час соответственно, СНА за 1 эффективный год

Хим. элемент	Обозначение позиции экспериментального канала								E_d,эВ
	Д-23	44	52	К4-г	К4-в	АК	ПК-с	ПК-в	
Be	32,9	26,0	38,9	12,9	6,5	35,2	24,5	20,8	31
C	42,2	34,7	52,0	16,3	8,4	46,5	32,0	27,2	31
Al	65,3	62,0	93,4	26,3	14,2	83,2	54,6	48,0	27
Ti	31,4	36,5	55,2	14,8	8,6	49,5	31,1	29,1	40
V	38,5	41,6	62,7	17,3	9,8	56,0	35,7	33,0	40
Cr	33,6	37,0	55,9	14,7	8,5	49,4	31,1	28,8	40
Mn	35,7	38,9	58,6	16,4	10,1	52,3	33,5	31,2	40
Fe	30,3	33,0	49,8	13,1	7,4	44,3	28,0	25,8	40
Ni	33,4	34,9	52,7	14,5	8,4	47,0	30,1	27,7	40
Cu	61,2	64,2	96,9	26,2	14,9	86,3	55,1	50,4	20
Zr	36,1	35,9	54,1	14,8	8,0	48,0	31,1	27,7	40
Mo	24,0	24,2	36,5	10,3	5,5	32,7	21,3	19,0	60
W	8,4	9,0	13,6	3,5	2,0	12,1	7,7	7,0	90

Из данных табл. 4 видно, что заметное накопление водорода (1000 appm и более) за пять лет облучения в реакторе СМ, может происходить в бериллии, алюминии, железе, меди и, особенно значительное, в никеле. Большое накопление гелия может происходить в бериллии (в основном, за счет реакции n, $2n$ на тепловых нейтронах) и в никеле. Эти данные подтверждают высказанные соображения о сильной зависимости накопления трансмутационных газов от спектра нейтронов (разброс данных в табл. 4).

Следует подчеркнуть, что накопление трансмутационных газов и их концентрационное соотношение, существенно зависит не только от состава промышленных сталей и сплавов, но и от изотопного состава. Например, обо-

гащение ферритной стали изотопами ^{54}Fe и ^{55}Fe увеличивает количество нарабатываемого водорода в 13 раз по сравнению с природным железом [19].

Таблица 4

Расчетное накопление гелия и водорода в материалах по спектрам нейтронов в каналах реакторов БОР-60 (канал D-23) и СМ-2 (каналы: 44, 52, К4-г, К4-в, АК, ПК-с, ПК-в)

Металл	Водород, appm		Гелий, appm	
	1 год	5 лет	1 год	5 лет
Be	**21–1500**	**480–9200**	**5300–16000**	**27000–77000**
Al	**64–200**	**320–1000**	6–44	33–220
Ti	17–140	140–700	1–8	5–38
V	4–20	20–150	До 1	1–5
Cr	18–160	55–520	1–5	2–22
Mn	5–12	28–220	1–2	5–21
Fe	**35–290**	**160–1400**	2–12	13–61
Ni	**1200–4200**	**6900–21000**	**91–7800**	**460–41000**
Cu	**93–780**	**760–3800**	2–14	18–130
Zr	2–13	8–63	1–2	1–10
Mo	10–79	48–390	1–5	3–21
W	1	1	1	1
C	1	1	12–81	110–420

В электроядерных устройствах, например с использованием протонных пучков с энергиями в сотни МэВ, основным источником накопления водорода (и гелия) являются ядерные реакции с участием протонов и генерируемых протонным пучком нейтронов.

2. Водород в материалах реакторов на тепловых нейтронах

Общий вид реактора на тепловых нейтронах ВВЭР-1000 показан на рис. 1. Материалами конструктивных элементов активной зоны реакторов типа ВВЭР, РБМК, PWR, BWR являются сплавы циркония, основные из которых представлены в табл. 5.

Из сплава Э110 изготавливают, главным образом, оболочечные трубы и прутки для заглушек твэлов реакторов, а также изделия тепловыделяющих сборок, например, дистанционирующие решетки (ДР) [3, 4]. Из сплава Э635 – изделия каркаса ТВС, например, центральные трубы, направляющие каналы для поглощающих элементов, уголки ТВСА и др. Из сплава Э125 производят преимущественно трубы для технологических каналов реакторов типа РБМК, а также листы, прутки и трубы для различных узлов активных зон (чехлы ТВС ВВЭР, подвески и др.). В качестве материала ДР реакторов ВВЭР и РБМК рассматривают модификацию сплава Э110, дополнительно легированного кислородом (до 0,12–0,16 мас. %) – сплав Э110К. За рубежом для изготовления оболочек твэлов реакторов PWR и BWR используют, как правило, сплавы

циркалой-4 и циркалой-2, соответственно. Основным материалом ДР и канальных труб BWR является сплав циркалой-4. Трубы давления реакторов CANDU (CANadian Deuterium Uranium) с теплоносителем – тяжелой водой D_2O под давлением выполняют из сплава Zr-2,5 % Nb (табл. 5).

Таблица 5

Состав промышленных сплавов циркония [4, 9]

Сплав	Массовая доля легирующих элементов, %					
	Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	O
Э110 (1958 г. СССР)	0,9–1,1	- - -	< 0,05	- - -	- - -	<0,099
Э125 (1958 г. СССР)	2,4–2,7	- - -	< 0,05	- - -	- - -	<0,099
Э635 (1971 г. СССР)	0,9–1,1	1,0–1,3	0,3–0,4	- - -	- - -	0,05–0,12
Zry-2: Циркалой-2 (1952 г. США)	- - -	1,2–1,7	0,07–0,2	0,05–0,15	0,03–0,08	0,1–0,14
Zry-4: Циркалой-4 (1952 г. США)	- - -	1,2–1,7	0,18–0,24	0,07–0,13	< 0,007	0,1–0,14
Zr-2,5Nb (Канада)	2,5–2,8	–	< 0,065	–	–	0,1–0,14
ZIRLO (1990 г. США)	0,9–1,1	0,9–1,1	0,09			0,1–0,16
M5 (1996 г. Франция)	0,8–1,2	–	0,015	–	–	0,1–0,17
NDA (1990 г. Япония)	0,1	1,0	0,27	0,16	0,01	0,09–0,13
MDA (1990 г. Япония)	0,45–0,55	0,7–0,9	0,18–0,24	0,07–0,13	–	0,09–0,13

Внутриреакторные (внутрикорпусные) устройства (ВКУ) и некоторые детали ТВС изготовлены из аустенитной стали типа Х18Н10Т. Корпус реактора изготовлен из перлитной стали типа 15Х2НМФА.

Рассмотрим влияние водорода на свойства этих материалов.

2.1. Сплавы циркония

Общий вид реактора ВВЭР-1000 показан на рис. 1. Сплавы циркония успешно обеспечивают эксплуатацию ядерных реакторов на тепловых нейтронах в пределах достигнутого уровня выгорания топлива: 45–50 Мвт·сут/кГ U (ВВЭР) и до 20 Мвт·сут/кГ U (РБМК). Уровень надежности твэлов реакторов ВВЭР-440 достиг значений $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ по итогам эксплуатации топлива в 1997–2001 годах [10]. Однако, в настоящее время ставится вопрос о существенном увеличении выгорании топлива в реакторах ВВЭР до 70–75 Мвт·сут/кГ U и увеличении длительности работы ТВС до 5–6 лет, а в реакторах РБМК до 30–35 МВт·сут/кГU при увеличении обогащения (U, Er)O_2 топлива до 2,8–3,0 % (по урану 235) и увеличении длительности работы ТВС до 7–9 лет. Эта задача требует совершенствования сплавов циркония для обеспечения работо-

способности элементов активной зоны. Работоспособность конструктивных элементов из сплавов циркония ограничивается окислением и наводораживанием сплавов в процессе эксплуатации, радиационным ростом и ползучестью [3, 4, 9].

Основным источником водорода в циркониевых сплавах является коррозионный водород (2), причем количество абсорбированного водорода определяется прочностью оксида на поверхности и составом сплава.

В общем случае кинетика окисления циркониевых сплавов в водных средах описывается степенной функцией типа:

$$\Delta m = At^n, \qquad (6)$$

где Δm – привес массы на единицу площади поверхности образца за время t, A и n – постоянные. В начальный период окисления показатель степени n близок к 0,5 или 0,33. Если закону квадратичной параболы (n = 0,5) соответствует механизм диффузии кислорода через пленку по анионным вакансиям (т. е. по вакансиям кислородной подрешетки ZrO_2), то закону кубической параболы (n = 0,33) не отвечает никакая простая и однозначная схема транспорта кислорода через оксид. Когда толщина пленки достигает 2–3 мкм, наблюдается переход к линейной кинетике окисления (так называемое явление перелома) и $n \approx 1$.

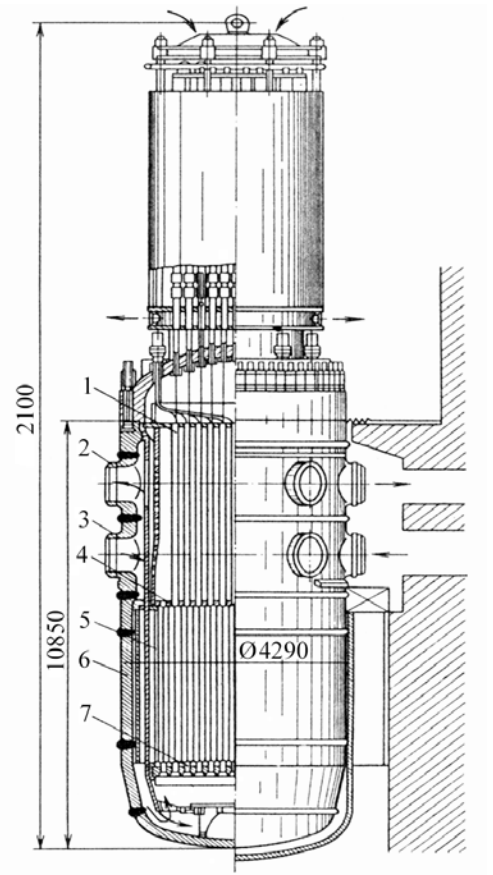


Рис. 1. Общий вид реактора ВВЭР-1000 [4]

Диоксид циркония ZrO_2 полиморфен и может существовать, по мере возрастания температуры, в трех кристаллических модификациях [3, 8, 9]: моноклинной (α), тетрагональной (β) и кубической (γ). Оксидные пленки толщиной более 3 мкм состоят преимущественно из столбчатых кристаллов α-ZrO_2, но часто содержат и метастабильные включения высокотемпературных модификаций β- и γ-ZrO_2. Последнее объясняют стабилизирующим влиянием сжимающих напряжений, возникающих в пленке из-за разницы в параметрах кристаллических решеток металлического циркония, ZrO_2 и оксидов, образующихся на интерметаллидах. Значительные коррозионные напряжения вблизи границы раздела «оксид–металл» (объемный эффект при фазовом превращении $Zr \rightarrow ZrO_2$ составляет ~1,56) способствуют кристаллизации аморфного

слоя с преимущественным образованием метастабильных фаз β- и γ-ZrO_2. По мере роста пленки граница «оксид–металл» продвигается вглубь образца, и часть образовавшихся кристаллитов β- и γ-ZrO_2 оказывается в объеме оксида.

На определенном этапе окисления уровень сжимающих напряжений становится недостаточным для стабилизации высокотемпературных модификаций диоксида, в результате чего происходит мартенситное превращение тетрагональной (и кубической) фазы в моноклинную, сопровождающееся локальным увеличением объема на ~8 % и образованием в пленке разного рода несплошностей – трещин и пор.

Резкое увеличение скорости окисления после перелома связывают с относительно легким проникновением коррозионной среды с поверхности оксида по его несплошностям вплоть до весьма тонкого неповрежденного слоя, прилегающего непосредственно к металлу и играющего роль диффузионного барьера, лимитирующего скорость протекания коррозионных процессов. Линейная кинетика окисления объясняется при этом установившимся равновесием, когда скорость разработки несплошностей в оксиде (т. е. скорость деградации его защитных свойств) и скорость образования нового «барьера» становятся одинаковыми [8, 9].

При переходе через перелом изменяется не только кинетика окисления, но и внешний вид оксидной пленки. До перелома пленка имеет черный цвет, является плотной и хорошо сцепленной с металлической поверхностью, что определяет ее высокие защитные свойства. Допереломные пленки являются дефицитными по кислороду: их состав отвечает формуле ZrO_{2-x}, где $x \le 0{,}5$. После перелома цвет пленки изменяется от черного до белого (что связано с уменьшением количества анионных вакансий и соответствует приближению к стехиометрическому составу ZrO_2), а защитные свойства пленки снижаются: структура оксида обогащается макроскопическими дефектами, пленка становится рыхлой и осыпающейся. Соответственно, в зависимости от толщины и микроструктуры оксидная пленка на поверхности циркониевых образцов представляет собой более или менее мощный диффузионный барьер, защищающий металл от взаимодействия с водородом. По мере роста и увеличения дефектности защитные свойства оксидов ухудшаются, так как появляется возможность облегченного проникновения водорода по несплошностям – микроскопическим и макроскопическим трещинам и порам. Роль включений вторичных фаз в этом процессе зависит, в значительной мере, от их размера и степени окисления. Поскольку диффузионная подвижность водорода в металлической фазе много выше чем в оксидной, неокисленные интерметаллические частицы (как правило, крупных размеров) облегчают поступление водорода в металл [8].

Считается, что вблизи границы раздела «оксид–металл» всегда существует тонкий плотный слой оксида, обеспечивающий функции барьера. Концепция «барьерного слоя» объясняет, в частности, наличие инкубационного периода и последующее катастрофическое гидрирование предварительно окисленных циркониевых образцов в газообразном водороде. Последнее связано с тем, что в условиях дефицита окислителя (кислорода) предпочтитель-

ное растворение ZrO_2 по границам зерен циркония приводит к образованию пористости, локальной деградации защитного слоя и быстрому прямому взаимодействию водорода с металлом. Ярким доказательством тому, что газообразный водород поступает в металлическую фазу по несплошностям оксида являются результаты экспериментов с тритием [4, 8], которые свидетельствуют о проникновении газа через оксид по сквозным трещинам и порам. Эти результаты поддерживают гипотезу о том, что процесс поглощения водорода резко локализован и происходит на участках, где металл находится в непосредственном контакте с коррозионной средой.

Во время коррозии циркониевых сплавов в воде количество окисляющих частиц достаточно для поддержания (возобновления) барьерного слоя. Принято считать, что образующиеся согласно реакции (2) протоны диффундируют преимущественно по направлению к участкам оксида с повышенной электрической проводимостью, где восстанавливаются до атомов. Полагают, что чаще всего такими участками являются включения интерметаллидов, находящиеся в контакте с металлической матрицей и действующие как катоды. В сплавах системы Zr-Nb в качестве катодных участков могут выступать участки с повышенным содержанием ниобия. Далее, атомарный водород либо рекомбинирует в молекулы и покидает образец в газообразном состоянии, либо диффундирует в металл по тем же катодным участкам: конкуренция указанных процессов определяет количество абсорбируемого водорода [8].

Концентрационное влияние основных легирующих элементов на отношение количества поглощенного водорода сплавом к количеству поглощенного водорода чистым цирконием (параметр абсорбции) показано на рис. 2, из которого видно, что большее сопротивление накоплению водорода оказывает ниобий. Так как российские сплавы основаны на системе Zr-Nb, то они обладают меньшей сорбционной способностью к водороду, чем сплавы системы Zr-Sn. Основными каналами проникновения водорода являются несплошности в оксиде, включая частицы вторых фаз, корреляцию плотности распределения и размера которых с интенсивностью поглощения водорода неоднократно отмечали на практике [3, 4].

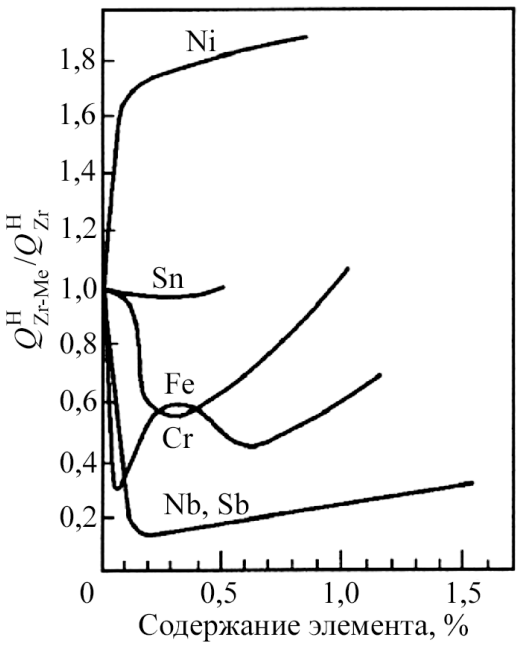


Рис. 2. Отношение количества поглощенного водорода бинарным сплавом Zr-Me к поглощению чистым цирконием

Микроструктура зарубежных циркалоев (Zr-Sn-Ni-Cr) содержит определенное количество интерметаллидов типа $Zr(Fe,Cr)_2$ и $Zr_2(Fe, Ni)$, поэтому сплавы Zry-2 и Zry-4 более склонны к окисле-

нию и наводороживанию. В частности, послереакторные испытания тепловыделяющих элементов (твэлов) показывают, что после 3-х лет эксплуатации содержание водорода в оболочках из сплава Э110 составляет 50–100 ppm, а из сплава Zry-4 содержит 300–600 ppm водорода. При этом 30 % водорода локализовано в оксидной фазе [5, 6].

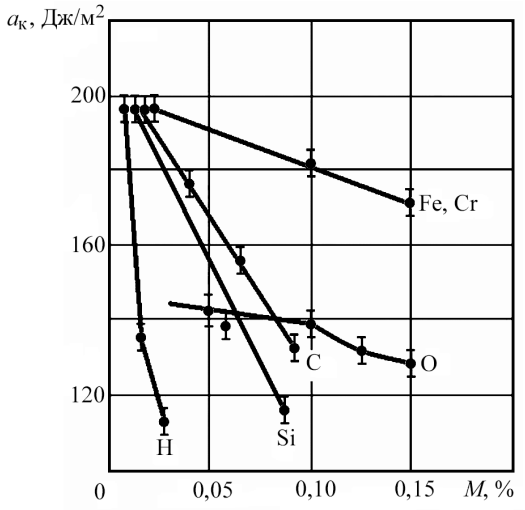


Рис. 3. Изменение ударной вязкости сплава Zr-1 % Nb в зависимости от содержания примесей *M*

Присутствие в сплаве небольших количеств водорода, кремния и углерода заметно снижает ударную вязкость до значений критических для обработки давлением, что показано на рис. 3 [3, 4]. На рис. 3 видно, что водород особенно сильно снижает ударную вязкость при концентрации 0,03 мас. %. Концентрационная зависимость относительного сужения образца, показанная на рис. 4, имеет ту же тенденцию – снижение пластичности с ростом концентрации водорода в холоднокатаном сплаве циркалой. Температурная зависимость изменения относительного удлинения наводороженного сплава Zr-1 % Nb показана на рис. 5. Видно, что относительное удлинение снижается с ростом концентрации водорода, причем значительное снижение наблюдается в интервале 300–500 °С.

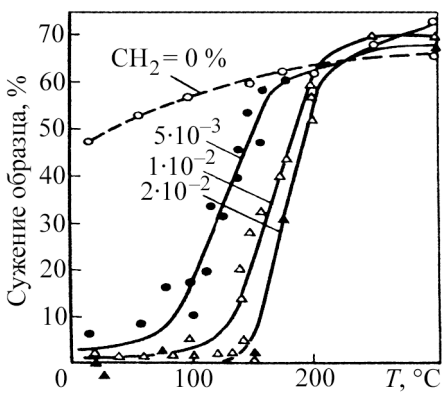


Рис. 4. Температурная и концентрационная зависимости относительного сужения циркалоя

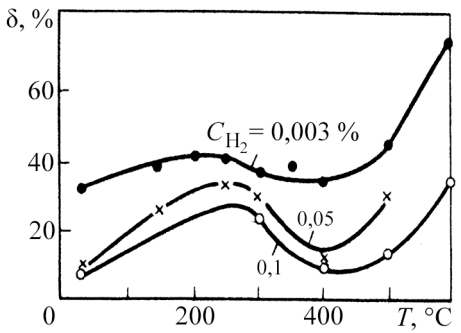


Рис. 5. Температурная и концентрационная зависимости относительного удлинения сплава Zr-1 % Nb

Растворимость водорода в цирконии и его сплавах при комнатной температуре не превышает 100 ppm [4]. С ростом температуры она несколько

возрастает, причем температурную зависимость растворимости в интервале 420…823 К можно описать следующим уравнением [6]:

$$\lg C_{\text{H}}(\text{мас.}\%) = (1{,}14 \pm 0{,}04) - (1910 \pm 20)/T\,. \qquad (7)$$

При температуре 300 °С в сплаве Zr-1 % Nb растворяется до 300 ppm водорода. В процессе эксплуатации часть водорода в циркониевых сплавах находится в растворе, а избыток – в виде гидридной фазы. Хорошо известно, что водород в сплаве циркония перераспределяется из горячей области в холодную, а в присутствии градиента напряжений – из области сжимающих в область растягивающих напряжений [3, 4, 9]. Когда концентрация водорода в цирконии превышает предел растворимости, то образуются гидриды γ-ZrH или δ-ZrH_2 (табл. 6). При этом равновесной (стабильной) фазой является δ-фаза. Однако при ускоренном охлаждении (и низких температурах) возможно образование метастабильных γ-гидридов. Дело в том, что при выделении γ-гидрида увеличение объема в месте гидрирования меньше, чем при выделении δ-гидрида (на ~ 12 и ~ 17 % соответственно больше объема циркония), т. е. уровень возникающих напряжений в первом случае гораздо ниже.

Таблица 6

Кристаллическая структура α-циркония, δ- и γ-гидридов циркония [9]

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, нм
α-Zr	Гексагональная плотноупакованная	a = 0,323; c = 0,515
δ-ZrH_2	Гранецентрированная кубическая	a = 0,478
γ-ZrH	Гранецентрированная тетрагональная	a = 0,460; c = 0,497

Значительный объемный эффект превращения $\alpha \rightarrow \delta$ определяет во многом места выделения гидридов, а также их ориентацию. Преимущественными участками выделения гидридной фазы являются скопления дислокаций, границы двойников и зерен.

Соотношение между числом гидридов, выделяющихся по границам и внутри зерен (интер- и интрагранулярные выделения соответственно), зависит от содержания водорода и скорости охлаждения сплава: чем выше содержание водорода и скорость охлаждения раствора, тем меньше доля межкристаллитных гидридов. При относительно медленном охлаждении образцов гидриды имеют преимущественно форму пластин, при быстром – форму игл. С увеличением скорости охлаждения размеры гидридов уменьшаются.

Условия образования и растворения гидридной фазы (δ, γ) в сплавах циркония существенно неодинаковы, поэтому применительно к системе Zr–H используют понятия предельной растворимости водорода (ПРВ) при охлаждении и при нагреве образцов. Предельная растворимость при нагреве (SSD – «Solid Solubility at Dissolution») характеризует условия полного растворения гидридов, т.е. фазовую границу $(\alpha + \delta, \gamma) \rightarrow \alpha$ и определяет положение линии сольвуса на равновесной диаграмме состояния Zr–H. Предельная растворимость при охлаждении (SSP – «Solid Solubility at Precipitation») характеризует

условия начала протекания в системе процесса гидридообразования, т. е. положение фазовой границы $\alpha \rightarrow (\alpha + \delta, \gamma)$ [11].

Тот факт, что при некотором фиксированном интегральном содержании водорода в сплаве $\tilde{C}_{\text{H}}$ температура начала процесса гидридообразования T_{SSP} при охлаждении раствора из области α-фазы меньше температуры полного растворения гидридов T_{SSP} при нагреве $\left(\Delta T = T_{SSD} - T_{SSP} = 20 - 70 \text{ K [5]}\right)$ (20 – 70 K [5]) объясняют пересыщением раствора, которое необходимо для создания термодинамического стимула, перекрывающего энергетические затраты на образование межфазных границ и деформацию матрицы при выделении гидридов в процессе охлаждения [6].

Обобщая известные данные [5, 6, 12, 13] по предельной растворимости водорода в сплавах циркония, можно отметить следующее: *предел растворимости* водорода в α-фазе практически не зависит от концентрации основных легирующих элементов замещения (Nb, Sn, Fe, Ni), размера зерна и текстуры образцов; пластическая деформация и находящийся в твердом растворе кислород (по меньшей мере, при его концентрациях до 2 мас. %) слабо увеличивают ПРВ (по-видимому, в большей степени SSP, чем SSD); предельная растворимость водорода в облученных сплавах выше, чем в необлученных.

Склонность циркониевых сплавов к выделению гидридов определенной ориентации зависит от наличия напряжений (внешних и внутренних), температуры, содержания водорода, текстуры, микроструктуры и прочностных свойств матрицы. В обычных условиях (без напряжений) гидриды выделяются, главным образом, на базисных плоскостях α-Zr.

Под действием напряжений возможно образование гидридов на призматических плоскостях, а их ориентация определяется внутренними напряжениями, в определенной степени зависящими от текстуры и внешнего воздействия [13]. В общем случае гидриды располагаются перпендикулярно направлению действия главных растягивающих напряжений. Необходимый для переориентации гидридов уровень растягивающих напряжений составляет $(0{,}4 \div 0{,}5)\sigma_{0,2}$, где $\sigma_{0,2}$ – предел текучести материала при температуре испытания [9, 14].

Гидридные выделения снижают способность материала к пластической деформации и уменьшают его трещиностойкость (коэффициент 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 чаще всего являются определяющими. Наибольшее охрупчивание вызывают пластинчатые выделения, ориентированные перпендикулярно направлению действия растягивающих напряжений. С увеличением температуры объемная доля гидридов в структуре сплава снижается, а сами выделения становятся более пластичными, в результате чего пластичность сплава восстанавливается.

В циркониевых трубах под давлением (технологический канал, оболочка твэла) опасны, прежде всего, гидриды, ориентированные радиально. Количественной характеристикой ориентации выделений в трубах является показа-

тель $f_n = f_{45}/f_{об}$, где f_{45} – число гидридных пластин с нормалями, ориентированными к радиусу трубы под углом более 45°, а $f_{об}$ – общее количество гидридов. Показатель f_n принят в качестве критерия отбраковки труб и колеблется в пределах от 0,1 до 0,3, что обеспечивается технологией производства путем создания соответствующей текстуры [3, 4, 9].

В общем случае процесс разрушения гидрированного сплава протекает в три стадии [7, 14]: 1) образование трещин в хрупкой фазе – гидридах, 2) разрушение гидридов и выход трещин в матрицу, 3) распространение трещин в матрице. Возможность распространения гидридных трещин и механизм разрушения изделия зависят от свойств α-фазы. При низкой пластичности матрицы возможно растрескивание перемычек, ведущее к слиянию гидридных трещин и последующему макроскопически хрупкому разрушению образца. Существует критическое расстояние между гидридными пластинками (около 150 мкм), выше которого разрушение композита «матрица–гидриды» вязкое, а ниже – хрупкое. В пластичной матрице деформация локализуется вблизи гидридных пластин, в результате чего образуются поры, и разрушение носит макровязкий характер.

Низкая растворимость водорода и способность гидридов к переориентации под действием напряжений вызывают специфическое явление разрушения циркониевых сплавов, получившее название замедленного гидридного растрескивания (ЗГР) [1, 3, 9]. Замедленное гидридное растрескивание носит пороговый характер [5, 6, 9, 11]. Для каждой температуры можно выделить две основные характеристики процесса – стабильную скорость распространения трещины и пороговый коэффициент интенсивности напряжений K_{1H}. Следует отметить, что $K_{1H} << K_{1C}$, т. е. разрушение наводороженной конструкции по механизму ЗГР возможно при наличии значительно меньших растягивающих напряжений, чем это необходимо для ее обычного хрупкого разрушения. Сказанное можно пояснить тем, что у вершины трещины, растущей по механизму ЗГР, периодически формируется хрупкая (из-за наличия гидридов и деформационного упрочнения) область с локально пониженной трещиностойкостью.

Образование хрупких гидридных зон происходит, главным образом, на участках изделий с высокой концентрацией растягивающих напряжений и пониженной температурой, т. е. на участках, предпочтительных с точки зрения диффузионного накопления водорода под действием соответствующих градиентов. Следует подчеркнуть, что образование гидрида в полях растягивающих напряжений или на захоложенных участках сплава возможно даже при относительно низком интегральном содержании водорода. Направленная «восходящая» диффузия водорода в твердом растворе может приводить к его локальной аккумуляции вплоть до концентраций, превышающих предельную растворимость.

В качестве концентраторов растягивающих напряжений способны выступать как технологические (царапины), так и эксплуатационные дефекты. Наиболее опасны в этом смысле локальные эффекты фреттинг-износа, особенно в районе стальных дистанционирующих решеток (ДР) ТВС РБМК-1000 (рис. 6) и очаговой (нодулярной) коррозии. Послереакторные испытания твэ-

лов показали [16, 17], что в указанных случаях имеют место локальные повреждения оболочек на глубину до 200–500 мкм, а при разгерметизации твэла – *вторичное* гидрирование (рис. 7), обусловленное проникновением влаги внутрь твэла по сквозным «дебрис»-повреждениям [4–6, 16]. Вода внутри твэла подвергается радиолизу и термической диссоциации. При этом кислород расходуется на окисление оболочки и продуктов деления урана, а водород проникает в оболочку и в наиболее захоложенных местах, расположенных на значительном расстоянии (до 2500–3000 мм) от сквозного повреждения, образует гидриды. Такое вторичное гидрирование является причиной появления «гидридных» пятен и локального увеличения диаметра оболочек, образования сквозных трещин и разрыва оболочек твэлов, отрыва заглушек твэлов и др. [16].

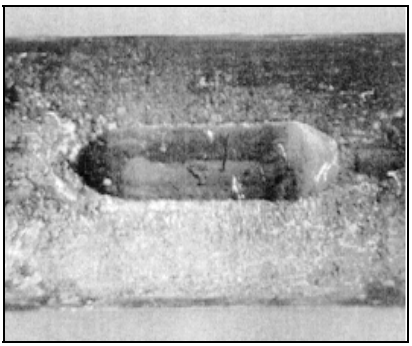


Рис. 6. Фреттинг-износ твэла РБМК в районе стальной ДР

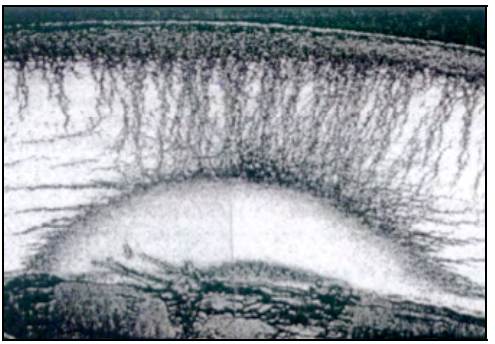


Рис. 7. Гидрид типа «солнечный взрыв» на внутренней поверхности оболочки твэла

Образование гидридов и ухудшение свойств сплава приводят к потере работоспособности циркониевых дистанционирующих решеток (ЦДР) в ТВС реакторов РБМК, изготовленных из труб и листа толщиной всего 0,35 мм. Сильное окисление, образование радиально ориентированных гидридов и трещин в процессе эксплуатации наблюдается в зонах сварки ячеек между собой и с обоймой ЦДР в нижних частях ТВС [17].

Наиболее тяжелым следствием водородного охрупчивания сплавов циркония является хрупкое разрушение конструктивных элементов активной зоны реактора и, прежде всего, оболочек твэлов, приводящее к разгерметизации твэлов и выходу радиоактивных продуктов деления в теплоноситель. На рис. 8 и 9 представлены типичные виды трещин в сплавах циркония [15].

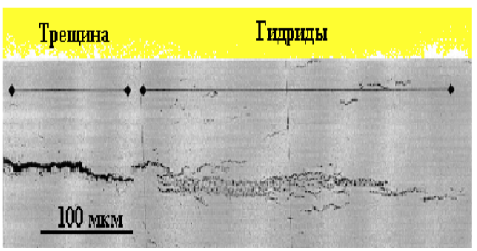


Рис. 8. Гидриды, образованные у вершины трещины

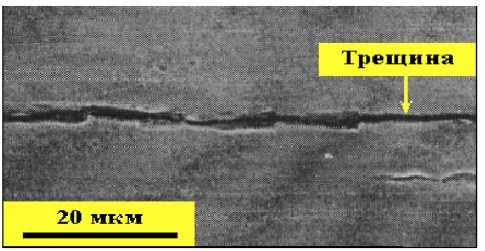


Рис. 9. Типичный вид трещины в оболочке твэла

Реальными способами борьбы с водородным охрупчиванием и гидридным растрескиванием циркониевых элементов легководных реакторов являются [8]:

1. ужесточение требований по качеству изделий (уменьшение размера технологических дефектов) и однородности структурно-фазового состояния материала;

2. максимально возможное устранение остаточных напряжений в изделиях, влаги в таблетках UO_2 и внутритвэльном пространстве;

3. снижение количества неблагоприятно ориентированных гидридов (путем создания соответствующей текстуры);

4. оптимизация конструктивных решений в плане уменьшения фреттинг-взаимодействия оболочек твэлов с дистанционирующими решетками;

5. оптимизация состава циркониевых сплавов с целью повышения их коррозионной стойкости;

6. соблюдение водно-химического режима теплоносителя и регламента эксплуатации ТВС, исключающее возможность нештатных колебаний мощности и снижающее интенсивность очаговой (нодулярной) коррозии.

2.2. Перлитная корпусная сталь

Корпуса российских водо-водяных энергетических реакторов ВВЭР-440 первого поколения изготовлены из перлитной стали типа 15Х2МФА [20], а последующих поколений ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 из сталей этого класса с внутренней плакировкой аустенитной сталью типа Х18Н10Т, наносимой аргонодуговой наплавкой. Для улучшения прокаливаемости в сталь корпусов ВВЭР-1000 введена добавка никеля – 15Х2НМФА. В Советском Союзе пуском в 1969 году энергетического реактора В-3М (НВАЭС-2) мощностью 365 МВт был начат беспрецедентный для гражданского реакторостроения эксперимент по эксплуатации корпусов без общепринятой в мировой практике антикоррозионной наплавки (плакировки) из коррозионно-стойкой стали. Из 16 блоков ВВЭР 440/230 десять были изготовлены без антикоррозионного покрытия, к настоящему времени 7 из них находятся в эксплуатации.

В процессе длительной эксплуатации ядерных реакторов корпусная сталь испытывает радиационно-термическое старение, в результате которого значительно повышается температура хрупко-вязкого перехода [21]. Выяснению роли водорода в этом процессе охрупчивания корпусной стали посвящены работы сотрудников ЦНИИКМ «Прометей» и ИАЭ им. И. В. Курчатова, причем значительный вклад в эти исследования внесли А. Д. Амаев и Е. А. Красиков с сотрудниками [21–25]. Основным мотивом проведения исследований влияния водорода на охрупчивание корпусных сталей ядерных реакторов явились известные данные, обобщенные в работе [21], о непосредственной связи повреждений элементов оборудования тепловых электростанций с процессами водородного охрупчивания.

Развитие радиационно-водородного охрупчивания потенциально возможно только для корпусов без антикоррозионного покрытия. Однако в мировой практике отмечаются случаи появления трещин и других дефектов в эле-

ментах оборудования реакторных контуров, изготовленных из коррозионностойкой сталей, в том числе на трубопроводах большого диаметра и в плакировке. Отмечается, что по мере старения оборудования при накоплении флюенса быстрых нейтронов порядка $5 \cdot 10^{20}$ см$^{-2}$ ($E > 1$ MeV) аустенитная коррозионностойкая сталь становится склонной к межкристаллитному разрушению [26]. Более того, оказалось, что плакирующее покрытие в результате нейтронного воздействия может приобретать свойство хладноломкости [27–30].

В Японии в плакировке кипящего реактора JPDR были обнаружены многочисленные трещины, некоторые из них достигли корпусного металла и внедрились в него [31, 32].

Из этих фактов следует, что анализ надежности как неплакированных, так и плакированных корпусов необходимо проводить с учетом возможного радиационно-водородного повреждения сталей. Кстати, в нормах прочности для плакированных корпусов принимается, что при разрушении плакированного слоя (например, вследствие коррозионного растрескивания под напряжением), поверхностная полуэллиптическую трещина имеет начальную глубину, превышающую толщину антикоррозионного покрытия. Следовательно, эта трещина может заглубиться в металл корпуса, открывая доступ водорода к металлу.

Основными источниками водорода в реакторных системах являются радиолиз воды, добавки водорода в теплоноситель, ядерные (типа *n, p*) реакции и коррозия корпуса реактора, как основного источника водорода по реакциям (3) [33, 34]. Например, после облучения западных корпусных сталей A302B, A542 и A543 в реакторе количество экстрагируемого из стали водорода увеличивается с ростом экспозиции и уменьшением температуры стали (табл. 7), причем оно превышает количество трансмутационного водорода, равного ~ 0,1 ppm [35].

Таблица 7

Накопление водорода в образцах при облучении [35]

Флюенс быстрых нейтронов, н/см^2	Температура облучения, °С	Средняя концентрация водорода, ppm
Необлученная сталь	–	0–0,2
$7 \cdot 10^{18}$	300	0,9
$2 \cdot 10^{20}$	225	1,7
$4 \cdot 10^{20}$	225	2,1

Следует отметить, что рабочая температура внутренней поверхности корпуса определяется температурой водяного теплоносителя и может иметь значения, в зависимости от типа реактора, в интервале 250–290 °С, а флюенс быстрых нейтронов – до (2…5) 10^{20} н/см^2.

2.2.1. Имитационные исследования влияния водорода на свойства стали

Для выявления закономерностей поведения водорода и выяснения его влияния на механические свойства корпусных сталей предприняты имитаци-

онные (лабораторные и петлевые) исследования [21–37]. Образцы облучались при 50 °С в контакте с водой бассейна реактора, при 280 °С в каналах с теплоносителем, при температурах 100…180 °С и 340 °С в герметичных ампулах. В составе двух петлевых установок в активной зоне реактора МР в течение 15683 часов при температурах 50–285 °С и 22379 часов при температурах 100–300 °С облучались, а после вырезки исследовались две петлевые трубы из стали 15Х2МФА. Комплекты экспериментальных образцов облучались в реакторах АЭС как в контакте с теплоносителем, так и изолированно от него: в течение 15300 часов в каналах для образцов свидетелей корпуса реактора НВАЭС-2 при 250 °С, в течение 7700 часов в реакторе Армянской АЭС-2 при 270 °С, а также в течение одной кампании – в реакторе Ровенской АЭС-1.

Лабораторные исследования. Результаты этих исследований, часть которых представлена на рис. 10–13 и в табл. 8, позволили сделать ряд важных выводов.

Заметное выделение водорода из стали начинается при нагреве в интервале температуры (125…145) °С, причем, чем ниже температура облучения, тем большее количество водорода сохраняется в стали (и выделяется при последующем нагреве при 300 °С). При 250 °С кривая выделения водорода при нагреве в течение 60 мин еще не выходит на насыщение (кривая 5 на рис. 11). Поставленный эксперимент по изучению термодесорбции водорода из облученной стали и электролитически наводороживанной облученной стали (см. рис. 10) показал, что водород, накопленный в процессе облучения («радиационный»), менее подвижен, чем электролитически введенный водород в облученный образец.

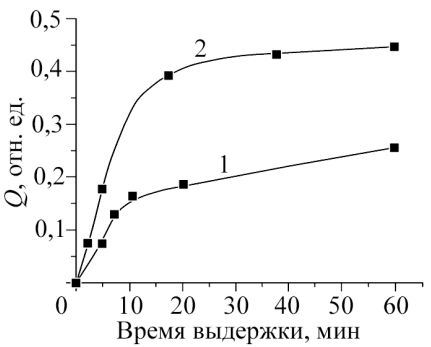


Рис. 10. Кинетика выделения при 300 °С «радиационного» (1) и электролитически введенного (2) водорода из облученной до флюенса 2,7 10^{20} $см^{-2}$ при 125 °С стали 15Х2МФА

Облучение стали в воде при низких температурах (50…180 °С) значительно увеличивает, а послерадиационный отжиг уменьшает способность стали к накоплению водорода, что свидетельствует о захвате водорода радиационными дефектами. Радиационные повреждения, созданные в стали при низкотемпературном облучении (100 °С) флюенсом $1 \cdot 10^{20}$ $см^{-2}$, практически на порядок замедляют диффузию водорода (табл. 7) по сравнению с необлученной сталью, причем дальнейшее увеличение флюенса до $5 \cdot 10^{20} см^{-2}$ понижает диффузию незначительно. Облучение стали при высоких температурах (340 °С) не привело к заметному поглощению водорода в сравнении со сталью в исходном состоянии, что свидетельствует о высокой подвижности водорода при этой температуре. Механические свойства стали (рис. 12) при наводороживании, в том числе и при поглощении коррозионного водорода, могут снижаться практически до нуля. Параметры удар-

ной вязкости (рис. 13) стали, облученной при низких (по сравнению с рабочей) температурах, например, при (140–180) °С очень чувствительны к присутствию водорода (14 ppm).

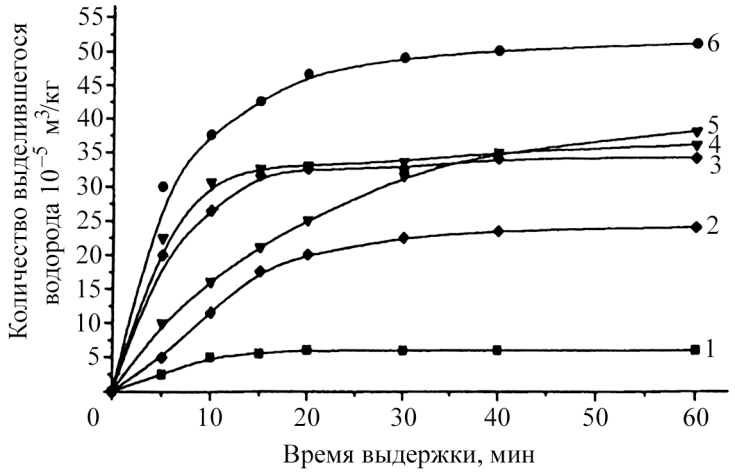


Рис. 11. Кинетика выхода водорода при 300 °С (кривая 5 – при 250 °С) из облученных в воде при 50 °С бассейна реактора МР (кривые 3, 5, 6) и при 100 °С, в герметичных ампулах (кривые 2, 4) стали 15Х2МФА: 1 – исходный образец + H_2 (1 ч); 2 – обл. $1{,}0 \cdot 10^{20}$ см$^{-2}$ + H_2 (1 ч); 3 – обл. $1{,}0 \cdot 10^{20}$ см$^{-2}$; 4 – обл. $1{,}0 \cdot 10^{20}$ см$^{-2}$ + H_2 (3 ч); 5 и 6 – обл. $5 \cdot 10^{20}$ см$^{-2}$

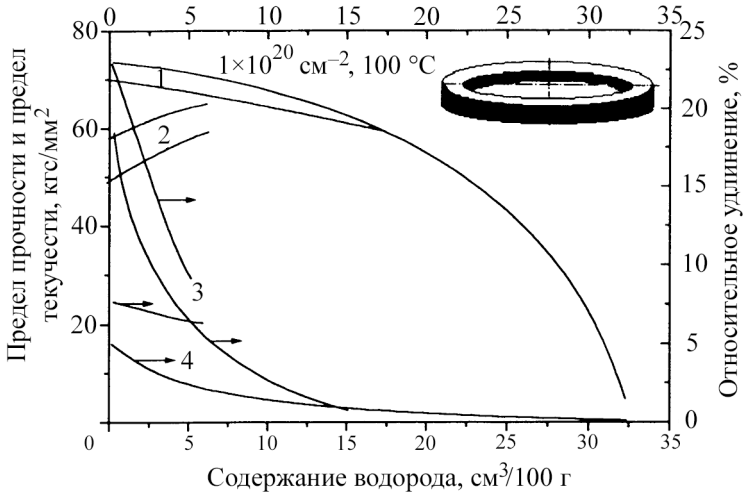


Рис. 12. Зависимость механических свойств кольцевых образцов от содержания водорода: 1 – предел прочности и предел текучести, флюенс $1 \cdot 10^{20}$ см$^{-2}$ при 100 °С; 2 – предел прочности и предел текучести, необлученное состояние; 3 – общее и равномерное относительное удлинение, необлученное состояние; 4 – общее и равномерное относительное удлинение, флюенс $1 \cdot 10^{20}$ см$^{-2}$ при 100°С

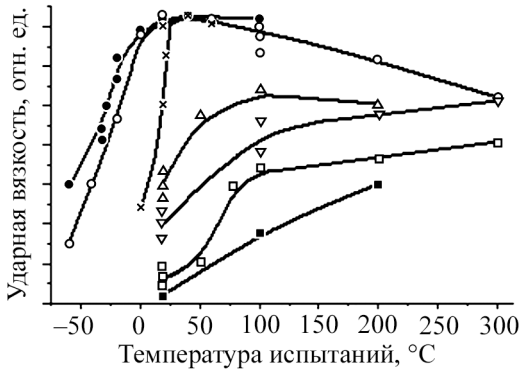


Рис. 13. Кривые ударной вязкости стали 15Х2МФА: ○ – исходное состояние (А); ● –состояние А + H_2 (3,5 ppm); **Δ** – флюенс $7 \cdot 10^{19}$ $см^{-2}$ (180°С); × – флюенс $8{,}3 \cdot 10^{19}$ $см^{-2}$ (340°С); □ – флюенс $4{,}5 \cdot 10^{20}$ $см^{-2}$ (140°С); ■ – флюенс $4{,}5 \cdot 10^{20}$ $см^{-2}$ (140°С) + H_2 (14 ppm); **∇** – флюенс $4{,}5 \cdot 10^{20}см^{-2}$ + + отжиг + H_2 (8 ppm)

Таблица 8

Результаты исследования диффузии водорода в исходной, облученной и облученно-отожженной стали марки 15Х2МФА

Толщина стенки δ, мм	Флюенс $\times 10^{-20}$, $см^{-2}$	Температура,°С	Время задержки ζ ,мин	Коэффициент диффузии $D \times 10^7$, $см^2/с$	Температура экстракции,°С	Концентрация, $см^3/100$ г
1	–	–	40	6,9	200	5
	1	–	462	0,6	200	33
		200	130	2,1	250	24
		250	67	4,2	300	12
		300	67	4,2	300	6
2	–	–	120	9,2	200	5
	1	–	924	1,2	200	44
		200	450	2,5	250	28
		250	200	5,6	300	15
		300	158	7,1	300	9
4	–	–	498	8,9	200	8
	1	–	4480	1,1	200	41
	5	–	5280	0,8	200	39

Положительным является тот факт, что свойства стали, облученной при 340 °С, или отожженной (300 °С) после облучения при 140 °С до $4{,}5 \cdot 10^{19}см^{-2}$ не чувствительны к водороду, так как при этих температурах он полностью десорбируется из стали.

Совокупность изложенных выше данных, полученных в Институте Курчатова в лабораторном эксперименте, подтверждает мнение о том, что водород в стали может находиться в двух различных состояниях. В работе [36] эти состояния названы: *остаточный* (решеточный) и *диффузионно-подвижный* водород. *Остаточный* водород – это водород в связанном виде, например, как ранее считалось, в виде молекул H_2O (восстановление внутренних оксидов) или CH_4. На самом деле состояние водорода и его связь с атомами металла зависят от его зарядности и места расположения в пустотах кристаллической

ОЦК решетки стали. По мнению [36], в ОЦК сталях *остаточный* (в нашем случае – радиационный) водород занимает наименьшие по размеру междоузлия – октоэдрические поры ($R_6 = 0{,}115R_a$) и находится в виде H^+-иона (протона), а *диффузионно-подвижный* (в нашем случае – электролитический) занимает междоузлия большего размера – тетраэдрические поры ($R_4 = 0{,}291R_a$) и существует он в виде H^--иона.

Наиболее опасным с точки зрения изменения свойств материала является более подвижный водород – H^-, он имеет устойчивую электронную (двух электронную) оболочку (как гелий). Распределение электронной плотности имеет форму гантели, легко «перетекающей» даже через сравнительно высокие потенциальные барьеры. Наличие в металле свободного электронного газа обеспечивает этому иону длительное существование [36]. По-видимому, как и в сплавах циркония, в сталях водород диффундирует в области растягивающих напряжений и пониженных температур.

Петлевые испытания. Исследовались механические свойства стали 15Х2МФА канальных труб реактора МР, облученных до флюенсов, показанных в табл. 9.

Таблица 9

Режимы работы канальной трубы

Температура теплоносителя на выходе из канала,°С	Время работы, ч	Флюенс быстрых нейтронов, $\times 10^{20}$, $см^{-2}$
до 100	6025	1,0
100–200	3020	3,6
200–250	2358	3,8
250–275	6240	11,9
275–300	4736	5,7
Всего:	22379	26

В наиболее радиационно-нагруженной части канала флюенс быстрых нейтронов достиг значения $2{,}6 \cdot 10^{21}$ $см^{-2}$, а количество циклов «пуск-останов» составило – 55. При флюенсе $2 \cdot 10^{21}$ $см^{-2}$ отмечено существенное упрочнение (на 40 %) и трехкратное снижение относительного удлинения, причем отжиг при 465 °С в течение 1,5 ч давал незначительный (10 %) возврат свойств. Результаты проведенных механических испытаний при 20 °С (трехточечный изгиб призматических образцов 3×4×27 с надрезом) облученных образцов с последующим наводораживанием и отжигом при 300 °С в течение 1 ч, показаны на рис. 14.

Эти результаты и результаты испытания облученных образцов с последующим циклическим наводораживанием и отжигом [режим обработки: облучение до 10^{20} $см^{-2}$ при 100 °С + H_2 (33 $см^3$/100 г) + отжиг (200 °С, 1 ч) + H_2 (24 $см^3$/100 г) + отжиг (250 °С, 1 ч) + H_2 (12 $см^3$/100 г) + отжиг (300 °С, 1 ч) + H_2 (6 $см^3$/100 г) + отжиг (300 °С, 1 ч) + отжиг (500 °С, 2 ч)], представленные в табл. 10, показали следующее.

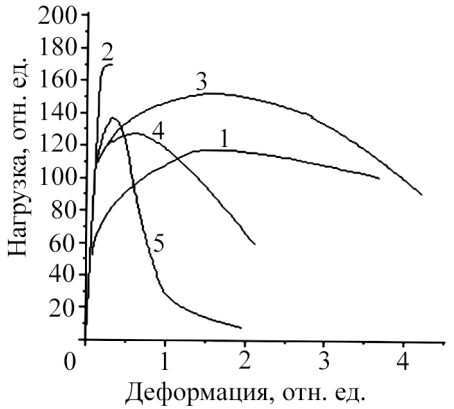


Рис. 14. Диаграммы «нагрузка-деформация» трехточечного изгиба призматических образцов (в отн. ед.): 1 – исходное (необлученное) состояние; 2 – облучение $2{,}7 \cdot 10^{20}$ см$^{-2}$ при 125°С; 3 – облучение $2{,}7 \cdot 10^{20}$ см$^{-2}$ при 125 °С + отжиг; 4 – облучение $2{,}7 \cdot 10^{20}$ см$^{-2}$ при 125 °С + отжиг + наводороживание 20 см^3/100 г + повторный отжиг; 5 – облучение $2{,}7 \cdot 10^{20}$ см$^{-2}$ при 125 °С + отжиг + + наводороживание 20 см^3/100 г

Таблица 10

Механические свойства кольцевых образцов стали 15Х2МФА после циклического наводороживания и отжига

Состояние металла	Температура испытаний, °С	Предел прочности	Предел текучести	Относительное удлинение, %		Микротвердость, кгс/мм^2
		кгс/мм^2		общее	равномерное	
Исходное	20	57,4	50,1	18,1	6,3	200
	250	51,2	44,3	16,0	6,1	
	300	51,3	45,2	18,8	5,4	
Облучение до 10^{20} см$^{-2}$/100 °С	20	74,3	68,8	14,2	4,1	–
	250	60,8	54,3	16,1	5,0	
	300	54,8	49,2	14,2	5,3	
Облучение до 10^{20} см$^{-2}$/100 °С и циклическая обработка	20	49,1	45,4	5,0	2,1	170
	250	40,5	38,4	3,1	0,9	
	300	35,2	34,2	5,1	1,5	

Водород взаимодействует с радиационными дефектами и стабилизирует их, т. е. препятствует отжигу радиационных дефектов. Это означает, что циклическая термоводородная обработка облученных образцов стали может приводить к необратимому изменению комплекса механических свойств: заметному снижению относительного удлинения, микротвердости и прочностных характеристик.

2.2.2. Натурные испытания стали корпусов реакторов АЭС

Для изучения характера влияния теплоносителя на механические свойства стали 15Х2МФА и металла ее сварных швов идентичные комплекты экспериментальных образцов в герметичных и негерметичных контейнерах устанавливались на радиационные испытания в освободившиеся каналы для образцов-свидетелей в реакторы 2-го блока НВАЭС (250°С) и 2-го блока ААЭС

(270 °С). В реактор 2-го блока НВАЭС, кроме того, образцы в негерметичном состоянии были установлены над активной зоной и, таким образом, подвергались тепловой выдержке в теплоносителе в течение 15300 ч при температуре 250 °С. Флюенс быстрых нейтронов при реакторных испытаниях в НВАЭС-2 составил $2 \cdot 10^{19}$ см$^{-2}$; в ААЭС2 – $9 \cdot 10^{19}$ см$^{-2}$. Результаты ударных испытаний этих образцов показали отсутствие отрицательного влияния контакта с теплоносителем (коррозионного водорода) на радиационную устойчивость стали 15Х2МФА и металла ее сварного шва [23].

В [37] проведен анализ водорода на анализаторе DO.01 методом плавления в газе-носителе и показано, что в образцах трепана (сквозных проб, вырезанных из корпусов остановленных реакторов) металла сварного шва НВАЭС-2 остаточная концентрация водорода составила (1,7..2,2) ppm, а в материалах темплетов НВАЭС 3 и 4 – (1,5..1,9) ppm H_2, что не может повлиять на механические свойства корпусной стали, содержащей в исходном состоянии около 2,1 ppm H_2. Отсутствие влияния водорода на механические свойства облученных сталей установлено и при концентрации 3,5 ppm H_2.

Наводороживание металла может применяться для инициирования его межзеренного разрушения [24]. Эта особенность воздействия водорода была использована для изучения механизма ослабления границ зерен за счет сегрегаций примесей и водорода при облучении. Поскольку чистый металл менее чувствителен к воздействию водорода, для опытов была выбрана сталь 15Х2МФА с низким содержанием примесей: P = 0,007 %, Cu = 0,09 %. Облучение проводилось в реакторе МР при 260 °С до флюенса нейтронов $1 \cdot 10^{20}$ см$^{-2}$. Механические испытания проводились при скорости нагружения 1мм/мин (статическое растяжение кольцевых образцов), результаты которого показаны на рис. 15.

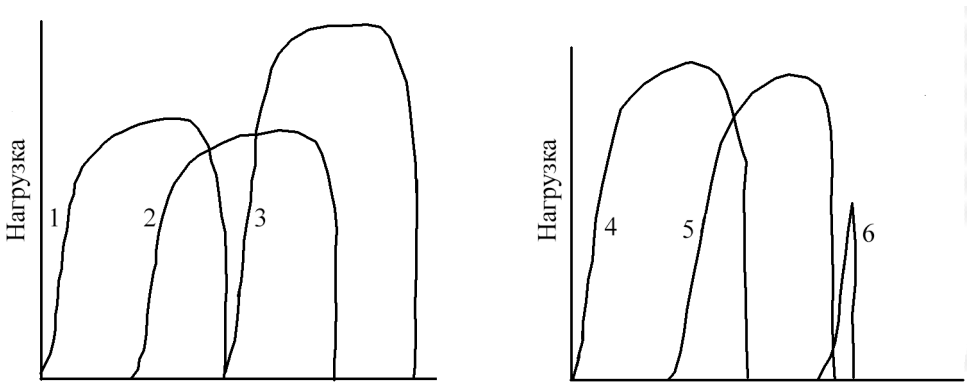


Рис. 15. Схематические диаграммы деформации образцов стали 15Х2МФА до (а) и после (б) наводороживания: 1 и 4 – необлученная сталь; 3 и 6 – облученная (10^{20} см$^{-2}$, 260 °С) сталь; 2 и 5 – отожженная после облучения (режим отжига: 650 °С/0,5 ч)

Как видно на рис. 15, облученная сталь значительно более чувствительна к наличию водорода, чем необлученная или отожженная после облучения.

Фрактографические исследования показали, что облученная сталь после наводороживания разрушается по границам зерен, причем доля межзеренного разрушения зависит от температуры послерадиационного отжига. Как видно на рис. 16 и показано методом вторичной ионно-массовой спектрометрии, возрастание электросопротивления при отжиге связано с растворением преципитатов в матрице и с переходом примесей фосфора с границ в твердый раствор.

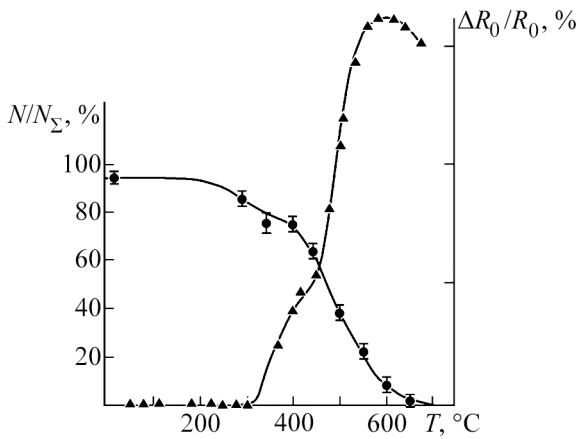


Рис. 16. Зависимость доли межзеренного разрушения (левая ордината) и возврата электросопротивления стали 15Х2МФА от температуры отжига (0,5 ч)

Весьма важным является вопрос о синергетическом влиянии примесей (фосфора, меди и никеля) и водорода. Этим исследованиям уделено значительное внимание за рубежом [30, 32–36], в НИЦ КИ, ЦНИИ КМ «Прометей», ЦНИИТМАШ [22–24, 38, 39]. Комплекс работ, выполненный на различных корпусных сталях (табл. 11), в облученном, отожженном и наводороженном состояниях показал следующее.

Таблица 11

Элементный состав корпусных сталей, масс. %

Марка стали	C	Si	Mn	P	Cu	Cr	Mo	Ni	V
15Х2МФА	0,14	0,28	0,36	0,007	0,09	1,83	0,60	0,11	0,3
15Х2НМФА	0,17	0,17	0,67	0,020	0,07	2,35	0,70	1,50	0.09
25Х3НМ	0,24	0,28	0,49	0,018	0,10	3,30	0,40	1,07	0.01
20Х3Н	0,23	0,20	0,53	0,012	н/о	2,93	–	1,58	н/о

При концентрации водорода 4,9..5,1 ppm наблюдали резкое снижение пределов прочности и текучести, и катастрофическое снижение общего и равномерного удлинения на сталях 15Х2МФА и 15Х2НМФА (табл. 12). Влияние водорода в сталях, отожженных после облучения, существенно слабее по сравнению с облученными. В стали 15Х2НМФА, предварительно переведенной в состояние отпускной хрупкости, отмечено значительное деградирующее

влияние водорода на механические свойства как облученной (табл. 11), так и необлученной стали.

Таблица 12

Результаты механических испытаний на растяжение образцов стали 15Х2НМФА с различной предысторией до и после наводороживания

Исходное состояние	Облучение	Отжиг	Наводороживание	C_H, ppm	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_o	δ_p
					МПа		%	
Штатное	–	–	–	0,7	**714**	**622**	21,0	8,2
	–	–	+	4,0	707	636	8,3	3,5
	+	–	–	0,9	**919**	**848**	16,7	6,7
	+	–	+	5,1	278	278	0	0
	+	+	+	4,0	693	622	7,8	3,0
Отпускная хрупкость	–	–	–	0,6	**721**	**629**	20,5	8,6
	–	–	+	3,9	643	626	2,4	1,0
	+	–	–	1,0	**778**	**728**	13,7	4,9
	+	–	+	4,7	138	136	0	0
	+	+	+	4,2	707	636	7,6	3,2

В порядке заключения необходимо отметить, что радиационно-водородное охрупчивание перлитных сталей наблюдали при температурах облучения менее 200 °С и при концентрациях водорода более 4,5 ppm. Рабочие температуры корпусных сталей лежат в интервале (250…340) °С. При этих температурах водород в основном десорбируется из стали. Тем не менее, открытой остается проблема влияния водорода на протекание процессов радиационно-стимулированной сегрегации фосфора и никеля на границы зерен. Например, связывая углерод в стали в соединения типа C_mH_n, водород облегчает сорбцию фосфора на границах зерен.

2.3. Хромоникелевые стали внутрикорпусных устройств

Внутрикорпусные устройства (ВКУ) ядерных реакторов (выгородка, шахта, блок защитных туб) ВВЭР-1000, (корзина, шахта, блок защитных труб) ВВЭР-440, направляющие каналы ВВЭР-1000, чехол экранной сборки БОР-60 изготовлены из аустенитной стали типа Х18Н10Т. Особенность эксплуатации выгородки и корзины в ВВЭР состоит в том, что эти ВКУ работают весьма длительное время в перегретой воде при температурах (300–460) °С и (280–330) °С соответственно. В последнее время актуальной является задача изучения обнаруженного низкотемпературного распухания и вызванного распуханием охрупчивания сталей ВКУ, а также влияния на эти радиационные эффекты скорости набора дозы [40–43]. В частности, в [43] при исследовании микроструктуры стали 08Х18Н10Т, облученной при температуре (285–320) °С в интервале повреждающих доз от 1 до 9 сна, обнаружены вакансионные поры при температурах 305 и 310 °С при повреждающих дозах 8 и 4,5 сна соответственно. С ростом повреждающих доз наблюдается упрочнение и снижение пластичности стали, обусловленное накоплением радиационных дефектов,

радиационно-стимулированным распадом аустенита с образованием частиц вторых фаз. Остается не изученным влияние гелия и водорода на низкотемпературное распухание стали 08Х18Н10Т [43].

Возможные каналы накопления и удержания водорода в стали Х18Н10Т, как в материале ВКУ реакторов ВВЭР-1000, с учетом [40–43], проанализированы И. М. Неклюдовым с сотрудниками [44].

В потоке тепловых нейтронов одним из каналов поступления водорода в сталь является трансмутационный водород. Экспериментально установлено [45], что в стали ВКУ при дозе 33 сна накапливается 3800 appm водорода. Оценки показывают [44], что на тепловых нейтронах почти на всех компонентах (изотопах) стали непрерывно образуются атомы водорода в ядерных *n*-, *p*-реакциях со скоростью $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ appm/c. Вклад двухступенчатой реакции $^{58}\mathrm{Ni}(n, \gamma)^{59}\mathrm{Ni}(n, p)^{59}\mathrm{Co}$ зависит от концентрации никеля в стали и степени участия в ней замедляющихся нейтронов (0,4 эВ < $E_{\text{н}}$ < 1 МэВ) и дает наработку водорода со скоростью около $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ appm/c. Сопоставление экспериментальных и расчетных по этим реакциям величин накопления водорода показало, что скорости накопления трансмутационного водорода достаточно низкие (~1140 appm за 14 лет облучения) и не могут создать указанную концентрацию. Дополнительный вклад в накопление трансмутационного водорода от реакции на примесном азоте существенно не изменяет ситуацию. Поэтому, основными каналами поступления в сталь являются или радиолизный водород из теплоносителя, или коррозионный водород, образуемый при взаимодействии теплоносителя со сталью по реакции (3). Оценки показывают [44], что водород в результате коррозии нарабатывается со скоростью 10^{-4} appm/c, что позволяет накапливаться 3800 appm водорода за 440 суток работы реактора.

Возникают вопросы: о местах расположения и состоянии водорода в решетке стали; его роли в низкотемпературном распухании аустенитных сталей, изменении механических свойств.

Наиболее вероятными ловушками водорода являются деформационные дефекты (дислокации), радиационные дефекты (вакансии, вакансионные кластеры и дислокационные петли) и гелий (гелий-вакансионные кластеры).

Для выяснения роли деформационных дислокаций исследовали газовыделение водорода из стали в двух ее структурных состояниях: аустенизированном и холоднодеформированном ($\varepsilon \le 5$ %) [44]. Подтверждением существенной роли дислокаций в удержании водорода может служить экспериментально обнаруженный сдвиг на (150–170) К температурной области газовыделения ионно-имплантированного водорода в область более высоких температур для холоднодеформированной стали – до (500–700) К по сравнению с аустенизированной стали – (350–530) К. Интервал температур газовыделения из холоднодеформированной стали превышает рабочие температуры ВКУ ВВЭР-1000.

Роль радиационных дефектов в захвате водорода в наводороженной аустенитной стали Х18Н10Т, облученной при температуре 590 К в реакторе ВВЭР была обнаружена по сдвигу термодесорбции водорода в область высоких температур уже при дозе $(4-9) \cdot 10^{21}$ м$^{-2}$ (это $\approx 1-4 \times 10^{-4}$сна), когда в стали образуются только вакансии и мелкие вакансионные кластеры (каскадные

вакансионные кластеры – КВК), энергия связи водорода с которыми порядка 0,34 эВ [46] или 0,21 и 0,36 эВ (для D_6V) по данным [47], где V – вакансия. КВК – это эффективные места захвата гелия и изотопов водорода, которые стабилизируют эти кластеры и увеличивают время их жизни. Мощность КВК, как стоков газа, за полтора месяца облучения в реакторе ВВЭР-1000 выходит на равновесный уровень, определяемый процессами образования и диссоциации [48]. Оценка плотности этих кластеров, проведенная в [44, 48], показала, что величина 3800 appm водорода в 70 раз превосходит равновесную концентрацию КВК. Но захваченный водород (гелий), препятствуя диссоциации КВК, может увеличить время их жизни в 10 раз, что приводит к возрастанию равновесной концентрации кластеров до уровня концентрации водорода. В целом, доля водорода, удерживаемая кластерами, может существенно (на два порядка) превосходить долю, удерживаемую петлями Франка и дислокациями на уровне 1000 appm [44]. Кластеры и петли Франка могут удерживать водород при относительно низких температурах (до 360 К), тогда как пузырьки в стали удерживают водород до 500–1000 К [49].

Значительное влияние на удержание водорода в стали оказывает состояние поверхности и, в частности, оксидная пленка, которая может сместить температурный интервал термодесорбции до (800–1100) К [47].

Весьма важной является задача по выявлению роли гелия в удержании водорода в стали. Со временем вклад изотопа ^{58}Ni в наработку уменьшается из-за его выгорания, нелинейного характера генерации дочернего изотопа ^{59}Ni, а также конкуренции реакций образования гелия по реакции $^{58}\mathrm{Ni}(n, \gamma)^{59}\mathrm{Ni}(n, \alpha)^{56}\mathrm{Fe}$ и изотопа никеля-60 в реакции $^{58}\mathrm{Ni}(n, \gamma)^{59}\mathrm{Ni}(n, \gamma)^{60}\mathrm{Ni}$, сечения захвата нейтронов которых выше. При этом показано, что на примеси азота (до 0,012 ат. %) образуется больше гелия, чем на никеле. В целом по всем источникам (N, B, Ni) за 40 лет в стали Х18Н10Т выгородки ВВЭР-1000 накапливается ~1000 appm гелия [50].

Для оценки эффективности гелия как стока для водорода была проведена серия экспериментов по имплантации гелия и водорода в сталь и их термодесорбции [51–54]. Роль гелия, как ловушек водорода исследована в [51, 52] путем имплантации в сталь гелия (энергия ионов от 10 до 40 кэВ, доза от 10^{19} до $4 \cdot 10^{21}$ м$^{-2}$) с последующим отжигом образцов при температуре 750–923 К в течении 1 часа для формирования в стали гелиевых пузырьков. После этого сталь насыщали дейтерием при температуре 423 К в газовой среде при давлении 10^4 Па в течении 2-х часов с последующим погружением насыщенных образцов в жидкий азот. Методом термодесорбции дейтерия было установлено, что захват дейтерия зависит от дозы внедренного гелия и уменьшается при концентрации гелия более 25 ат. %, причем местами захвата дейтерия могут быть (по мере роста дозы внедренного гелия) междоузельные атомы гелия (характерный размер 0,1 нм), гелий-вакансионные комплексы – кластеры (~ нм), пузырьки гелия (1–10 нм), слившиеся пузыри (10–100 нм) и блистеры (100–1000 нм). По мере образования слившихся пузырей гелия и блистеров увеличивается выход дейтерия и, следовательно, снижается его захват сталью. Захват дейтерия пузырьками гелия обусловлен: наличием упругих напряже-

ний вокруг пузырька из-за высокого давления газа внутри и возможностью хемосорбции дейтерия на поверхности пузырька.

Предварительное внедрение в сталь гелия (E = 12 кэВ) привело к значительному (на порядок) увеличению удержания имплантированного дейтерия, причем захват дейтерия происходит на более высокотемпературных ловушках, что вызывает сдвиг пиков термодесорбции на (50–100) К в область высоких температур до (500–800) К [53]. В [54] гелий вводили при 300 К с энергией ионов E = 70 и 40 кэВ до дозы 10^{17}, $5 \cdot 10^{16}$ и $3 \cdot 10^{16}$ ион/см^2, затем внедряли ионы H_2^+ с энергией E = 35 кэВ, при температурах 140 К и 270 К до доз $3 \cdot 10^{16}$, $1 \cdot 10^{17}$, $1{,}5 \cdot 10^{17}$ либо $2{,}8 \cdot 10^{17}$. В процессе термодесорбции водорода (скорость нагрева 6 К/с) установили, что после низкотемпературной имплантации в спектре выхода водорода наблюдается один пик при температуре 450 К, а при наличии предварительноой имплантации, гелий создает ловушки, удерживающие водород до 500–800 К [50] и выше [55].

Одной из причин, ответственной за удержания водорода в сталях при температуре выше 600 К могут быть выделения углерода. Анализируя поведение водорода в стали типа Х18Н10Т необходимо учитывать такие места его сорбции как локальные неоднородности распределения легирующих элементов, зональную разнозеренность и наличие колоний неметаллических включений [56].

Влияние водорода на механические свойства облученных аустенитных сталей выявить достаточно сложно вследствие сильного влияния на свойства радиационных дефектов. Такая попытка сделана в работе [57], в которой облученные при температуре 560 К образцы стали 304 насыщали водородом в электролите 1N $H_2SO_4 + NaAsO_2$ при токе 42 А/м^2 и температуре 323 К 24 часа. После этого проводили дегазацию, повторное насыщение и повторную дегазацию. Было установлено, что присутствие водорода снижало относительное удлинение облученных образцов. С ростом флюенса нейтронов ($E > 1$ МэВ) от 10^{24} до 10^{26} н/м^2 снижение относительного удлинения увеличивалось (сталь охрупчивалась), причем усиливалось междузеренное разрушение в зонах, обедненных хромом.

3. Водород в материалах реакторов на быстрых нейтронах и термоядерных реакторов

3.1. Синергетическое действие водорода и гелия

Основными конструкционными материалами активных зон реакторов на быстрых нейтронах (БР) являются хромоникелевые и хромистые стали. Эти стали, как и сплавы ванадия, планируется использовать в качестве конструкционных материалов рабочих (разрядных) камер и бланкета термоядерных реакторов (ТЯР). В качестве материалов ТЯР, обращенных к плазме, рассмотрим вольфрам, бериллий и карбид кремния. Эксплуатационная особенность БР и ТЯР состоит в том, что при облучении наряду с радиационными дефектами в конструкционных материалах образуются значительные концентрации

трансмутационных гелия и водорода. Влияние водорода может быть усилено из-за присутствия большого количества гелия, особенно при низкотемпературном облучении, таком как в ИТЭР [58]. Как показано выше (п. 1), концентрация трансмутационного водорода (и гелия) существенно зависит от энергетического спектра нейтронов и применительно к спектру, например, термоядерных нейтронов (реактор STARFIRE) при повреждающей дозе 40 сна в хромоникелевой стали накапливается 2000 appm водорода и 500 appm гелия.

Образованные по реакции (n, α) гелий с энергией 4,757 МэВ и по реакции (n,p) водород с энергией 1,824 МэВ имеют пробеги 9,5 и 15,7 мкм соответственно [58], что сопоставимо с размерами зерен в стали и может привести к сегрегации газов на границах зерен. Кроме этого, при торможении в решетке эти частицы создают радиационные дефекты.

Совместное влияние гелия и водорода на ползучесть рассмотрено в работе [59]. Известно, что скорость ползучести ε и скорость распухания S связаны соотношением:

$$\varepsilon = \sigma(DS + B_0), \qquad (8)$$

где σ – действующее напряжение; D – константа; B_0 – константа ползучести, независимая от распухания.

Величина B_0 весьма чувствительна к концентрации газов, т. к. растущие газовые пузырьки поглощают вакансии и увеличивают эмиссию (концентрацию) междоузельных атомов. Кроме того, поле упругих напряжений вокруг пузырьков с высоким газовым давлением изменяет преференс (предпочтение) для точечных дефектов. В результате этих процессов изменяется кинетика радиационной ползучести.

Применительно к выбору материалов для первой стенки ТЯР проделаны весьма значительные исследования проницаемости, захвата и удержания, распыления материалов ионами изотопов водорода при ионной бомбардировке и др. [60, 61].

Синергетическое влияние водорода и гелия впервые экспериментально обнаружено достаточно давно применительно к радиационной эрозии материалов ТЯР в условиях имплантации газов, и является разнообразным, зависимым от соотношения пробегов и последовательности внедрения ионов газов в материал [62–65, 109].

Например, *последовательное* внедрение ионов гелия и затем водорода с энергией 20 кэВ дозами 10^{22} и $5 \cdot 10^{21}$ ион/м^2 соответственно показало, что топография поверхности, параметры блистерообразования практически не отличаются от образцов, облученных только ионами гелия. Это свидетельство того, что некоторое увеличение общей дозы (на $5 \cdot 10^{21}$ ион/м^2) за счет ионов водорода после образования гелиевых блистеров и других дефектов в приповерхностном слое не изменяет степень эрозии вследствие повышенной подвижности водорода в дефектной области и его стока в полости. Действительно, по данным термодесорбционных исследований показано [62] что, во-первых, предварительное облучение ионами гелия смещает начало газовыделения водо-

рода в область почти комнатной температуры, и, во-вторых, смещает максимум на кривой газовыделения водорода с 653 К (имплантация без гелия) до 473 К.

В то же время *одновременная* имплантация ионов D^+ и He^+ при режимах, характерных для реактора ИНТОР, резко увеличивает эрозию поверхности за счет флекинга аустенитной стали [63, 65]. Это свидетельствует об усилении радиационного охрупчивания облученного слоя вследствие взаимодействия ионов гелия и водорода. Гелий – вакансионные комплексы и мельчайшие пузырьки являются местами стока дейтерия и, возможно, его молизации, что увеличивает внутренние напряжения в зоне имплантации. В [66, 67] установлено, что одновременное облучение никеля ионами He^+ ($E = 30$ кэВ) и H^+ ($E = 20$ кэВ) понижает критическую дозу гелиевого блистерообразования с $5 \cdot 10^{17}$ до $2 \cdot 10^{17}$ ион/см^2, что подтверждает предположение о молизации водорода и его действии как молекул газа, усиливающих действие гелия. Усиление гелиевого блистеринга наблюдается при последующем насыщении никеля водородом из газовой фазы или электрохимическом насыщении. Таким образом, в основе синергетического влияние гелия и водорода лежит «улавливание» и удержание водорода предварительно внедренным (накопленным по (n, α) – реакции) гелием [68].

3.2. Хромоникелевые стали

В дополнение к разделу 2.3 кратко рассмотрим влияние водорода в условиях облучения на механические свойства аустенитных сталей и сплавов. Применительно к условиям работы в термоядерном реакторе, в работе [69] исследовано влияние водородного ионного пучка (H_2^+, $E = 15$ кэВ) на изотермическую ползучесть технического никеля НП-2, Х18Н10Т и Х20Н45М4БЧ в различных состояниях (рекристаллизованном и состаренном) при температурах (570 – 770) К. Было показано, что включение пучка ионов водорода инициирует ползучесть материалов после определенного инкубационного периода, зависящего от температуры испытаний, размера зерна и распределения частиц второй фазы и увеличивает скорость термической ползучести. Наличие корреляции скорости ползучести с размером зерна и состоянием частиц второй фазы (Х20Н45М4БЧ) позволило авторам [69] сделать заключение о разупрочняющем действии водорода на междузеренные границы, связанном с понижением эквикогезивной температуры.

Повышение микротвердости сплава 12Cr-20Mn-2W и аустенитной стали 316 при радиационном насыщении водорода (p^+, $E = 80 – 1000$ кэВ) установлено при концентрации 1500 appm H_2 в интервале температур облучения (100 – 400) °С [70]. Исследование механических свойств стали 316 после электролитического насыщения водородом проводили при температуре 223 К [71] и обнаружили увеличение предела текучести и снижение общего удлинения, пропорциональные концентрации водорода. В приповерхностном слое стали, в котором концентрация водорода доводилась до 40 %, установили фазовое превращение аустенита по одной из реакций: γ (ГЦК) $\Rightarrow$ ε (ГПУ) и $\gamma \Rightarrow \alpha$ (ОЦК). В процессе низкотемпературного насыщения, как показало изучение аннигиляции пози-

тронов, происходит образование вакансий и их скоплений (кластеров), содержащих водород. Эффект изменения механических свойств устранялся после трехдневной выдержки насыщенных образцов. Анологичный эффект присутствия высоких концентраций водорода на образование вакансий в никеле и аустенитной стали, и фазовый переход в стали, обнаружили при насыщении из газовой фазы при 800 °С (с последующим снижением температуры до 300 °С) и электролитическом насыщении [72]. Эффект связывают с понижением энергии образования вакансий при захвате водорода – это так называемые *водородо-индуцированные* дефекты.

Наряду с водородо-индуцированными вакансионными дефектами имплантация водорода приводит к образованию петель междоузельных атомов [73]. Так, при облучении никеля (H^+, $E = 5$ кэВ, поток до $1 \cdot 10^{19}$ ион/м$^2 \cdot$ с, температура 300–673 К), обнаружено образование водородо – вакансионных комплексов – H_mV_n, или комплексов с участием междоузельных атомов – $H_mV_nI_k$, благодаря которым зарождались и росли петли *междоузельных* атомов. Место их максимальной плотности совпадает с максимумом пробега ионов водорода, а плотность увеличивается с ростом дозы. Концентрация петель в зоне имплантации (~ 30 нм) была на два порядка выше расчетной (по междуатомному взаимодействию). Эти экспериментальные факты свидетельствуют о том, что водород способствует образованию и стабилизации дислокационных петель. Авторы оценили время зарождения междоузельных петель (более 10 с), которое более времени зарождения петель при электронном облучении. С ростом температуры (более 373 К) эффективность образования петель снижается в связи с увеличением десорбции водорода.

Накопление в стали гелия по (n, α)-реакции оказывает определенное действие на поведение водорода, начиная с того, что гелий подавляет образование кластеров точечных дефектов (и пор), но усиливает их рост в процессе облучения. Дефекты, созданные при предварительном облучении, например никеля, ионами гелия ($^3He^+$, $E = 0{,}8$ МэВ, флюенс $1{,}6 \cdot 10^{21}$м$^{-2}$) и трития ($^3H^+$, $E = 0{,}9$ МэВ, флюенс $4{,}2 \cdot 10^{22}$м$^{-2}$) захватывают дейтерий, проникающий в никель из плазмы [74]. Основными местами захвата дейтерия, как показали исследования, являются скопления вакансий и междоузельных атомов, создаваемые со скоростью 0,015 деф./ат He и 0, 0045 деф./ат. ^3H, комплексы типа He_mV_n и мельчайшие пустоты, заполненные гелием. Местами захвата водорода могут явиться легирующие и примесные элементы. В [75] на примере никеля, модельного сплава Ni-0,1 % С и стали 09Х16Н15М3Б показано, что углерод и легирующие элементы при бомбардировке образцов при температуре 280 К ионами D_2^+ до небольших флюенсов (до $5 \cdot 10^{17}$ ион/см$^{-2}$) являются ловушками дейтерия, что подтверждено по сдвигам кривых термодесорбции дейтерия из сплавов в область более высоких температур по сравнению с никелем.

3.3. Хромистые стали

Диффузионная подвижность водорода в феррите (по тетраэдрическим пустотам) на порядки больше подвижности в аустените (по октоэдрическим

пустотам). В этих условиях поведение водорода так же чувствительно к содержанию легирующих элементов и примесей в стали. В [75] на примере α-Fe, модельного сплава Fe-0,36 % С и стали 1Х13М2БФР показано, что углерод и легирующие элементы при бомбардировке образцов при температуре 100 К ионами D_2^+ до небольших флюенсов (до $5 \cdot 10^{17}$ ион/см$^{-2}$) являются ловушками дейтерия, что подтверждено по сдвигам кривых термодесорбции дейтерия для сплавов в область более высоких температур по сравнению с α-Fe.

Влияние водорода на охрупчивание в условиях малоцикловой усталости мартенситной стали DIN 1.4914 (C-0,11 %, Cr-10,3 %, Mo-0,56 %, V-0,2 %, Nb-0,14 %, Si-0,27 %, Mn-0,94 %) исследовано при комнатной температуре в [76], и показано, что сопротивление усталости в водородной среде снизилось по сравнению с вакуумом, причем с уменьшением частоты нагружения деградация стали усиливалась. Основным механизмом влияния водорода является инициирование зарождения усталостных трещин на границах мартенситных пластин.

Присутствие в малоактивируемой стали F82H (C-0,1 %, Cr-8 %, W-2 %, V-0,2 %, Ta-0,04 %) водорода, введенного насыщением из газовой фазы (P = 138 МПа, T = 300 °С, время насыщения – 14 суток) до концентрации 4 wppm уменьшает сопротивление растрескиванию в условиях усталостного разрушения образцов с введенной микротрещиной (l = 1,3 мм, r = 0,051 мм) [77]. Водород, как было установлено [77], понижает сопротивление росту трещины, усиливает растрескивание вдоль направления максимального сдвига, причем важным механизмом является коалесценция пор на фронте разрушения.

Охрупчивающее влияние водорода при 25 и 200 °С на свойства малоактивируемой стали EUROFER 97 на тонких образцах (380 мкм) установлено при имплантации водорода (E = 12,5 МэВ, T = 70 °С) до концентрация 1200 appm [78]. Заметное увеличение пределов прочности и текучести и снижение удлинения наблюдали при температуре испытаний 25 °С. С ростом температуры испытаний влияние водорода снижалось, но водород удерживался в стали даже после испытаний при 350 °С.

Существует мнение, что хрупкая составляющая разрушения хромистых мартенситных сталей зависит от состава и наступает при накоплении водорода от 1–2 wppm (сталь F82H) до 3–4 wppm (MANET-II) [79]. В этой связи, интерес представляет исследование влияния водорода на механические свойства хромистых сталей с дисперсным упрочнением оксидами (ODS стали). В [80] проведено исследование влияние водорода, введенного при комнатной температуре из электролита (1N H_2SO_4 + 10 mg/l As_2O_3, время – 30 мин, ток 100–520 А/м^2), на механические свойства при растяжении со скоростью $9 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$ трех типов ODS сталей (Cr – 13,64–18,85 %, Ti-0,28 %, Y-0,29 %, W-0,29–1,83 %, Al-до 4,61 %) и стали типа RMS (8,98Cr-2W-0,25V-0,003B), полученной по традиционной схеме. Было показано, что водород значительно понижает пластичность всех сталей за счет усиления междузеренного хрупкого разрушения, причем на образцах ODS-сталей наиболее сильно при деформации перпендикулярно направлению экструзии. Важной особенностью ODS-сталей

является наличие большого числа мест (ловушек) для водорода в виде границ раздела наноразмерных оксидов с матрицей, вследствие чего для охрупчивания (междузеренного разрушения) этих сталей требуется большая концентрация водорода (10–12 wppm) по сравнению с RMS -сталью (1–2 wppm).

Синергетический эффект водорода и гелия проявляется и в хромистых сталях. В [81] образцы малоактивируемой стали типа 9Cr-2WVTa облучали при температурах 80, 200 и 350 °С тремя типов ионов (Fe^{++}-3,5 МэВ, He^{+}-0,36 МэВ, H^{+}-0,18 МэВ) в различной последовательности до 200 appmHe/dpa и 1000 appmH/dpa и изучали изменение микротвердости. После облучения ионами Fe^{++} до дозы 50 dpa твердость стали возрастала, а последующая имплантация гелия и водорода привела к увеличению твердости. Эффект водорода был сильным (рост на 30 %) при температуре 350 °С после повреждающей дозы 30 dpa. В целом эффект увеличения твердости нарастал при следующей последовательности облучения: $H \Rightarrow He + H \Rightarrow He \Rightarrow Fe + H \Rightarrow Fe \Rightarrow Fe + He + H$.

В [82] исследован синергетический эффект в сплавах Fe-9 % Cr, Fe-12 % Cr, Fe-Cr + ODS при комбинированном облучении ионами (Fe^{3+} E = 10,5 MeV, He^{+} E = 1,05 MeV, H^{+} E = 0,38 MeV) до 50 dpa при 510 °С. Роль водорода проявляется в усилении роста пор и распухания (на 4 %) при совместном действии с гелием. Следует отметить, что распухание стали с 9 %Cr было больше, чем других сталей, причем минимальное распухание в области температурного максимума распухания установлено на ODS стали (менее 0,01 % при 510 °С).

3.4. Ванадиевые сплавы

Ванадиевые малоактивируемые сплавы системы V-Ti-Cr являются перспективными конструкционными материалами будущих термоядерных реакторов типа DEMO. При эксплуатации этих сплавов в контакте с изотопами водорода возможно охрупчивание [83–88]. В атмосфере водорода (P = 1,7 атм) сплав V-4Cr-4Ti охрупчивался при 330 °С, а сплав V-7,5Cr-4Ti – при 380 °С [83]. При низкотемпературной (~50 °С) имплантации водорода наблюдается упрочнение матрицы ванадия и рост твердости [84]. Снижение относительного удлинения сплавов системы V-Ti-Cr в атмосфере водорода (P = 1 Торр) начинается при концентрации 360 wppm H_2 [85]. Одним из механизмов охрупчивания ванадия и его сплавов при высоких концентрациях водорода (от 4 до 12 %) является образование хрупких гидридов в тройных точках стыка зерен на фоне водородного упрочнения матрицы зерен [86]. При исследовании механических свойств ванадиевых сплавов (V-4Cr-4Ti, V-3Cr-Al-Si, V-4Ti, V-4Ti, V-4Ti-3Al, V-4Ti-Si) было установлено снижение относительного удлинения при концентрации 113 wppm H_2, причем показано, что водород ослабляет границы зерен, стимулируя междузеренное разрушение [87]. Наибольшим сопротивлением охрупчиванию обладают сплавы V-4Ti и V-4Ti-Si. Охрупчивание усиливается при совместном действии водорода и кислорода – синергетический эффект. Ввод в сплав алюминия сопровождается повышени-

ем относительного удлинения, т. к. алюминий выводит кислород из раствора, образуя соединение Al_2O_3.

Весьма неприятным является тот факт, что водород, при насыщении сплавов ванадия, распределяется весьма неравномерно вследствие неоднородностей в структурно-фазовом состоянии, что способствует локальному образованию гидридов [88]. Захват водорода ванадием и его сплавами зависит от температуры. В [89] показано, что при температуре 380 К захват дейтерия при ионной имплантации (D^+, E = 1,7 кэВ, ионный ток 10^{15} D/см^2 · с) увеличивается с ростом дозы до 10^{19} ион/см^2. Но при температуре 773 К захват с ростом дозы уменьшается. Абсорбция водорода ванадиевыми сплавами зависит от структурно-фазового состояния и заметно уменьшается после термической обработки при 1273 К и создания оксида титана на поверхности сплава. В условиях нейтронного облучения поведение водорода в сплавах ванадия зависит от их состава. В [90] исследовано влияния легирующих элементов и нейтронного облучения на поведение водорода в ванадии и сплаве V-4Cr-4Ti, и показано, что при статическом и динамическом (т. е. в процессе механического нагружения) насыщении водород захватывается дефектами решетки (дислокации, вакансии и поры), эффективность которых заметна до температуры 500 °С. При низких концентрациях водорода обнаружен эффект пластифицирования, а при высоких – упрочнения, причем легирующие элементы усиливают эффект упрочнения, но снижают эффективность влияния водорода на механические свойства сплава. Значительное влияние на свойства водород оказывает при динамическом насыщении, т. к. в этом случае водород взаимодействует с деформационными дислокациями и достаточно быстро перераспределяется. При высоких концентрациях водорода и при образовании гидридов водород оказывает сопротивление движению дислокаций.

Исследования влияния гелия на поведение водорода в ванадии исследовано применительно к разработке сплавов ванадия для реакторов термоядерного синтеза, например, в работах [91–94]. В частности, показано [91], что предварительное облучение ионами гелия приводит к увеличению величины захвата водорода при последующей имплантации. В работе [92] описан эксперимент по последовательному облучению монокристаллического ванадия в двух сериях: первая – H^+ (E = 10 кэВ, Д = 1,2–6 · 10^{18} ион/см^2) + He^+ (E = 10 кэВ, Д = 3 · 10^{18} ион/см^2); вторая – He^+ (E = 10 кэВ, Д = 3 · 10^{17} ион/см^2) + H^+ (E = 10 кэВ, Д = 3 · 10^{19} ион/см^2). Из анализа результатов исследования состояния поверхности в первой серии был сделан вывод о том, что предварительная имплантация водорода приводит к существенному уменьшению размера гелиевых блистеров вследствие увеличения числа мест зарождения блистеров. Из второй серии следует, что внедрение ионов водорода в монокристалл с предварительно созданными гелиевыми блистерами вызывает разрушение блистеров. Причин может быть несколько. Во-первых, внедряемый водород захватывается и молизуется в блистерных полостях, вызывая значительное повышение газового давления и разрушение крышек блистеров. Во-вторых, водород, образуя гидриды, снижает пластические характеристики ванадия.

О захвате водорода гелиевыми пузырьками судили по данным по проницаемости водорода через ванадий, облучаемый при температуре 673 К с обратной стороны мембраны ионами гелия [93]. По мере роста дозы ионов He^+ выше 10^{21} $м^{-2}$ проницаемость водорода снижалась. Важно отметить, что при включенном пучке ионов гелия проницаемость была выше по сравнению с выключенным пучком, что авторы [93] связывают с влиянием облучения на выход водорода из захваченных пузырьков.

Эффект синергетического влияния гелия и водорода на распухание ванадия и сплава V-5Cr-5Ti исследовали при комбинированном (в том числе тройном) облучении ионами Ni^+ (12 MeV) + He^+(1 MeV) + H^+(350 KeV) при температуре 873 К [94]. Тройное облучение создает наиболее сильное распухание (рост пор), хотя одновременное двойное облучение ионами $Ni^+ + H^+$ (без гелия) не обнаруживает влияние водорода на рост пор. Это свидетельствует об усилении захвата водорода в порах в присутствии гелия.

3.5. Материалы, контактирующие с плазмой

Вольфрам и молибден. Местами захвата атомов изотопов водорода в вольфраме (и молибдене) могут быть примеси, вакансии, петли междоузлий, дислокации, границы и при больших дозах имплантации (10^{22} ион/$м^2$) – пузырьки водорода [95, 96]. Захват и удержания водорода в монокристаллическом вольфраме в условиях имплантации существенно зависят от плотности потока (флакса) ионов [96]. В частности, при больших флаксах ($5 \cdot 10^{19}$ион/$м^2 \cdot$ с) и, следовательно, больших скоростях накопления дейтерия потенциальные ловушки быстро заполняются, и возникает локальное пересыщение с возможным образованием пузырьков.

В работе [97] исследовано влияние предварительно имплантированного углерода (C^+, E = 1 кэВ, Д = 10^{21} и 10^{22} ион/$м^2$, T = 300 и 500 К) на захват дейтерия и показано, что степень захвата зависит от концентрации углерода, температуры и дозы. Наибольший захват установлен при максимальной дозе углерода и низкой дозе имплантированного дейтерия. Образование карбида WC сопровождается снижением захвата дейтерия.

В [98] методом термодесорбции определены энергии связи водорода с дислокациями в границах (1,3–1,5 эВ), с вакансиями (1,4 эВ) и порами (1,4 эВ) в вольфраме технической чистоты (99,96 %).

Поведение водорода совместно с гелием в вольфраме исследовано, например, в работах [98–103]. В целом имплантированный гелий усиливает захват водорода (из остаточного газа в вакууме) в районе торможения He^+ вследствие адсорбции водорода на петлях междоузельных атомов и на поверхности пузырьков благодаря полю напряжений вокруг них [99]. Специально проведенное исследование по оценке эффективности захвата дейтерия различными ловушками показало [100], что наиболее эффективными ловушками в вольфраме при температуре более 600К являются пузырьки гелия, точнее – зона больших напряжений вокруг пузырьков. С другой стороны, в работе [101] показано, что при имплантации смеси газов (T^+ + 8 % D^+) в порошковый

вольфрам после имплантации гелия (He^+, $E = 8$ кеВ, Д $= 5 \cdot 10^{21}$ ион/м^2) тритий удерживается в радиационно-созданных дефектах больше, чем в гелиевых пузырьках.

Предварительно имплантированный водород, например в молибден, затрудняет захват затем имплантированного (междоузельного) гелия вакансиями и тем самым увеличивает диффузионную подвижность гелия [102]. Кроме того, водород, имплантированный после имплантации гелия, усиливает его газовыделение вследствие вытеснения гелия из вакансий в междоузлия [102]. Имплантация водорода до флюенса 10^{24} ион/м^2 приводит к образованию блистеров в порошковом вольфраме при температуре 980 °С [103].

Бериллий. Состояние имплантированного дейтерия в бериллии исследовали методом термодесорбции и показали, что в зависимости от энергии связи водорода с местами закрепления существует, по меньшей мере, три типа ловушек дейтерия: кластеры типа BeD_2 в объеме металла ($E = 0{,}14$ эВ), в оксиде ($E = 0{,}26$ эВ) и пузырьки ($E = 0{,}89$ эВ) [104]. Авторы считают, что захват дейтерия вакансиями и порами понижает электронную концентрацию в этих местах, и поэтому является предпочтительным по сравнению с захватом междоузельными атомами. Захват дейтерия оксидом бериллия (BeO) в процессе имплантации (D^+, Т = 3–7 кэв, $T = 300–700$ К) и образование газовых пузырьков с внутренним давлением, определяемым дозой и температурой мишени при имплантации, исследован в работе [105]. При накоплении в зоне имплантации 7–8 ат. % дейтерия имело место образование микроканалов, сопровождаемое взрывным выходом дейтерия из образцов. Аналогичные результаты по образованию длинных вытянутых пузырьков (в виде каналов) получены в [106] при имплантации дейтерия (флакс – 10^{18} ион/м$^2 \cdot$ с, $T = 670$ К).

Кинетика совместного поведения трития и гелия (He^3), полученного при распаде трития – H^3 в бериллиевых шариках диаметром 2 мм, облученных в реакторе до флюенса $1{,}24 \cdot 10^{25}$ н/м^2, исследована методом термодесорбции в [107]. Было установлено, что примерно 6 % всего трития было захвачено в гелиевых пузырьках.

Карбид кремния. Поведение дейтерия и влияние гелия на поведение дейтерия в β-SiC исследовано методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и термодесорбционной спектроскопии при температурах 300–1000 К после предварительного внедрения при комнатной температуре гелия (He^+, 8 кэВ) и дейтерия (D^+, 10 кэВ) [108]. По данным термодесорбции обнаружено три типа ловушек для дейтерия (три пика газовыделения), энергии активации выхода дейтерия из которых представлены в табл. 13.

В отсутствии гелия, как известно из цитируемой в работе [108] литературы, дейтерий захватывался атомами Si (связь Si = D с энергией 2,8–3,9 эВ – пик 1) и С (связь С = D с энергией 3,5–4,8 эВ – пик 3). Для справки – энергия активации десорбции дейтерия из раствора по диффузионному механизму в карбиде составляет 0,5 эВ.

Таблица 13

Энергия активации (эВ) десорбции дейтерия из карбида кремния [108]

Номер пика	Температура вершины пика, К	Без имплантации гелия	Имплантирован гелий		Тип ловушек для дейтерия
			10^{21} м$^{-2}$	10^{22} м$^{-2}$	
1	1300	2,31±0,5	1,59±0,11	2,48±0,45	C-Si=D
2	300	3,12±0,71	3,47±1,24	4,45±0,58	C-C=D
3	500	3,70±0,76	4,37±0,95	5,04±1,22	Si-C=D

В процессе облучения ионами гелия поверхностный слой карбида кремния обедняется углеродом за счет распыления и «вбивания» атомов С в поверхностный слой. В результате этого в зоне имплантации количество связей С-С возрастает, а Si-C уменьшается, поэтому появляется низкотемпературный пик 2, площадь которого увеличивается по мере роста флюенса гелия. Определенная энергия связи C = D (3,12±0,71 эВ) совпадает со значениями из других источников (2,94 эВ). В целом, можно отметить, что предварительная имплантация гелия существенно изменяет характер термодесорбции дейтерия.

4. Обсуждение результатов

Поведение водорода в облучаемых материалах представляется еще более сложным, чем в сложнолегированных сплавах, в сталях. Существует экспериментально подтвержденное мнение о том, что состояние водорода в материалах может изменяться, причем оно зависит от температуры [2]. В работе [2] представлен подробный разбор различных результатов изучения состояния водорода в сталях по данным изучения температурной зависимости внутреннего трения. Показано, что вследствие высокой подвижности водорода пики на температурной зависимости внутреннего трения не устойчивы, причем на основе оценок величин энергии активации диффузии (192 – 209 кДж/г-атом) авторы пришли к выводу, что в стали диффундирует молекулярный водород (возможно, по дефектам структуры), т. к. энергия активации диффузии атомарного водорода по междоузлиям составляет всего 56,2 кДж/г-атом.

По пикам внутреннего трения авторы [2] предложили температурную границу равновесия молекулярного и атомарного водорода: выше 328 °С водород находится в атомарном, а ниже – молекулярном состояниях. Кстати, есть и альтернативное мнение: до 328 °С водород существует в металле в виде H^-, а выше – H^+-протон [2].

Для определения знака иона водорода в стали прикладывали ток (0,5 – 1,0 А/м^2) к проводу и измеряли диффузию в электрическом поле по концентрации водорода в сечениях [2]. Авторы предположили, что в зависимости от состава сплава на основе железа, водород может находиться в H^+ и H^- состояниях. При движении в решетке водород может обмениваться электронами с атомами металла, создавать металлическую (коллективизация) или направленную (ковалентную) связь! Образование нейтрального атома водорода

из иона в металле похоже на молизацию, и происходит на различных стоках (дислокациях).

Таким образом, в решетке водород может находиться в любом из перечисленных выше состояний, а в дефектах – в атомарном или молекулярном виде. При наличии большого количества стоков (микропустот), радиационных дефектов, включая гелий-вакансионные кластеры, возрастает доля молизованного водорода на их внутренних поверхностях и падает его подвижность. В этом случае на кривых термодесорбционной спектроскопии фиксируется сдвиг пика газовыделения в сторону более высоких температур. Подвижность водорода снижается при вступлении во взаимодействие с локальными искажениями решетки, созданными легирующими элементами.

При повторно-переменном нагружении во время изгибно-циклических испытаний происходит скопление водорода, закрепленного на дислокациях, у препятствий, например, у межфазных и междузеренных границ, аннигиляция дислокаций и образование при этом кластеров и пор. В результате прочность материала резко снижается, и возникают условия для зарождения и развития трещин.

Заключение

В реакторных материалах поведение водорода обусловлено накоплением радиационных дефектов и трансмутационных элементов, особенно гелия. Во многих случаях водород в присутствии гелия ведет себя как газ, усиливающий радиационное воздействие на микроструктуру и свойства материалов. В связи с этим интерес представляют исследования механизмов взаимодействия ионов, атомов и молекул водорода с гелий-вакансионными комплексами и гелиевыми пузырьками с различным внутренним давлением (доравновесные, равновесные, сверхравновесные).

Список литературы

1. Koutsky J., Kocik J. Radiation damage of structural materials. Materials science monographs. Vol. 79. Elsevier, 1994.

2. Касаткин Г. Н. Водород в конструкционных сталях. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 336 с.

3. Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.

4. Разработка, производства и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов. В 2 кн. Кн. 1 / Ф. Г. Решетников, Ю. К. Бибилашвили, И. С. Головнин и др. / Под ред. Ф. Г. Решетникова – М.: Энергоатомиздат. 1995. 320 с.

5. Шмаков А. А., Бибилашвили Ю. К., Калин Б. А. и др. Прогнозирование возможности гидридного растрескивания циркониевых оболочек твэлов. Препринт № 003-99. М.: МИФИ, 1999.

6. Иолтуховский А. Г., Калин Б. А., Шмаков А. А. Водородное охрупчивание и гидридное растрескивание циркониевых элементов легководных реакторов. М.: МИФИ, 2001.

7. Кобылянский Г. П., Новоселов А. Е. Радиационная стойкость циркония и сплавов на его основе. Справочные материалы по реакторному материаловедению. Димитровград, ГНЦ РФ НИИАР, 1996.

8. Шмаков А. А. Механизм поглощения водорода сплавами циркония // Атомная техника за рубежом, 2000, N 8. С. 16–20.

9. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 6 т. / Под общей редакцией Б. А. Калина. Том 6. Часть 1. Конструкционные материалы ядерной техники / Калин Б. А., Платонов П. А., Чернов И. И., Штромбах Я. И. М.: МИФИ, 2007. 672 с.

10. Chirkov V., Novikov V., Sharikov A. Operation experience of VVER-440 Fas and increase fuel reliability. Report of IAEA technical meeting on fuel failure in water reactors: causes and mitigation, 17–21 june, 2002, Bratislava, Slovakia.

11. Шмаков А. А., Калин Б. А., Иолтуховский А. Г. Теоретическое исследование кинетики гидридного растрескивания в сплавах циркония // Металловедение и термическая обработка металлов. 2003, № 8. С. 35–40.

12. Shi S.-Q. The effect of external stress on hydride precipitation temperature in zirconium for a given hydrogen concentration in solid solution // Scr. Mater. 1999. Vol. 41, N 10. P. 1115–1121.

13. Chung H. M. Fundamental metallurgical aspects of axial splitting in zircaloy cladding // Proc. of Intern. Meeting on LWR Fuel Performance. 2000. USA. P. 325–344.

14. Никулин С. А., Маркелов В. А., Фатеев Б. М. и др. Цирконий в атомной промышленности. Вып. 17. М.: ЦНИИатоминформ, 1989.

15. McMinn A., Darby E. C., Schofield J. S. The terminal solid solubility of hydrogen in zirconium alloys // Zr in the Nucl. Industry: XII Intern. Symp., ASTM STP 1354. 2000. P. 173–195.

16. Марков Д. В., Сухих А. В., Перепелкин С. О. и др. Повреждение оболочек твэлов ВВЭР и РБМК при нормальных условиях эксплуатации. Сб. докл. VII Российской конференции по реакторному материаловедению (8–12 сентября 2003 г., Димитровград), Димитровград: НИИАР. Т. 2, часть 1. С. 145–155.

17. Сухих А. В., Кобылянский Г. П., Костюченко А. Н. и др. Состояние облученных твэлов и дистанционирующих решеток ОТВС РБМК-1000 при повышенных выгораниях. Сб. докл. VII Российской конференции по реакторному материаловедению (8–12 сентября 2003 г., Димитровград), Димитровград: НИИАР. Т. 2, часть 1. С. 170–177.

18. Белозерова А. Р., Пименов В. В., Тихончев М. Ю., Шиманский Г. А., Сравнение нейтронно-физических условий облучения в ячейке Д-23 реактора БОР-60 и в реакторе СМ. Сб. трудов ФГУП «ГНЦ РФ НИИАР». Димитровград, 2003. Вып. 3. С. 69–78.

19. Greenwood L. R., Oliver B. M., Ohnuki S. et. al. J. Nucl. Mater. 283–287 (2000) 1438–1442.

20. Баландин Ю. Ф. и др. Конструкционные материалы АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1984

21. Амаев А. Д, Королев Ю. Н., Красиков Е. А., Штромбах Я. И. Контроль механических свойств материалов корпусов водо-водяных реакторов АЭС для обеспечения их безопасной эксплуатации. Заводск. лабор. Диагн. матер. Т. 66, № 7, 2000. С. 43–51.

22. Krasikov E. Hydrogen-Irradiated Steel Interaction during Alternating Hydrogenation and Annealing, Journal of Nuclear Materials, 283–287 (2000), Part 1. P. 846–848.

23. Амаев А. Д. и др. Исследование влияния облучения и наводороживания на свойства стали 15Х2МФА, ВАНТ, сер. «Атомное материаловедение», вып. 2(22), 1985. С. 8–12.

24. Анализ поверхности методами Оже-электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под ред. Д. Бриггса, Москва, «Мир», 1987. С. 285.

25. Турсунов И. Е., Николаев В. А., Красиков Е. А. и др. Влияние зернограничных сегрегаций фосфора на водородное охрупчивание стали. Препринт ИАЭ-4319/11, 1986.

26. Environmentally Assisted Cracking in Light Water Reactors. NUREG/CR-4667, ANL-95/41, vol. 20, 1995; NUREG/CR-4667, ANL-98-18, vol. 25, 1998.

27. Corvin W. R. Fracture Behavior of a Neutron-Irradiated Stainless Steel Submerged Arc Weld Cladding Overlay, Nuclear Engineering and Design, vol. 89 (1985) 199–221.

28. Haggag F. M., Corvin W. R. Effects of Irradiation on the Properties of Stainless Steel Weld Overlay Cladding. SMIRT Power Conference, Monterey, California, August 21–22, 1989.

29. Estimation of Fracture Toughness of Cast Stainless Steels During Thermal Aging in LWR Systems. NUREG/CR-4513, ANL-93/22, Rev. 1. Argonne National Laboratory, 1994.

30. Gillemot F. et. al. Synergistic Effects of Irradiation and Thermal Embrittlement. Proceedings of the IAEA Specialists Meeting on «Irradiation Effects and Mitigation» held in Vladimir, Russian Federation, 15–17 September 1997. P. 223–229.

31. Kondo T et. al. Metallographic Investigation on the Cladding Failure in the Pressure Vessel of BWR. Nuclear Engineering and Design 16 (1971) 205–222.

32. ANRE Develops New Policy for Reactor Aging. Atoms in Japan, vol. 41 (4) 1997, p. 30; Japanese Plant Life Extension: Now Reaching out Beyond 60 Toward 120 Years?, Nuclear Europe Worldscan 11–12/2000, p. 22.

33. Nuclear Plant Aging Research (NPAR) Program Plan. NUREG-1144, Rev. 1, 1987.

34. Harries D. R., Broomfield G. H. Hydrogen Embrittlement of Steel Pressure Vessels in Pressurized Water Reactor Systems, AERE – R 4194, 1962.

35. Brinkman C. R., Beeston J. M. The Effects of Hydrogen on the Ductile Properties of Irradiated Pressure Vessel Steels, IN-1359, Idaho Nuclear Corp., National Reactor Testing Station, Idaho Falls, Idaho, Feb.1970, also ASTM STP 484, 1970. P. 42–73.

36. Водородное охрупчивание элементов котлов высокого давления / Вайнман А. Б., Мелехов Р. К., Смиян О. Д.; Отв. ред. Васильченко И. И.; АН УССР. Физико-механический институт им. Г. В. Карпенко. Киев: Наук. думка, 1991. 272 с.

37. Красиков Е. А. Исследование радиационно-водородного охрупчивания и диффузии водорода в облученной стали 48ТС-3. Канд. дисс. МЭИ, Москва, 1974.

38. Garner F. A. Retention of Helium and Hydrogen in Neutron-Irradiated Pure Metals and Stainless Steels Possessing Cavity-Dominated Microstructures. IV Междун. семинар «Радиац. физика металлов и сплавов» 25 февраля – 3 марта 2001 г. Снежинск, тезисы докл., с. 73.

39. Черноротов Е. С. Доклад на II симпозиум СЭВ «Водные режимы водо-водяных реакторов», ГДР, 1972.

40. Garner, F. A., Greenwood and Harrod D.L. Sixth International Simposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors // The Minerals, Metals and Materials Society. 1993. P. 783–790.

41. Neustroev V. S., Shamardin V. K., Ostrovsky Z. E., Pecherin A. M., Garner F. A. // Proc. Fourth Intern. Symp. on «Contribution of Materials Investigation to the Resolution of Problems Encountered in Pressurized Water Reactors» Fontrevaud, France 1998. Vol. 1. p. 1–69.

42. Porollo S. I., Vorobjev A. N., Konobeev Yu. V. et. al. J. Nucl. Mater. 258–263 (1998) 1613–1617.

43. Неустроев В. С., Дворецкий В. Г., Островский З. Е. и др. Исследование микроструктуры и механических свойств стали 08Х18Н10Т после облучения в активной зоне реактора ВВЭР-1000.

44. Водород в нержавеющих сталях элементов внутрикорпусных конструкций реактора ВВЭР-1000 / Неклюдов И. М., Ожигов Л. С., Шиляев Б. А. и др. ВАНТ, Серия ФРП и РМ, 2003, № 3. С. 47–50

45. Oliver, B. M., Garner, F. A., Greenwood, L. R., Abrefah, J. A. High-Sensitivity Mass Spectrometer System for the Determination of Hydrogen in Irradiated Materials, J. of Nucl. Mater. 283–287 (2000) 1006–1010.

46. Zaluzhnyi A. G., Suvorov A. L., Uspenski D. M. Thermal desorption of hydrogen from austenitic steel samples, irradiated by neutrons // 10th International Conference on Fusion Reactor Materials, 14–19 October, 2001, Baden-Baden, Germany, Abstracts, p. 335.

47. Ружицкий В. В., Карпов С. А., Неклюдов И. М. и др. Влияние состояние поверхности на термодесорбцию дейтерия из стали Х18Н10Т. ВАНТ, Серия ФРП и РМ, 2003, № 3. С. 167–169.

48. Неклюдов И. М., Шиляев Б. А., Воеводин В. Н., Шепелев А. Г. Материаловедческие проблемы современной и будущей атомной энергетики. Труды XVI Международной конференции по физике радиационных повреждений (сентябрь 2004 г, Алушта), 2004. С. 381–383.

49. Брык В. В., Воеводин В. Н., Карпов С. А и др. Захват дейтерия в стали Х18Н10Т в условиях радиационного воздействия. Труды XVI Международной конференции по физике радиационных повреждений (6–11 сентября 2004 г, Алушта), 2004. С. 255–256.

50. Воеводин В. Н., Брык В. В., Бородин О. В. и др. Радиационная микроструктура, гелий и водород в элементах внутрикорпусных конструкций реактора ВВЭР-1000. Тезисы докладов Пятого международного уральского семинара «Радиационная физика металлов и сплавов» (23 февраля – 1 марта 2003 г.), Снежинск: 2003. С. 47–48.

51. Wilson K. L., Baskes M. I. J. Nucl.Mater. 76–77 (1978) 291–295.

52. Wilson K. L., Pontau A. E., Haggmark L. G. et. al. J. Nucl. Mater. 103–104 (1981) 493–497.

53. Брык В. В., Бородин О. В., Воеводин В. Н. и др. Исследование концентрационных и температурных зависимостей процессов накопления и десорбции водорода и гелия в нержавеющей стали 08Х18Н10Т. Тезисы докладов Пятого международного уральского семинара «Радиационная физика металлов и сплавов» (23 февраля – 1 марта 2003 г.), Снежинск: 2003. С. 40–42.

54. Морозов А. Н., Неклюдов И. М., Брык В. В. и др. Термодесорбция водорода из стали 08Х18Н10Т, имплантированной ионами гелия. Тезисы докладов Пятого международного уральского семинара «Радиационная физика металлов и сплавов» (23 февраля – 1 марта 2003 г.), Снежинск: 2003. С. 42–43.

55. Garner F. A., Oliver B. M., Greenwood L. R., Edwards D. J., Bruemmer S. M. Generation and Retention of Helium and Hydrogen in Austenitic Steels Irradiated in a Variety of LWR and Test Reactor Spectral Environments, 10th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, 2002; submitted for publication in Journal of Nuclear Materials.

56. Вахрушева В. С., Буряк Т. Н., Лезинская Е. Я. О повышении надежности трубопроводов АЭС диаметром 325 мм их стали 08Х18Н10Т. Труды XVI Международной конференции по физике радиационных повреждений (6–11 сентября 2004 г, Алушта), 2004. С. 127–128.

57. Morisava J., Kodama M., Nishimura S. et. al. J. Nucl. Mater. 212–215 (1994) 1396–1400.

58. Greenwood L. R., Garner F. A., Oliver B. M., Grossbeck M. L., Wolfer W. G. Surprisingly Large Generation and Retention of Helium and Hydrogen in Pure Nickel Irradiated at High Temperatures and High Neutron Exposures. In: Effects of radiation on materials: 21st International Symposium. STR1447. P. 529–539.

59. Woo C. H., Garner F. A. J. Nucl. Mater. 271–272 (1999) 75–83.

60. Бушаров Н. П., Гусев В. М., Гусева М. И. и др. Исследование эрозии поверхности хромоникелевых сплавов при бомбардировке ионами гелия и водорода. В кн.: Исследование и разработка материалов для реакторов термоядерного сиснтеза. М.: Наука, 1981. 115 с.

61. Захаров А. П., Шарапов В. М., Городецкий А. Е. Проникновение и накопление водорода в металлах в условиях плазменного воздействия. В кн.: Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1983. 215с. С. 120–135.

62. Скоров Д. М., Залужный А. Г., Калин Б. А. и др. К вопросу о выборе материалов для первой стенки термоядерных установок. В кн.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: ФРП и РМ. Харьков: ХФТИ АН УССР. 1978. Вып. 1 (6). С. 46–51.

63. Vladimirov B. G., Guseva M. I., Ionova E. S. et.al. The blistering of stainless steel under simultaneous D^+ and He^+ ions irradiation. J. Nucl. Mater. 93 (1980) 734–738.

64. Калин Б. А. Имитация реакторных условий при исследовании блистеринга материалов. В кн.: Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1983. 215с. С. 143–148.

65. Гусева М. И., Иванов С. М., Калин Б. А. и др. Радиационное повреждение поверхности конструкционных материалов термоядерного реактора. В кн.: Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1983. 215с. С. 149–158.

66. Алимов В. Х., Городецкий А. Е., Гусева М. И. и др. Накопление гелия в условиях одновременного облучения ионами гелия и водорода. В кн.: Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1988. 232с. С. 50–52.

67. Гусева М. И., Мартыненко Ю. В., Жиглинский А. Г. и др. Ионная эрозия: состояние и перспективы. В кн.: Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1988. 232с. С. 64–81.

68. Picraux S. T., Bottiger J., Rud N. J. Nucl. Mater. 63 (1976) 110–114.

69. Калин Б. А., Коршунов С. Н., Хижный В. К. Влияние облучения ионами водорода на изотермическую ползучесть конструкционных материалов при температуре 0,4 $T_{пл}$. В кн.: Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1993. 208с. С. 59–64.

70. Komissarov A. P., Bondarenko G. G., Rjstin K. A. J. Nucl. Mater. 233–237 (1996) 1154–1159.

71. Sugiyema S., Ohkubo H., Takenaka M. et. al. J. Nucl. Mater. 283–287 (2000) 863–867.

72. Ohkubo H., Sugiyama S., Fukuzato K. et. al. J. Nucl. Mater. 283–287 (2000) 858–862.

73. Ono K., Sakamoto R., Muroga T., Yoshida N. J. Nucl. Mater. 233–237 (1996) 1040–1044.

74. Takagi Ikuji et.al. J. Nucl. Mater. 212–215 (1994) 1411–1415.

75. Калин Б. А., Писарев А. А., Чернов И. И. и др. Влияние углерода на структуру, захват и выделение дейтерия из сплавов Fe-C. Атомная Энергия 1992. Т. 72. Вып. 6. С. 613–615.

76. Shakib J. I., Ulmaier H., Little E. A. et.al. J. Nucl. Mater. 212–215 (1994) 579–583.

77. Li H-X, Jones R. H., Hirth J. P., Gelles D. S. J. Nucl. Mater. 233–237 (1996) 258–263.

78. Liu C., Klein H., Jung P. J. Nucl. Mater. 335 (2004) 77–82.

79. Beghini M., Benamati G., Bertini L., Valentini R. J Nucl. Mater. 258–263 (1998) 1295–1299.

80. Lee J. S., Kimura A., Ukai S., Fujiwara M. J. Nucl. Mater. 329–333 (2004) 1122–1126.

81. Lee E. H., Hunn J. D., Rao G. R. et. al. J. Nucl. Mater. 271–272 (1999) 385–390.

82. Tanaka T., Oka K.,Ohnuki S., et. al. J. Nucl. Mater. 329–333 (2004) 294–298.

83. Buxbaum R. E., Subramanian R., Park J. H., Smith D. L. J. Nucl. Mater. 233–237 (1996) 510–512.

84. Komissarov A. P., Bondarenko G. G., Kostin K. A. J. Nucl. Mater. 233–237 (1996) 1154–1159.

85. Natesan K., Soppet W. K. J. Nucl. Mater. 283–287 (2000) 1316–1321.

86. Aoyagi K., Torres E. P., Suda T., Ohnuki S. J. Nucl. Mater. 283–287 (2000) 876–879.

87. Chen Jiming, Xu Zengyu, Yang Lin. J. Nucl. Mater. 307–311 (2002) 566–570.

88. Torres P., Aoyagi K., Suda T., et. al. J. Nucl. Mater. 307–311 (2002) 625–629.

89. Yamauchi Y., Yamada T., Hirohata Y. et. al. J. Nucl. Mater. 329–333 (2004) 397–400.

90. Ohnuki S., Yasuda T., Suda T. et. al. J. Nucl. Mater. 329–333 (2004) 481–485.

91. Pickraux S. T., Bottiger J., Rud N. J. Nucl. Mater. 63 (1976) 110–114.

92. Гусева М. И., Зыкова Н. М., Ионова Е. С. и др. Блистеринг в ванадии при последовательном облучении ионами водорода и гелия. В кн.: Исследование и разработка материалов для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука, 1981. 183. С. 66–73.

93. Yuji Hatano, Yoshiyasu Nanjo, Ryo Hayakawa, Kuniaki Watanabe J. Nucl. Mater. 283–287 (2000) 868–871.

94. Sekimura N., Iwai Y., Arai Y. et. al. J. Nucl. Mater. 283–287 (2000) 224–228.

95. Sakamoto R., Muroga T., Yoshida N. J. Nucl. Mater. 233–237 (1996) 776–780.

96. Poon M., Macaulay-Mewcombe R. G., Davis J. W., Haasz A. A. J. Nucl. Mater. 307–311 (2002) 723–728.

97. Poon M., Davis J. W., Haasz A. A. J. Nucl. Mater. 283–287 (2000) 1062–1067.

98. Oliver B. M., Venhaus T. J., Causey R. A. et.al. J. Nucl. Mater. 307–311 (2002) 1418–1423.

99. Nagata S., Tsuchiya B., Sugawara T. et. al. J. Nucl. Mater. 307–311 (2002) 1513–1516.

100. Iwakire H., Morishita K., Yoshida N. J. Nucl. Mater. 307–311 (2002) 135–138.

101. Matsuyama M., Nakagawa S., Enyama M. et.al, J. Nucl. Mater. 329–333 (2004) 752–756.

102. Захаров А. П. Процессы дефектообразования и диффузии в Mo в условиях облучения низкоэнергетическими ионами водорода, дейтерия и гелия. В кн. Исследование и разработка материалов для реакторов термоядерного синтеза. М.: Наука,1981. 183с. С. 94–97.

103. Tokunaga K., Tamura S., Yoshida N. et. al. J. Nucl. Mater. 329–333 (2004) 757–760.

104. Tsuchiya B., Morita K. J. Nucl. Mater. 233–237 (1996) 898–901.

105. Chernikov V. N., Alimov V. Kh., Markin A. V. et. al. J. Nucl. Mater. 233–237 (1996) 860–864.

106. Yoshida N., Mizusawa S., Sakamoto R., Muroga T. J. Nucl. Mater. 233–237 (1996) 874–879.

107. Rabaglino E., Hiernaut J. P., Ronchi C., Scaffidi-Argentina F. J. Nucl. Mater. 307–311 (2002) 1424–1429.

108. Sugiyama T., Morimoto Y., Iguch K. et. al. J. Nucl. Mater. 307–311 (2002) 1080–1083.

109. Displacement and helium-induced enhancement of hydrogen and deuterium retention in ion-irradiated 18Cr10NiTi stainless steel / G. D. Tolstolutskaya a, V. V. Ruzhytskiy a, I. E. Kopanets a, S. A. Karpov a, V. V. Bryk a, V. N. Voyevodin a, F. A. Garner b, Journal of Nuclear Materials 356 (2006) 136–147

НАУЧНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ БЕЗОПАСНОГО ОБРАЩЕНИЯ С ТРИТИЕМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯМИ В ИНТЕРЕСАХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

А. А. Юхимчук, Ю. И. Виноградов, А. Н. Голубков, С. К. Гришечкин, А. М. Демин, Д. Л. Демин[1]*, В. В. Перевозчиков, А. М. Родин*[1]*, Г. М. Тер-Акопьян*[1]*, В. М. Харитонов*

Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики.
607188, Россия, Нижегородская обл., Саров, пр-т Мира, 37
[1]Объединенный институт ядерных исследований.
141980, Россия, Московская обл., г. Дубна, ул. Ж. Кюри, 6

Приводятся основные результаты работ по созданию экспериментальной базы, позволяющей безопасно проводить фундаментальные и прикладные исследования с тритийсодержащими средами в условиях неспециализированных лабораторий. Обсуждаются технические характеристики комплексов оборудования и установок, методические подходы, обеспечившие проведение исследований: явления мюонного катализа ядерных реакций синтеза; свойств легких экзотических ядер на границе нейтронной стабильности; явления «сверхпроницаемости» трития через металлы V группы и проницаемости водорода через конструкционные материалы, в том числе содержащие радиогенный ^{3}He; взаимодействия конструкционных материалов с изотопами водорода включая тритий при давлениях до 300 МПа.

Введение

Использование трития для исследований в области фундаментальной и прикладной науки имеет огромное значение. В ряде главных направлений современной науки применение трития и связанных с ним технологий имело определяющее значение для получения результатов высокого мирового уровня. Это относится, например, к работам по измерению массы нейтрино (см., например, [1]), исследованию экзотических ядер с нейтронным гало, представляющим новую форму нейтронной материи (см., например, [2]), исследованию ядерных реакций синтеза, катализированных мюоном (см., например, [3]), изучению процессов термоядерного синтеза в устройствах магнитного и инерционного удержания и т. д. Однако широкое применение трития в фундаментальных и прикладных исследованиях сдерживается тем, что он является радиоактивным изотопом водорода (ИВ) и при обращении с ним требуется соблюдение норм радиационной безопасности, что, в свою очередь, связано с созданием специального оборудования. Задача осложняется тем, что это

оборудование должно входить в состав уже действующих установок (ускорителей, реакторов и т. п.), либо располагаться в помещениях в непосредственной близости к ним. Для решения этой задачи требуется выработка новых подходов и технических решений, позволяющих создать радиационно-безопасное оборудование для работ с тритием с соблюдением действующей нормативной базы. Базируясь на многолетнем опыте работы с тритием в РФЯЦ-ВНИИЭФ, принципиальные решения этой задачи были найдены при создании в 1995–1996 гг. комплекса подготовки газовой смеси (КПГС) [4] и тритиевой мишени высокого давления (ТМВД) [5] для проведения исследований мюонного катализа ядерных реакций синтеза (МКЯРС) и их успешной эксплуатации в составе комплекса ТРИТОН на мюонном канале фазотрона ЛЯП ОИЯИ (г. Дубна) в ходе систематических исследований этого явления (см., например, [6]).

Впоследствии эти подходы и решения получили развитие при создании оборудования: для изучения структуры и свойств нейтронно-избыточных ядер на границе нейтронной стабильности [7–9]; для исследований проницаемости и «сверхпроницаемости» металлов изотопами водорода [10, 11]; исследовании совместного влияния ИВ и радиогенного ^{3}He на свойства конструкционных материалов (КМ) [12] и для ряда других исследований.

В данной работе приводится описание разработанных подходов к созданию оборудования, технические решения и базовые элементы оборудования, позволяющие в короткие сроки создавать новые установки и комплексы, а также приведено описание выше обозначенных комплексов и основных научных результатов на них полученных.

1. Методические подходы и технические решения

В основу создания оборудования работающего с тритием и содержащими его веществами положен принцип «разумного» соблюдения действующих в Российской Федерации норм и правил работы с этими веществами и наличие не менее трех рубежей защиты в установках, работающих под давлением, от проникновения трития в атмосферу. Для каждого конкретного случая применялись разные подходы и технические решения, позволяющие работать в рамках действующей законодательной базы. Эти подходы и решения будут приведены по ходу описания конкретных комплексов. Здесь же мы только отметим, что для соблюдения трех рубежей защиты на пути несанкционированного проникновения трития в атмосферу для элементов работающих под высоким давлением трития нами был предложен подход, согласно которому первый и второй рубеж защиты обеспечиваются силовым корпусом, состоящим из коаксиально сопряженных сосудов со специально выполненным вакуумируемым барьером между этими сосудами [13, 14]. Применение этого подхода позволило создать ряд технических решений, направленных на минимизацию габаритов установок, и, по сути, создать радиационно безопасное оборудование для работы в условиях неспециализированных лабораторий.

2. Комплекс ТРИТОН для исследований мюонного катализа ядерных реакций синтеза

Для проведения систематических исследований явления МКЯРС в широком диапазоне температур, плотностей и концентраций ИВ коллаборацией РФЯЦ-ВНИИЭФ и ЛЯП ОИЯИ был создан комплекс ТРИТОН. Он включает в себя комплекс подготовки КПГС [4], криогенную установку [15], систему детектирования [16, 17] и сменные мишени – жидкотритиевую (ЖТМ) [18], тритиевые мишени высокого давления (ТМВД) [4, 19, 20] и криогенную тритиевую мишень [21].

КПГС предназначен для обеспечения безопасного проведения работ с тритием в количествах до 1 г (10 кКи) при подготовке смеси заданного изотопного состава чистотой 10^{-7} об. долей по примесям с $Z > 1$, подачи ее в мишень и утилизации после завершения работ. Требования к КПГС, подходы к его созданию изложены в работе [22]. Общие требования к созданию исследовательских установок высокого давления для работы с тритием активностью выше 10 Ки в условиях, специально не приспособленных для этих целей, приведены в работе [23]. Одним из основных требований при создании КПГС являлось обеспечение радиационной безопасности проводимых на нем работ. С этой целью на любом возможном пути проникновения трития в атмосферу обеспечено три рубежа защиты для элементов установки, находящихся под давлением трития выше атмосферного, и два рубежа для остальных коммуникаций – при низких (до 10 Ки) активностях трития или давлениях тритийсодержащей среды ниже атмосферного.

Работы по созданию комплекса были начаты в сентябре 1995 г., а в декабре 1996 г., после приемочных испытаний во ВНИИЭФ, комплекс был смонтирован в низкофоновой лаборатории фазотрона ЛЯП ОИЯИ. Начиная с 1997 г. на комплексе ТРИТОН проводятся систематические исследования процессов МКЯРС в широком диапазоне параметров: состава и плотности смесей ИВ, температур от 20 до 800 К и давлений до 150 МПа.

2.1. Конструктивное построение КПГС

Конструктивно КПГС состоит из 10 связанных между собой установок и систем (см. рис. 1) [4]:

- герметичного бокса, в котором расположены основные функциональные элементы КПГС, обеспечивающие подготовку смеси заданного состава и чистоты и подачу ее к мишени;
- вакуумного пульта, обеспечивающего вакуумирование рабочих газовых коммуникаций, утилизацию основного количества тритийсодержащей газовой смеси и молекулярный анализ газовой смеси;
- ресивера, предназначенного для сброса «хвостов» газовой смеси с выхлопов формакуумных насосов;
- установки газовой очистки, предназначенной для очистки газовых смесей от следов трития и его соединений, находящихся в герметичных объемах (боксе, ресивере и т. п.);

• установки раннего предупреждения выбросов, предназначенной для предотвращения выбросов в атмосферу газовых смесей, содержащих тритий выше установленных норм;

• сборки насосов, обеспечивающей вакуумирование газовых коммуникаций, герметичных технологических объемов, ресивера и т. п.;

• баллонного поста, обеспечивающего подачу диффузионно чистых протия и дейтерия к КПГС, заполнение герметичных технологических объемов инертным газом и питание газового радиохроматографа газом-носителем;

• системы дозиметрического контроля, обеспечивающей контроль радиационной обстановки в рабочей зоне и уровень трития в технологических коммуникациях;

• электрического пульта, обеспечивающего управление и контроль элементами КПГС и тритиевых мишеней;

• автоматизированной системы контроля и управления, на начальном этапе эксплуатации обеспечивавшей контроль состояния основных элементов КПГС и мишеней, которой в дальнейшем были переданы все функции электрического пульта, за исключением функции управления насосами.

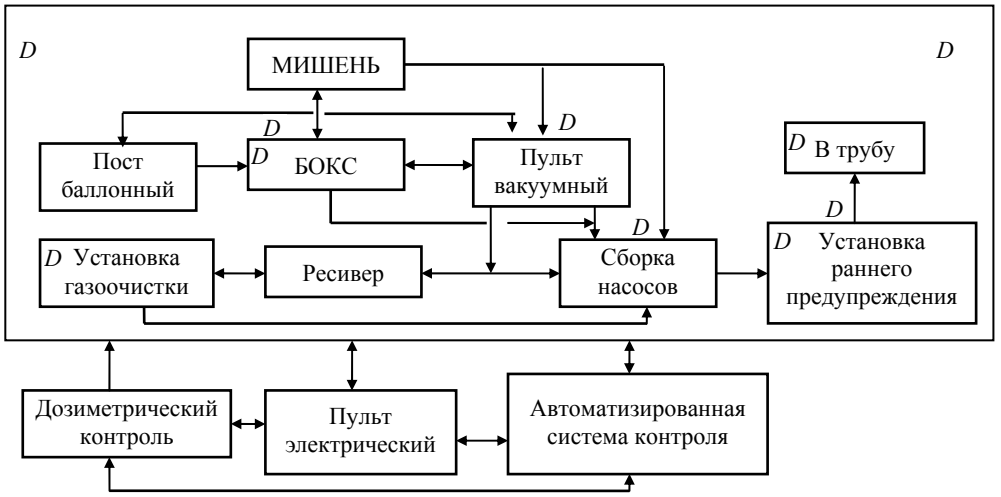


Рис. 1. Блок-схема КПГС: *D* – точка дозиметрического контроля

Разделение комплекса на отдельные независимые установки позволило ускорить его проектирование, изготовление и отладку. Кроме того, такое построение КПГС позволило осуществить его транспортировку из ВНИИЭФ в ОИЯИ в виде отдельных независимых работающих установок без их демонтажа, последующей сборки и сколь-нибудь существенной наладки.

В основу получения высокого давления в мишенях для исследования процессов МКЯРС положен принцип криогенного заполнения мишеней с последующим их нагревом [24, 25]. При этом в мишенях, в принципе, можно получить давление вплоть до нескольких тысяч атмосфер. С другой стороны такой способ заполнения мишеней позволяет максимально обезопасить про-

цесс заполнения и избежать больших потерь рабочего газа в питающих коммуникациях, что очень важно с точки зрения обеспечения экологической нормы (15 кКи) по тритию, принятой для ОИЯИ [26]. При таком способе заполнения довольно просто обеспечить диффузионную очистку рабочего газа до уровня 10^{-7} объемных долей по примесям, применяя диффузионные фильтры на основе палладиевых сплавов [27]. Исходя из этих соображений и был разработан КПГС. Газовые коммуникаций КПГС рассчитаны на рабочее давление 20 МПа (рабочее давление цельнометаллических прогреваемых сильфонных вентилей).

В качестве источников давления в составе КПГС используются 4 генератора на основе гидридов металлов. Два из них используются для длительного хранения и генерации протия и дейтерия. Они содержат по 254 г ванадия марки ВЭЛ-2. Каждый из источников может генерировать до 70 н.л. газа. При этом давление 20 МПа достигается при температуре ~140 °С на корпусе генератора. Два других генератора содержат по 210 г ^{238}U и могут генерировать до 29 л газа каждый. Один из них используется для длительного хранения и генерации трития, а другой - для подготовки, оперативного хранения и генерации смесей ИВ заданного состава. Максимальное давление 6 МПа в этих генераторах достигается при температуре на корпусе 650 – 700 °С. Подробное описание конструкции и принципа работы металлогидридных генераторов приведено в разделе 6.

Генераторы нерадиоактивных ИВ размещены в вентилируемой камере под боксом, а генераторы содержащие тритий – в выносных отсеках бокса, подстыкованных к его днищу. Причем, выносные отсеки образуют с боксом единый герметичный объем, а место соединения бокса и источников оборудовано водяным холодильником, предотвращающим нагрев среды бокса при работе генераторов.

2.2. Очистка изотопов водорода от примесей

Получение чистоты рабочей смеси на уровне 10^{-7} об. долей по примесям в КПГС достигнуто за счет применения комплекса мероприятий, таких как:

а) многоступенчатая диффузионная очистка на палладиевых фильтрах [27]. На разных стадиях подготовки рабочей смеси используется три диффузионных палладиевых фильтра;

б) дополнительная очистка на гидридах металлов (*V*, *U*);

в) многократная промывка мишени и газовых коммуникаций между мишенью и палладиевым фильтром диффузионно-чистыми ИВ. При этом магистрали прогревались до температуры ~200 °С, а ТМВД до 500 °С;

г) обеспечение вакуумной гигиены.

2.3. Подготовка газовой смеси и подача ее в мишень

Подготовка смеси производится путем измерения количества определенного ИВ волюмометрическим методом в калиброванном мерном емкости с помощью датчика «Сапфир» с пределом измерений до 1 МПа.

После измерения необходимого количества заданного ИВ (например, трития), он отправляется в смесевой генератор, где поглощается ураном. Таким же образом отмеряются следующие ИВ приготавливаемой смеси. Мерная емкость состоит из двух калиброванных объемов 1990 $см^3$ и 432 $см^3$. Кроме того, газовые коммуникации между емкостью и датчиком образуют третий калиброванный объем 70 $см^3$. Такой набор калиброванных объемов удобен для подготовки смеси любого изотопного состава.

После накопления смеси в металлогидридном смесевом генераторе может производиться ее гомогенизация. Для этого смесь из генератора выделяется в калиброванную емкость, а затем поглощается обратно ураном источника. Предполагалось, что в процессе гомогенизации мы получим равновесную смесь ИВ, которая при охлаждении и во время эксперимента будет оставаться в этом состоянии. Это обстоятельство важно при обработке результатов экспериментов по МКЯРС. Изучению данного вопроса во ВНИИЭФ был посвящен цикл исследований (см., например [28–30]), подтвердивший данное предположение.

Подача смеси ИВ осуществлялась через диффузионный палладиевый фильтр в мишень, охлажденную до температуры ~20 К.

Контроль молекулярного состава смеси осуществляется радиохроматографом [31, 32], описание которого подробно приведено в разделе 6.

2.4. Тритиевые мишени

Измерение параметров МКЯРС при высоких температурах и плотностях сопряжено с проведением исследований при высоких давлениях, что, в свою очередь, требует создания специальных мишеней. Наиболее широкими эксплуатационными параметрами по давлению D/T смеси (до 100 МПа) и температуре (от 15 до 800 К) обладали мишени, созданные в LAMPF (Лос-Аламосская установка физики мезонов) [33]. Существенным недостатком этих мишеней являлось отсутствие в их конструкциях технических систем для утилизации диффундирующей из внутренней полости ампулы при высоких давлениях и температурах смеси ИВ, что негативно сказывалось на радиационной безопасности при проведении физических экспериментов. Для реализации исследований процессов МКЯРС при высоких плотностях и температурах в РФЯЦ-ВНИИЭФ созданы две модификации тритиевой мишени высокого давления (ТМВД), низкотемпературная тритиевая мишень высокого давления (НТМВД) [5, 19, 20] и криогенная тритиевая мишень (КТМ) [21].

Одним из главных требований при создании этой серии мишеней было обеспечение радиационной безопасности их эксплуатации. Для реализации этого требования конструкции всех мишеней выполнены с учетом соблюдения следующих принципов, обеспечивающих радиационную безопасность: наличие трех рубежей защиты на пути возможного проникновения ИВ в атмосферу; дублирование запорной арматуры; исполнение ампулы в виде двухслойного автоскрепленного сосуда с вакуумируемой полостью между внутренним и наружным слоями ампулы для сбора диффундирующих ИВ; возможность криогенного и прямого компримирования ИВ; высокая прочностная

и функциональная надежность. Ниже рассмотрены основные методологические подходы к созданию мишеней высокого давления и их конструктивные исполнения, приведены технические и эксплуатационные характеристики, а также результаты их отработки и эксплуатации.

2.4.1. Тритиевые мишени высокого давления

Для обеспечения исследований процессов МКЯРС при плотностях смесей ИВ, превышающих достигнутые значения в экспериментах с применением мишеней LAMPF, созданы две модификации ТМВД, обеспечивающие безопасное проведение экспериментов при давлениях смеси до 150 МПа и температурах до 800 К.

Обе модификации ТМВД по своим техническим характеристикам должны были удовлетворять следующим техническим требованиям:

- давление смеси ИВ – ≤ 120 МПа (1-я модификация); ≤ 150 МПа (2-я модификация);
- температурный диапазон эксплуатации – (300 – 800) К;
- количество КМ на пути мюона и продуктов ядерных реакций должно быть минимально возможным;
- криогенная заправка смеси ИВ;
- радиационная безопасность при активностях трития внутри мишени до 10 кКи;
- ресурс работы – не менее 400 ч для мишени с давлением смеси ИВ до 120 МПа и 200 ч для мишени с давлением смеси ИВ до 150 МПа;
- прочностная надежность ампулы при уровне доверительной вероятности 0,95 должна составлять не менее 0,999999.

ТМВД (рис. 2) представляет собой комплекс устройств, позволяющих сжижать требуемое по условиям эксперимента количество смеси ИВ в ампуле при температуре ~20 К с последующим ее нагревом до температуры 800 К. Это позволяет получить давление до 150 МПа при минимальных количествах трития во вспомогательных коммуникациях и обезопасить процесс заполнения мишени. Подача смеси ИВ с уровнем примесей $\leq 10^{-7}$ об. долей и заданного молекулярного состава в мишень и ее эвакуация обеспечивается КПГС [4]. Ампула А мишени объемом 16,5 $см^3$ выполнена в виде двухслойного сосуда. Наружный слой является вторым рубежом защиты от диффузионных утечек ИВ и одновременно является силовым корпусом ампулы, не подвергающемуся пагубному воздействию ИВ [13, 14].

На границе раздела слоев ампулы имеется полость Б, состоящая из набора продольных пазов и цилиндрических канавок. Наличие этой полости позволяет производить охлаждение до криогенных температур смесей ИВ, расположенных во внутреннем объеме ампулы, путем прокачки через эту полость сжиженного водорода. Сжижение водорода обеспечивает блок охлаждения БО за счет пропускания через его полости хладагента (жидкого гелия). Подача и прокачка хладагента через БО функционально обеспечивается системой охлаждения, аналогичной описанной в работе [22]. Также через эту полость путем вакуумирования внешней системой, входящей в состав КПГС, произво-

дится утилизация диффундирующих из внутренней полости ампулы ИВ в процессе проведения экспериментов при высоких давлениях и температурах. На границе раздела слоев сосуда нанесено покрытие из нитрида титана толщиной ≈ 5 мкм, позволяющее предотвратить диффузионную утечку ИВ за пределы второго рубежа защиты [5, 14].

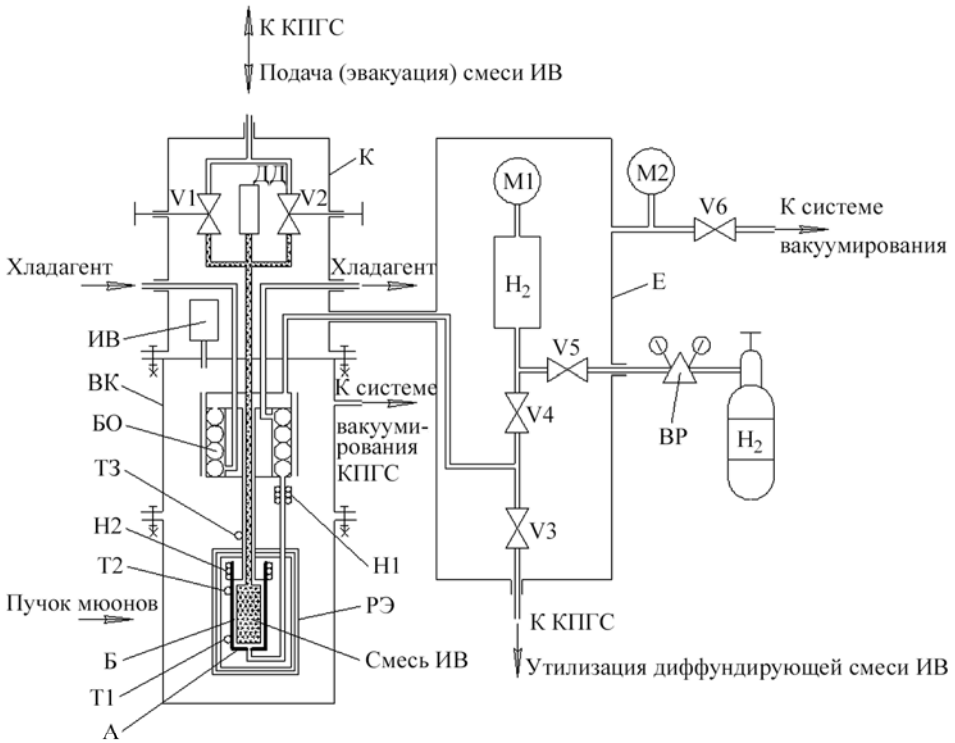


Рис. 2. Принципиальная схема ТМВД: А – ампула; БО – блок охлаждения; ВК – вакуумный кожух; К – колпак; Н1 и Н2 – нагреватели; Т1–Т3 – термопары; ДД (0–250 МПа) – тензометрический датчик давления; V1 и V2 – вентили высокого давления; V3–V6 – вентили; ИВ – измеритель вакуума; РЭ – радиационный экран; Е – емкость водородная; ВР – водородный редуктор; М1 и М2 – мановакуумметры

Ампула расположена в герметичном вакуумном кожухе ВК, что обеспечивает утилизацию ИВ посредством КПГС в случаях его проникновения во внутреннюю полость этого кожуха. Таким образом, на пути возможного проникновения ИВ из внутренней полости ампулы в атмосферу в ТМВД конструктивно организовано три рубежа защиты: внутренний корпус ампулы; наружный корпус ампулы; корпус вакуумного кожуха.

Для обоснования времени эксплуатации и подтверждения радиационной безопасности 1-й модификации ТМВД согласно методологии, описанной в работах [34, 35], были проведены разносторонние исследования ее составляющих компонентов, при этом основное внимание было уделено устройству ампулы мишени, поскольку она является самым критичным элементом с точки зрения обеспечения радиационной безопасности. Эти исследования подтвер-

дили, что конструкция ампулы мишени и примененное в ней техническое решение - сочетание непрерывно вакуумируемого барьера между стенками двухслойной ампулы с нанесением защитного покрытия из нитрида титана на наружную поверхность внутреннего корпуса [13, 14] позволяет обеспечивать радиационную безопасность мишени при длительной эксплуатации.

Последующий анализ конструкции ампулы этой модификации ТМВД, включающий в себя расчет на прочность, проведенный путем решения трехмерной задачи теории упругости методом конечных элементов, показал, что после некоторых конструктивных изменений рабочее давление в мишени может быть повышено до 150 МПа. Были проведены ресурсные испытания макетов ампулы мишени, подтвердившие ресурс работы ампулы 2-й модификации ТМВД в течение предполагаемого срока эксплуатации (200 ч).

С использованием описанной модификации ТМВД на мюонном канале фазотрона ЛЯП ОИЯИ была проведена серия экспериментов по исследованию параметров МКЯРС, в процессе которых мишень эксплуатировалась в течение ≈ 200 ч.

По результатам эксплуатации двух модификаций ТМВД получены их следующие технологические параметры: охлаждение ампулы мишени от комнатной температуры до 20 К занимает 2 ч и требует 10 л жидкого гелия; для очистки в КПГС и последующего сжижения 16,5 л рабочей смеси требуется 40 мин; нагрев ампулы мишени от 20 до 800 К происходит за 90 мин.

В обеих модификациях ТМВД по их конструктивному устройству не предусматривалось проведение исследований МКЯРС в области температур от 20 до 300 К. Для проведения исследований в этой области температур была создана НТМВД [19, 20].

Технические характеристики НТМВД аналогичны техническим характеристикам первой модификации ТМВД, за исключением температурного диапазона эксплуатации – (20–300) К вместо (300–800) К. Заложенные в ее конструкцию технические решения также мало чем отличаются от решений описанных выше. Исключением является то, что охлаждение мишени осуществлялось гелиевым криорефрижератором расположенном в донной части ампулы.

2.4.2 Криогенная тритиевая мишень

Для измерения параметров МКЯРС в жидком тритии с погрешностью менее 10 % и измерения *n*-*n* и α-*n* корреляций в реакции $t\mu t \rightarrow {}^{4}\mathrm{He} + n + n + \mu$ была создана КТМ [21]. КТМ представляет собой радиационно-безопасный замкнутый комплекс, который позволяет: хранить тритий в связанном состоянии в виде тритида урана, выделять его перед работой и поглощать после ее окончания, удалять ^{3}He от распада трития из реакционной зоны в процессе проведения исследований, сжижать тритий и поддерживать температурный режим ампулы и источника в процессе эксперимента.

КТМ (рис. 3) имеет следующие технические характеристики:

- диапазон рабочих температур – 6–330 К;
- рабочее давление в газовых коммуникациях (абсолютное) – до 0,1 МПа, максимальное – до 1 МПа;

• количество трития концентрацией 99,8 % в газообразном состоянии – 10 кКи, в связанном – 15 кКи;

• рабочий объем ампулы – 8,1 $см^3$;

• ресурс работы – 250 ч;

• прочностная надежность ампулы – не менее 0,999999, при уровне доверительной вероятности 0,95.

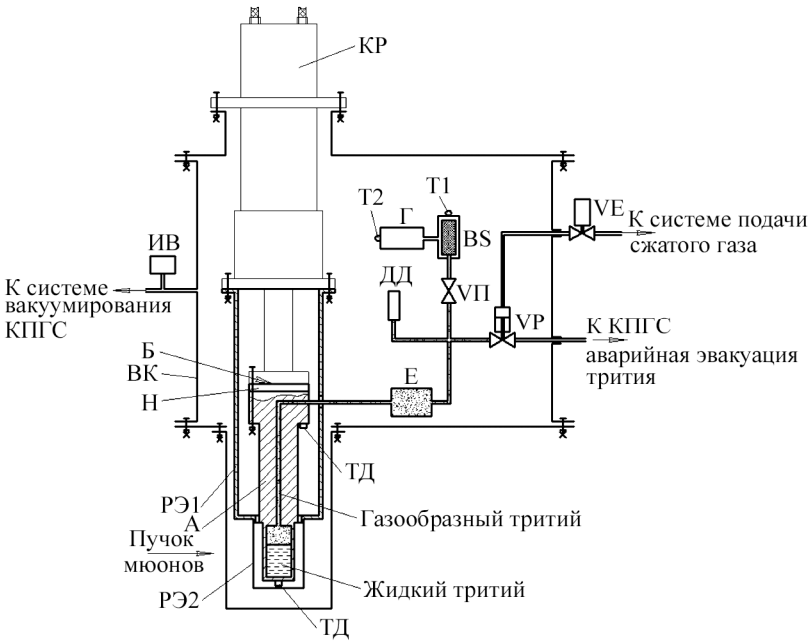


Рис. 3. Принципиальная схема КТМ: А – ампула; ВК – вакуумный кожух; КР – криоголовка рефрижератор (COOL POWER 4,2 GM); ИВ – измеритель вакуума (PKR261); РЭ1 и РЭ2 – радиационные экраны; ТД1 и ТД2 – термодиоды типа D200 19 101, фирмы LEYBOLD AG; Т1 и Т2 – термопары; Н – электронагреватель; Е – буферная емкость; BS – термодесорбционный металлогидридный источник на основе урана; Г – геттер на основе Ti; ДД – пьезометрический датчик давления (APR 266); VП – вентиль; VP – вентиль с пневмоприводом; VE – клапан электромагнитный (Burkert 6012)

КТМ представляет собой комплекс устройств, который обеспечивает проведение следующих операций:

• хранение трития в термодесорбционном металлогидридном источнике BS на основе ^{238}U;

• генерирование трития из источника BS перед началом и его сорбцию по окончанию работы;

• поддержание заданной эксплуатационной температуры ампулы мишени и термодесорбционного источника;

• срабатывание предохранительного пневматического клапана, соединяющего газовые коммуникации КТМ и КПГС при превышении давления в газовых коммуникациях КТМ более 1 МПа;

• контроль основных параметров КТМ в процессе работы и отображение их в графическом виде на мониторе управляющего компьютера в режиме реального времени.

По своему конструктивному исполнению КТМ принципиально отличается от предыдущих модификаций тритиевых мишеней для исследования процессов МКЯРС. В отличие от этих мишеней, подача рабочего газа в которые осуществлялась от внешнего источника, входящего в состав КПГС, данная мишень укомплектована металлогидридным источником трития на основе ^{238}U, который расположен внутри вакуумного кожуха ВК КТМ. Это позволило обеспечить чистоту используемого в эксперименте трития на уровне 99,8 % и, при ограничении максимального количества трития в свободном состоянии, увеличить его долю в ампуле мишени.

В конструкции металлогидридного источника BS предусмотрен геттер Г на основе титана для улавливания трития, диффундирующего в зазор двухслойного корпуса источника при его нагреве. Сорбционная емкость геттера обеспечивает радиационно-безопасную эксплуатацию источника при температуре 450 °С в течение ~7000 ч.

Все радиационно-опасные элементы КТМ – источник трития BS, ампула А, газовая арматура размещены в вакуумном кожухе ВК. При эксплуатации мишени внутренняя полость кожуха непрерывно вакуумируется вакуумной системой КПГС [4] до остаточного давления не выше $5 \cdot 10^{-2}$ Па (контроль по измерителю вакуума ИВ PKR261 с диапазоном измерений $5 \cdot 10^{-7} - 10^{5}$ Па).

Для охлаждения мишени используется криорефрижератор (COOL POWER 4,2 GM). Криоголовка КР криорефрижератора, герметично введена в вакуумный кожух ВК. Поскольку криорефрижератор работает с постоянной хладопроизводительностью, то регулировка и поддержание необходимой в ходе эксперимента температуры, осуществляется электронагревателем Н, установленным между захолаживающей поверхностью Б криоголовки и корпусом ампулы. Для улучшения теплопередачи корпус ампулы мишени А и корпус нагревателя Н изготовлены из безкислородной меди. Наружная поверхность корпусов покрыта никелем. В зоне прохождения мюонного пучка стенки ампулы выполнены с минимально возможной, по условиям обеспечения прочностных характеристик, толщиной 0,55 мм. С целью уменьшения тепловых потерь при охлаждении ампула заключена в радиационные экраны РЭ1 и РЭ2. Температура ампулы измеряется двумя термодиодами ТД1 и ТД2.

Давление трития в ампуле и коммуникациях мишени в процессе заполнения ампулы и проведения сеанса исследований параметров МКЯРС не превышает 0,1 МПа. При отеплении ампулы в момент перехода трития из жидкого состояния в газообразное, давление в коммуникациях резко возрастает, его величина определяется скоростью сорбции трития поглотителем источника. Для сглаживания пиков давления и повышения безопасности эксплуатации КТМ в состав ее газовых коммуникаций введена буферная емкость Е. Кроме этого, в конструкции КТМ предусмотрен автоматический сброс газа в КПГС при повышении давления в коммуникациях мишени выше 1 МПа. Для этого комму-

никации КТМ соединены с КПГС через вентиль с пневмоприводом VP, который открывается электромагнитным клапаном VE по сигналу от датчика ДД.

Контроль параметров КТМ и управление ее элементами осуществляется автоматизированной СКУ. СКУ позволяет: контролировать температуру ампулы мишени с помощью двух термодиодов ТД (рис. 3); контролировать температуру источника BS и входящего в его состав геттера Г с помощью термопар Т1 и Т2, соответственно; измерять давление трития пьезометрическим датчиком давления ДД и остаточное давление в полости ВК с помощью измерителей вакуума ИВ; регулировать температуру источника BS и ампулы мишени А; управлять пневматическим вентилем VP; отображать все измеряемые параметры в режиме реального времени; сохранять все измеряемые параметры для последующей обработки и анализа.

Температура трития во внутренней полости ампулы контролируется термодиодом ТД (тип D 200 19 707, фирма LEYBOLD AG), обеспечивающим измерение температуры в диапазоне от 2 К до 330 К (погрешность измерения ±1 К в диапазоне 2 – 100 К и 1 % выше 100 К). При регистрации температуры используется сплайн-описание паспортной температурной характеристики кремниевого термодиода. Применяемая аппаратура и программное обеспечение позволяют стабилизировать температуру ампулы с точностью ±0,05 К.

Функционирование мишени производится следующим образом. Сначала проводится вакуумирование внешними системами, входящими в состав КПГС, ее газовых коммуникаций, а также внутренней полости ее вакуумного кожуха до остаточного давления не более $5 \cdot 10^{-2}$ Па. После выполнения этой операции производится включение питания нагревателя источника BS и внутренняя полость ампулы А заполняется тритием до абсолютного давления 0,1 МПа. Температура источника стабилизируется с помощью СКУ таким образом, чтобы поддерживать равновесное давление трития над тритидом урана, равное 0,1 МПа (~ 420 °С). Затем включается криорефрижератор и начинается процесс охлаждения ампулы. Динамика процесса охлаждения контролируется по показаниям термодиодов ТД1 и ТД2, закрепленных на корпусе ампулы. При определении температуры трития во внутренней полости ампулы мишени принято допущение, что при установившемся статическом режиме температура трития с большой точностью равняется температуре корпуса ампулы. Кроме того, температура ампулы контролируется по давлению насыщенных паров трития в системе. При температуре выдержки 22,2 К образовавшийся в процессе распада трития ^{3}He удаляется в газовые коммуникации мишени не накапливаясь в жидком тритии.

После заправки ампулы жидким тритием производится экспозиция мишени мюонным пучком и осуществляется регистрация параметров эксперимента. По окончании эксперимента источник BS охлаждается до комнатной температуры и в него производится эвакуация трития из ампулы мишени.

С использованием КТМ на мюонном канале фазотрона ЛЯП ОИЯИ проведен сеанс продолжительностью 150 ч, во время которого была набрана достаточная статистика для определения параметров МКЯРС в реакции $t\mu t \rightarrow 4\text{He} + 2n + \mu$ при температуре 22,2 К с погрешностью менее 10 %.

2.5. Утилизация смеси

Утилизация отработанной смеси осуществляется, в основном, ее посадкой на урановые ловушки с емкостью по водороду 200 л каждая. При этом ловушки могут работать как гидридные насосы-геттеры «тупикового» типа или в «прокачном» режиме. В последнем случае отработанная смесь ИВ прокачивается через активированный уран одной либо обеих ловушек с помощью форвакуумного насоса. ИВ поглощаются ураном, однако различные примеси, содержащие следы трития, все же проходят через урановые ловушки. С целью их улавливания выхлоп форвакуумных насосов осуществляется на отвакуумированный ресивер емкостью 1 $м^3$. После заполнения ресивера до давления $\sim 40-50$ кПа с помощью установки газоочистки осуществляется очистка накопленного газа от следов трития. Принцип очистки основан на каталитическом окислении изотопов водорода палладиевым катализатором при температуре 500 °С до воды и улавливании этой воды с помощью цеолитового сорбента. Контроль за качеством очистки осуществляется с помощью ионизационной камеры. После снижение активности трития в очищаемом газе до допустимых норм очищенный газ выбрасывается в вентиляционную трубу. При этом процесс выброса контролируется установкой раннего предупреждения выбросов. В случае превышения допустимых норм газовая смесь с выбросных коммуникаций автоматически отправляется в установку газоочистки на дополнительную очистку.

2.6. Энергообеспечение и контроль параметров комплекса

Электропитание всех энергопотребляющих элементов комплекса и контроль за их состоянием (температура, давление, состояние вентилей и клапанов) осуществляется от электрического пульта. В его состав включена мнемосхема, отражающая состояние вентилей и клапанов. Пульт обеспечивает блокирование более 20 технологических операций, которые, в случае ошибочных действий оперативного персонала, могут привести к аварийным ситуациям. Например, в случае превышения давления либо температуры на металлогидридных источниках или ТМВД производится отключение электропитания их нагревательных элементов; при определенных состояниях вентилей блокируется возможность включения насосов, электронагревателей и т. п.

Контроль за параметрами комплекса и его управление осуществляется автоматизированной системой контроля и управления [36].

2.7. Вентиляционная система

Зал низкофоновой лаборатории ЛЯП ОИЯИ, в котором проводились работы с тритием, оборудован общеобменной приточной и вытяжной вентиляцией с десятикратным обменом воздуха в час. Каждая установка КПГС размещена в вытяжном шкафу. Шкафы подключены к специальной вытяжной вентиляции с независимым выбросом в трубу, высота которой на 2 м выше корпуса фазотрона. Скорость воздушного потока в открываемых проемах вытяжных шкафов составляет более 1,5 м/с.

2.8. Радиационная безопасность

Основное внимание при создании комплекса и в процессе его эксплуатации было уделено радиационной безопасности персонала и окружающей среды.

С точки зрения радиационной безопасности КПГС элементы, работающие при повышенных температурах и давлениях тритийсодержащей среды (генераторы, палладиевые фильтры) имеют два рубежа защиты и размещены в герметичном боксе, который является третьим рубежом защиты. В процессе нормальной работы бокс находится под разрежением, величина которого выбирается из расчета, что в случае выхода в бокс всего газа, имеющегося в установке, давление в нем, с учетом температурных колебаний, не превысит атмосферного. В боксе отсутствуют традиционные перчаточные проемы. Управление вентилями осуществляется дистанционно с помощью тяг, которые выведены на переднюю крышку бокса через уплотнительные манжеты.

В качестве радиационных приборов используются: радиометр газов РГБ-06 с блоками детектирования типа БДГБ-02П и блоками сигнализации БСП-19; дозиметр ДРГ2-04 для измерения объемной активности трития в технологическом оборудовании; радиометр газов поисковый РГБ3-04, предназначен для оперативного обнаружения места утечки радиоактивного газа из технологического оборудования. Кроме того, в процессе работ на комплексе имеется возможность проведения контроля внутреннего облучения персонала с помощью радиометра РЖС-05 с жидким сцинтиллятором.

Ремонтно-монтажные работы с оборудованием, контактировавшим с тритием на комплексе, проводятся в средствах индивидуальной защиты (пневмокостюмы, пневмокуртки) при постоянном дозиметрическом контроле проводимых операций.

К работам на комплексе допущен специально обученный персонал. Перед работой с тритием был проведен полный цикл технологических операций с нерадиоактивными изотопами водорода.

С применением комплекса ТРИТОН проведены всесторонние исследования параметров МКЯРС в смесях D/T и H/D/T [16, 37–41, 6], в тритии [42] и дейтерии [43], измерены *n*-*n* и α-*n* корреляций в реакции $t\mu t \rightarrow {}^4\mathrm{He} + n + n + \mu$ [44], вероятность радиационного канала в реакции $d + d \rightarrow {}^4\mathrm{He} + \gamma$ [45, 46].

Полученные экспериментальные результаты параметров МКЯРС были использованы при расчетах интенсивного источника 14 МэВных нейтронов на базе мюонного катализа [47], а в сочетании с методологией построения тритиевых систем, использованной в данной работе, позволили предложить принципиальное построение топливного цикла такого источника и рассчитать его параметры [48, 49].

3. Оборудование для изучения структуры и свойств нейтронно-избыточных ядер на границе нейтронной стабильности

Изучение экзотических ядерных систем, находящихся за пределами нуклонной стабильности, проводится в ряде крупных лабораторий США, Германии, Франции, Японии, ЦЕРН в Швейцарии. В России эти работы проводятся на установке АКУЛИНА [50] в Лаборатории ядерных реакций имени Г. Н. Флерова (ЛЯР) в ОИЯИ. Пучки радиоактивных ядер, получаемые на этой установке, имеют энергию 15–45 МэВ/нуклон, что позволяет детально изучать структуры основных и возбужденных состояний экзотических ядер на границе стабильности и за ее пределами. Полнота и надежность получаемых результатов гарантирована тем, что исследуемые ядерные состояния формируются в результате реакций передачи одного – двух нуклонов от хорошо изученных легких мишенных ядер бомбардирующим мишень радиоактивным ядрам ^{3}H, ^{6}He, ^{8}He. В ряду легких мишенных ядер (^{1}H, ^{2}H, ^{3}H, ^{3}He) особенно важна тритиевая мишень, позволяющая получать новые экзотические ядерные структуры, образующиеся в результате передачи двух нейтронов ядрам ^{3}H, ^{6}He, ^{8}He. Пучки ^{6}He, ^{8}He, а также пучки более тяжелых радиоактивных ядер получают на установке АКУЛИНА в реакциях фрагментации ядер стабильных пучков, ускоренных на циклотроне У-400М.

Для проведения этих исследований коллаборацией РФЯЦ-ВНИИЭФ и ЛЯР ОИЯИ в 1999–2002 гг. были созданы система подачи ИВ в ионный источник циклотрона У-400М, обеспечившая получение в ЛЯР ОИЯИ пучка ядер трития и серия уникальных тритиевых мишеней.

3.1. Система подачи изотопов водорода в ионный источник циклотрона У-400М

Доставка на мишень первичного пучка тритонов, ускоренных на циклотроне У-400М, осуществлялась с помощью сепаратора АКУЛИНА [50]. Требовалось обеспечить ток пучка ионов трития на мишени ~10 нА $\left(6\cdot10^{10}\ \text{с}^{-1}\right)$ при минимально возможном расходе трития и обеспечении чистоты окружающей среды и камеры циклотрона при долговременном режиме работы всей системы.

Для решения этой задачи в РФЯЦ-ВНИИЭФ была создана система подачи в высокочастотный ионный источник (ИИ) циклотрона У-400М ЛЯР ОИЯИ изотопных молекул водорода при заданном соотношении их потоков и концентраций с последующей утилизацией смеси ИВ после завершения работ [7, 51].

Для обеспечения радиационной безопасности количество трития, находящегося в газообразном состоянии, было ограничено величиной минимально значимой активности по НРБ-99 – 10^{9} Бк или ~ 0,01 см^{3} при нормальных условиях. Это связано с тем, что в зале циклотрона ЛЯР ОИЯИ существуют ограничения по количеству используемого трития: из-за отсутствия свободного места на циклотроне было невозможно размещение специальной инфраструктуры для работы с тритием, а радиационные условия, возникающие при рабо-

те циклотрона, исключали применение ионизационных камер для контроля возможных утечек трития. Для устойчивой работы циклотрона в рабочем режиме требовались потоки ИВ $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ $см^3/ч$. Вместе с тем, при настройке ионного источника потоки ИВ должны были составлять до нескольких $см^3/ч$. С целью обеспечения радиационной безопасности настройка источника осуществлялась с применением нерадиоактивных изотопов водорода – протия и дейтерия. Принципиальная схема системы подачи (СП) ИВ в ИИ представлена на рис. 4.

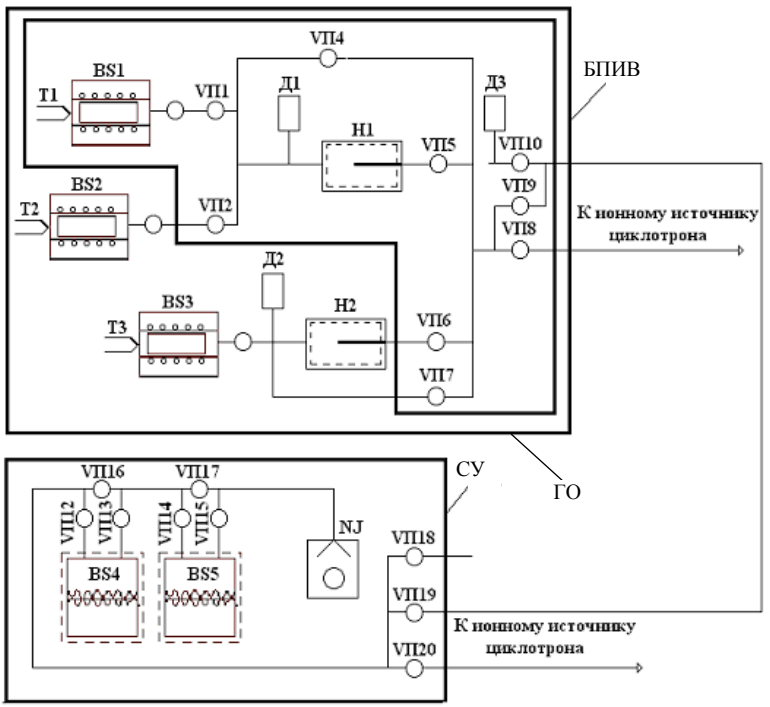


Рис. 4. Принципиальная схема системы подачи ИВ: БП ИВ – блок подачи ИВ; СУ - система утилизации; BS1-BS3 - источники ИВ; BS4, BS5 – поглотители ИВ; H1, H2 - натекатели; Д1 – измеритель вакуума (PRK261); Д2 - датчик давления (TRK261); Д3 – датчик давления (CMR261); NJ – насос форвакуумный (BOC EDWARDS GVSP30); ВП – вентили сильфонные вакуумные; Т1-Т3 – термопары; ГО – герметичный объем

Блок подачи (БП) ИВ. БП ИВ обеспечивает подачу изотопных молекул водорода заданного состава в ИИ циклотрона У-400М и тонкую регулировку потоков этих молекул. Система утилизации трития (СУ) предназначена для проведения технологических операций с газовыми коммуникациями БП ИВ и очистки криогенных насосов ИИ циклотрона У-400М. Автоматизированная СКУ, обеспечивает контроль состояния элементов комплекса, автоматическое поддержание рабочих параметров, графическое и цифровое отображение контролируемых процессов, ведение протокола эксперимента и дистанционное (с пульта циклотрона) управление элементами системы.

БП ИВ включает в свой состав три термодесорбционных источника – BS1, BS2 и BS3. ИВ в источниках хранятся в химически связанном состоянии на ^{238}U. Конструктивно все источники выполнены в виде цилиндрических ампул с наружным электрическим нагревателем, содержат по 3 г ^{238}U и могут генерировать до 380 см^3 газа.

Дейтериевый источник BS3 используется при настройке ИИ циклотрона и в рабочем режиме, протий-дейтериевый источник BS2 используется при настройке тракта циклотрона и сепаратора АКУЛИНА, а тритиевый источник BS1 используется в рабочем режиме при ускорении ионов трития. Источники BS2 и BS3 размещены вне герметичного объема (ГО) БП ИВ (рис. 4), а источник BS1 – в герметичном объеме системы подачи.

Отличительной особенностью тритиевого источника BS1 является то, что его корпус выполнен в радиационно безопасном исполнении [13, 14]. Вакуумирование водородного барьера осуществляется с помощью автономного титанового гетера [8, 9]. Конструкция источника BS1 и герметичного объема ГО обеспечивают три рубежа защиты, что позволяет классифицировать источник BS1, как закрытый источник ионизирующего излучения.

Система утилизации. В системе утилизации газа применены поглотители ИВ двух типов – на основе Ti и на основе интерметаллического соединения $Zr(V_{0,8}Cr_{0,2})_2$. Поглотители на основе Ti характеризуются высокой удельной емкостью по водороду и низкими равновесными давлениями водорода над гидридом. Они эффективны в случае утилизации чистых изотопов водорода. Однако наличие таких примесей в газе, как O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4 и др. снижают сорбционную емкость титана и скорость поглощения им водорода. Поэтому в системе утилизации перед титановыми поглотителями установлены поглотители с интерметаллидом $Zr(V_{0,8}Cr_{0,2})_2$, который обладает меньшей сорбционной емкостью, но менее чувствителен к примесям.

Разработанный БП ИВ при настройке ионного источника обеспечивает потоки протия и дейтерия до нескольких см^3/час; в рабочем режиме потоки дейтерия и трития регулируются в пределах $5\cdot10^{-3}\div5$ см^3/ч.

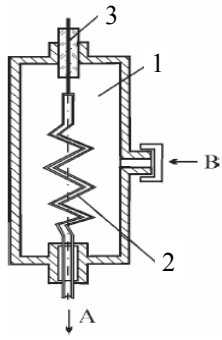


Рис. 5. Схема натекателя:
1 – корпус натекателя;
2 – никелевый капилляр;
3 – электроввод

Основными элементами БП ИВ, осуществляющими тонкую регулировку потоков газа при их подаче в ИИ циклотрона, являются натекатели оригинальной конструкции Н1 и Н2. Натекатель (рис. 5) конструктивно представляет собой металлическую ампулу с размещенным в ее внутренней полости диффузионным элементом в виде витого никелевого капилляра (Ø 0,45×0,1 мм). Натекатель работает в режиме диффузионного перетекания ИВ из буферного объема (1), заполненного ИВ от металлогидридного источника (В), через стенки капилляра (2) в канал (А), непосредственно связанный с ИИ.

Отсутствие гидридного охрупчивания никеля в довольно широком диапазоне температур позволяет получить широкий диапазон регулировки потоков, а относительно низкая, по сравнению с палладиевыми сплавами, удельная водородопроницаемость позволяет получить возможность тонкой регулировки потоков ИВ. Разогрев капилляра осуществляется путем прямого пропускания через него постоянного электрического тока, для чего в конструкции натекателя выполнена соответствующая электроизоляция одного из концов капилляра от корпуса. Низкая водородопроницаемость никеля при комнатных температурах позволяет использовать натекатель, заполненный ИВ, в дежурном режиме. При этом перевод в рабочий режим связан только с разогревом капилляра до рабочих температур, и время этого перевода составляет всего несколько минут. Особенностью натекателя является то, что поток ИВ на выходе из него практически не зависит от давления ИВ, а является функцией величины электрического тока, пропускаемой через капилляр.

Впоследствии конструкция натекателя была модернизирована: предложено малогабаритное устройство напуска, объединяющее в одном корпусе металлогидридный источник ИВ и диффузионный натекатель [52].

Система контроля и управления. Структура СКУ и технические решения, использованные при ее разработке, определялись особенностями функционирования, размещения и эксплуатации БП ИВ и СУ на циклотроне У-400М. БП ИВ был установлен непосредственно над ускорителем на изолированной платформе, находящейся под потенциалом 15 кВ. Электронная аппаратура СКУ БП ИВ размещалась в изолированной стойке, находящейся под тем же потенциалом. Для гальванической развязки подсистемы по каналу обмена данными использовалась оптоволоконная линия связи. Энергетическое питание осуществлялось через трансформатор с изоляцией на 30 кВ. Подробнее характеристики и особенности работы СКУ приведены в работе [53].

Система подачи ИВ надежно работала на циклотроне У-400М в серии физических экспериментов. Интенсивность пучка тритонов с энергией 60 МэВ на мишени достигала 10^8 $с^{-1}$. При длительном (несколько месяцев) ускорении пучка DT^+ расход трития составлял менее 10^8 Бк/ч (1 Бк = $2{,}7 \cdot 10^{-11}$ Ки).

3.2. Комплекс газового обеспечения

Для подачи трития в мишень и его последующей утилизации в РФЯЦ-ВНИИЭФ был разработан и создан комплекс газового обеспечения [8, 9]. Данный комплекс был введен в эксплуатацию на пучке радиоактивных ядер сепаратора АКУЛИНА, работающем на линии первого пучка циклотрона У-400М ЛЯР ОИЯИ. С применением этого комплекса, начиная с декабря 2000 г., проводятся систематические исследования экзотических нейтронно-избыточных ядерных систем.

Конструктивно комплекс состоит их четырех функционально взаимосвязанных между собой систем (рис. 6):

- мишенного блока (МБ), расположенного во внутренней полости реакционной камеры (РК) сепаратора АКУЛИНА и обеспечивающего радиацион-

но-безопасное хранение трития в процессе эксперимента в жидком или газообразном состоянии при заданной температуре;

- системы наполнения (СН), обеспечивающей подачу в мишень ИВ (трития, дейтерия) или гелия и позволяющей многократно использовать один и тот же изотоп при смене газа в мишени;
- системы утилизации трития и контроля радиационной обстановки (СУ);
- автоматизированной СКУ, обеспечивающей контроль состояния элементов комплекса, автоматическое поддержание рабочих параметров, ведение протокола эксперимента, графическое и цифровое отображение контролируемых процессов.

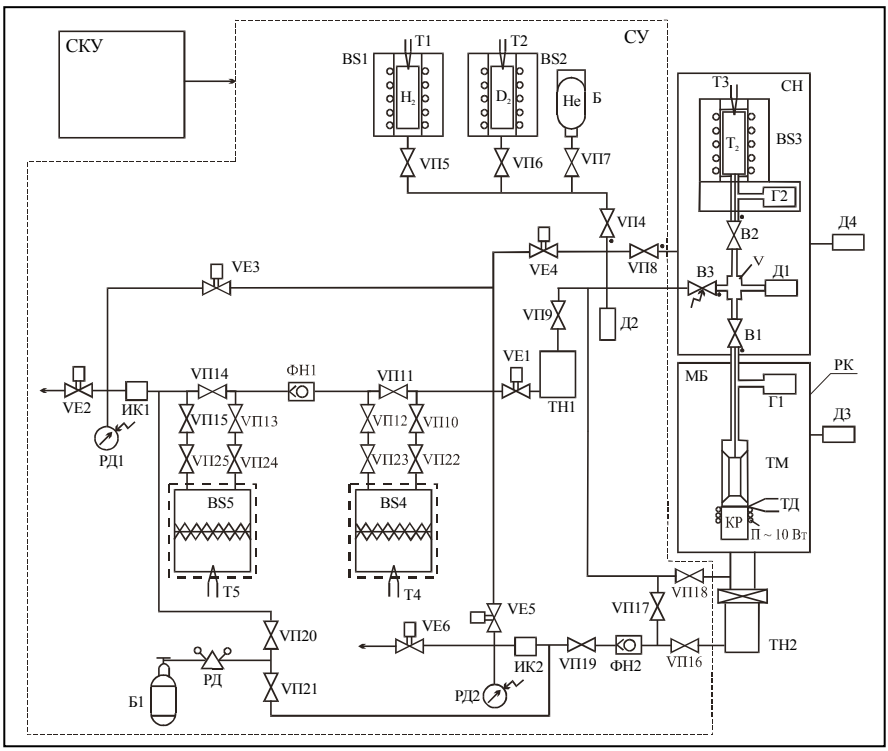


Рис. 6. Принципиальная схема комплекса газового обеспечения: СКУ – система контроля управления; СН – система наполнения; СУ – система утилизации и контроля радиационной обстановки; МБ – мишенный блок; РК – реакционная камера; BS1(2) – источник протия (дейтерия); BS3 – источник трития; BS4(5) – поглотитель ИВ; ББ(1) – баллон с гелием; Д1(4) – измеритель вакуума (PRK261); Д2 – датчик давления (TRK261); Д3 – датчик давления (CMR261); ИК1 (2) – ионизационная камера; РД1 (2) – электроконтактный мановакуумметр (ДА2005); ФН1 (2) – насос форвакуумный (BOC EDWARDS GVSP30); ТН1 (2) – насос турбомолекулярный (STP 300M); В1-3, ВП22-(25) – вентили сильфонные вакуумные; VE1-6 – вентили электромагнитные; V – мерная емкость; Т1 – Т5 – термопара; Г1 (2) – геттер; ТД – термодиод; КР – криорефрижератор COOL POWER 2/10

Основным элементом комплекса является тритиевая мишень (ТМ), которая представляет собой сосуд с тонкостенными окнами и двумя рубежами защиты. Заполнение мишени тритием осуществляется в РК, являющейся третьим рубежом защиты на пути несанкционированного проникновения трития в окружающую среду.

В собранном виде ТМ и источник трития BS3 представляют собой отдельную герметичную систему, которая позволяет удерживать тритий в жидком или газообразном виде в процессе проведения эксперимента, либо переводить его в химически связанное состояние для длительного хранения в источнике.

Источники BS1 и BS2 размещены в вытяжном шкафу СУ (рис. 6), а источник BS3 – в выносном герметичном корпусе СН, размещенным непосредственно на корпусе РК. Такая компоновка вызвана необходимостью сокращения длины газовых коммуникаций между мишенью и СН. Трубопроводы, соединяющие СН с СУ и РК, имеют два рубежа защиты и выполнены по принципу «труба в трубе». При этом внутренний объем наружных труб соединен с вакуумными коммуникациями СУ и РК.

Утилизация ИВ осуществляется путем обратной «посадки» изотопа на соответствующий источник и последующей прокачки через поглотители BS4 и BS5 на основе интерметаллида и титана, соответственно, которые по конструкции аналогичны используемым в системе подачи ИВ в ИИ циклотрона У-400М.

Система радиационного контроля является составной частью СКУ комплекса и обеспечивает измерение объемной активности трития в технологических объемах установки и воздушной среде рабочих помещений. Для измерения объемной активности используются радиометры трития 4-х канальные типа РГБ-06-4А и РТА-4, разработанные в РФЯЦ-ВНИИЭФ.

3.3. Тритиевые мишени для исследований нейтронно-избыточных ядерных систем

Схематично тритиевая мишень изображена на рис. 7.

Она представляет собой цилиндрическую полость Е, образуемую поверхностью А корпуса К и двумя мембранами М1. Подача исследуемого газа в эту полость осуществляется по трубке Т1 из СН. С целью обеспечения радиационной безопасности в устройстве мишени предусмотрен дополнительный рубеж защиты от возможного проникновения трития во внутреннюю полость РК. Он состоит из двух полостей Б, образуемых корпусом К и мембранами М2, внутренней полости трубки Т2, герметично закрепленной к указанному корпусу и трубке Т1, а также внутренней полости В обечайки Д, служащей для размещения геттера Г. Внутренние объемы полостей Б и трубки Т2 соединены между собой магистралями из трубок Т3. Полость В с внутренней полостью трубки Т2 соединена трубкой Т4. В случае нарушения герметичности мембран М1 или трубки Т1 тритий из полости Е поступит в объем второго рубежа и будет полностью поглощен геттером Г. В качестве материала геттера используется порошкообразный титан, подготовленный по специальной технологии. Равновесное давление трития над активированным титаном при комнатных температурах составляет не более 10^{-6} Па. Данное техническое решение позволяет предотвратить попадание трития в окружающую среду при лю-

бых нарушениях герметичности в первом рубеже защиты мишени. Количество титана в геттере выбрано из условия возможности обеспечения полного поглощения газа, находящегося в коммуникациях мишени, СН и в источнике BS3 (рис. 6). Мишень имеет два варианта исполнения. В первом исследуемый изотоп водорода в полости Е (рис. 7) находится в жидкой фазе, во втором – в газовой. Конструкция мишеней одинакова. Различие заключается лишь в расстоянии Ж между мембранами М1 (для «жидкого» варианта – 0,4 мм; для «газового» – 4 мм). Все корпусные элементы мишени, за исключением мембран, выполнены из стали 12Х18Н10Т. Мембраны изготовлены из фольги AISI 316 («Goodfellow», Великобритания) толщиной 12,5 мкм.

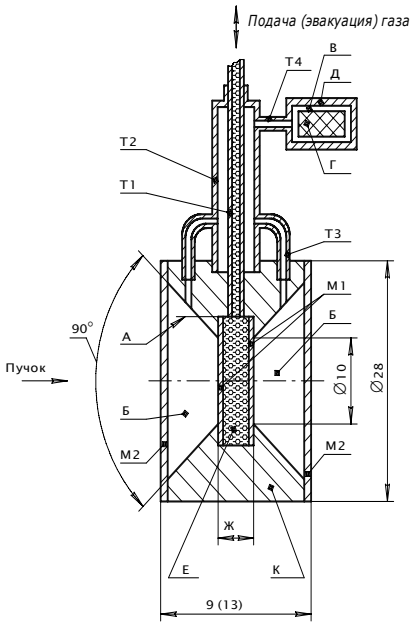


Рис. 7. Схематическое изображение мишени: К – корпус; М1 М2 – мембраны; Т1 – Т4 – трубки; Е, Б, В – полости; Д – обечайка; Г – геттер

Согласно прочностным расчетам давление разрушения мембран М1 в случае подачи на них давления со стороны полости Е составляет ~ 2 МПа. Испытания на несущую способность, проведенные на двух макетах мишеней в нормальных температурных условиях, показали, что давление разрушения соответствует расчетному значению и составляет 2 и 2,2 МПа. В реальных же условиях эксплуатации давление газа в полости Е должно быть не более 0,1 МПа.

Охлаждение мишени до рабочих температур (21 – 23 К для «жидкой», либо 25 – 30 К для «газовой») осуществляется криорефрижератором, герметично установленный на корпусе РК. Процесс охлаждения (сжижения) газа в мишени происходит в следующей последовательности. Внутренняя полость РК вакуумируется до давления $10^{-3} - 10^{-4}$ Па. Далее СН, предварительно заполненная рабочим газом, через газовую магистраль ГМ соединяется с внутренним объемом мишени. Затем включается криорефрижератор и начинается процесс охлаждения. Динамика процесса охлаждения контролируется по показаниям термодиода ТД. Процесс охлаждения газа в мишени до жидкой фазы ($T \sim 21$ К) занимает 70 мин. После достижения требуемой температуры газа в мишени системы охлаждения переводится в режим термостабилизации, обеспечиваемый регулированием электрических параметров нагревателя. Указанная система обеспечивает поддержание достигнутой эксплуатационной температуры с погрешностью не более ±0,1 К в течение всего эксперимента.

После завершения сеанса мишень отепляется и газ удаляется в СН. Время отепления мишени ~ 20 мин.

В цикле экспериментов, проведенных на этом комплексе оборудования, были впервые изучены спектры состояний ультра нейтронно-избыточных ядер водорода и гелия с массовыми числами 4–5 [54–62] и 8–10 [63, 64], соответственно, и определены свойства этих ядер, имеющие большое значение для развития теории малонуклонных ядерных систем. Были впервые надежно установлены свойства основных и возбужденных состояний ряда ядер, таких как ^{4}H ^{5}H, ^{9}He, ^{10}He, находящихся за пределами нейтронной стабильности, и были получены новые существенные данные, определяющие структуру возбужденных состояний ядра ^{8}He, имеющего в структуре, по современным представлениям, ^{4}He кор и гало, образованное четырьмя нейтронами.

Основной резонанс ^{4}H был изучен [65] в реакциях передачи ^{2}H(t, p)^{4}H и ^{3}H(t, d)^{4}H с использованием криогенных жидких мишеней из дейтерия и трития и пучка ядер трития с энергией 58 МэВ. В результате анализа полученных данных были установлены значения главных параметров основного состояния ядра ^{4}H: энергия максимума резонанса $E_{\text{рез}}$ = 3,05±0,19 МэВ, наблюдаемая ширина резонанса $\Gamma_{\text{набл}}$ = 4,18±1,02 МэВ. Определен полюс S-матрицы, соответствующий физическим значениям энергии и ширины E_0 = 1,99±0,37 МэВ, Γ_0 = 2,85±0,3 МэВ.

Ядерная система ^{5}H была исследована [66] с использованием реакции передачи ^{3}H(t,p)^{5}H при энергии бомбардирующих ядер трития, равной 57,7 МэВ. Исследованием угловых и энергетических корреляций продуктов распада системы ^{5}H установлено, что широкая структура, обнаруженная при энергии более 2,5 МэВ в спектре недостающей массы ^{5}H, представляет смесь $3/2^{+}$ и $5/2^{+}$ состояний ^{5}H. Анализом картин интерференции, полученных в измеренных угловых корреляциях, было определено основное состояние ^{5}H, имеющее спин-четность $J^{\pi} = 1/2^{+}$ энергию $E_{g.s.} \approx 1{,}8$ МэВ и ширину $\Gamma \approx 1{,}3$ МэВ.

Получены спектры нижних состояний ядер ^{8}He и ^{10}He, заселенных в реакциях передачи ^{6}He(t, ^{8}He)p и ^{8}He(t, ^{10}He)p, изученных под малыми углами в системе центра масс при энергии пучков ядер ^{6}He и ^{8}He ~ 25 МэВ/нуклон [676]. Основное 0^{+} состояние ^{8}He и его возбужденные состояния 2^{+}, при энергии возбуждения E^{*} = 3,6–3,9 МэВ, и (1^{+}) E^{*} = 5,3–5,5 МэВ, были получены с поперечными сечениями 200, 100–250, и 90–125 мкб/ср, соответственно. Обнаруженная около-пороговая аномалия спектра ^{8}He была объяснена заселением 1^{-} состояния, т. е. мягкой дипольной модой возбуждения, присущей ядру ^{8}He, имеющего 4-х нейтронное гало. Нижняя по энергии группа событий обнаружена в спектре ^{10}He около 3 МэВ над порогом распада ^{10}He на ^{8}He + 2n. Поперечное сечение реакции ^{8}He(t, ^{10}He)p, заселяющей этот резонанс ^{10}He, равняется около 140 мкб/ср. Этот результат является подтверждением того, что обнаруженный резонанс является основным состоянием ядра ^{10}He со спином-четностью $J^{\pi} = 1/2^{-}$. Получение основного состояния ^{10}He с указанным сечением, измеренным для реакции ^{8}He(t, ^{10}He)p позволило авторам прийти

к заключению о том, что отсутствие в измеренном спектре ^{10}He событий с энергией менее 2,5 МэВ доказывает факт отсутствия s-волнового состояния валентных нейтронов в структуре ядра ^{10}He.

4. Установка ПРОМЕТЕЙ для исследований проницаемости и «сверхпроницаемости» металлов изотопами водорода

4.1. Актуальность задачи и требования к установке

Ведущие российские научные центры в области исследований проницаемости водорода через металлы (СПбГУ, МГУ, СПбГУТ, МИФИ и др.) не имеют возможности проводить работы с тритием. В тоже время, ими разработаны новые методики и направления исследований. В СПбГУ разработан метод концентрационных импульсов [68], позволяющий измерять параметры элементарных процессов проницаемости: адсорбционно-десорбционных, диффузии, захвата водорода дефектами и т. п. В СПбГУТ широко исследуется явление «сверхпрницаемости» водорода через металлы V группы, которое заключается в том, что мембраны этих металлов макроскопической толщины могут быть практически такими же «прозрачными» для надтепловых (≥ 1 эВ) водородных частиц, как и отверстия той же площади. Практически весь поток газа, внедряющийся в решетку металла или даже только прилипающий к ее поверхности, проникает сквозь мембрану независимо от ее температуры и толщины [69]. Явление «сверхпроницаемости» интенсивно изучается в различных научных центрах применительно к управлению потоками топливной смеси в термоядерных реакторах, для отделения топлива от продукта термоядерной реакции и организации рециклинга, а также для создания диффузионных мембранных насосов. Практическое использование «сверхпроницаемых» мембран могло бы значительно уменьшить количество трития в топливном цикле, увеличить ресурс крионасосов и привести к выигрышу в отношении безопасности и стоимости термоядерных реакторов.

Основной задачей разработки установки ПРОМЕТЕЙ являлось создание универсальной испытательной базы для исследования явлений проницаемости и «сверхпроницаемости» через металлы всех трех изотопов водорода с использованием самых современных методик. При этом ставилась задача использования единой для решения различных задач технологической базы: откачного и измерительного оборудования, систем подготовки и утилизации газа.

Особое внимание было уделено вопросам обеспечения радиационной безопасности проводимых исследований. Тритий в составе установки хранится в связанном состоянии в виде тритида урана. Установка оснащена двухступенчатой системой утилизации трития на специальные интерметаллидные поглотители.

4.2. Состав установки

Внешний вид установки ПРОМЕТЕЙ [10, 11] приведен на рис. 8.

Функционально установка может быть условно разделена на две части: первая для проведения исследований проницаемости ИВ (ячейка 1), вторая

для исследований явления «сверхпроницаемости» ИВ (ячейка 2). Впоследствии функциональные возможности установки были расширены для проведения технологических операций по детритизации образцов КМ, насыщенных ^{3}He методом «тритиевого трюка» [12]. Установка ПРОМЕТЕЙ имеет высокий уровень автоматизации, ее СКУ обеспечивает выполнение всех видов работ – подготовку газовых смесей, регистрацию и архивирование технологических и физических параметров, масс-спектрометрические измерения, радиометрический контроль по тритию, автоматическую блокировку устройств и аварийное оповещение персонала при возникновении радиационной опасности [70].



Рис. 8. Внешний вид установки ПРОМЕТЕЙ

4.3. Исследование водородопроницаемости

Для исследований проницаемости и диффузии ИВ в металлах и КМ служит ячейка 1. Эксперименты проводятся на образцах плоских мембран толщиной 0,1 – 1 мм в диапазоне температур 300 – 750 °С и давлений до $5\cdot10^2$ Па для трития и 10^5 Па для протия и дейтерия. С помощью атомизатора создаются импульсы концентрации атомов водорода на входной стороне образца. Парциальное давление продиффундировавшего через образец газа на выходной стороне регистрируется квадрупольным масс-спектрометром QMS200 и датчиком с диапазоном измерений от 10^{-6} – 1 Па.

Ячейка 1 (рис. 9) включает исследуемую плоскую мембрану (3), которая делит ячейку на входной (1) и выходной (2) объемы, нагреватель (4), обеспечивающий разогрев мембраны до 1000 К, атомизатор (5), измеритель давления (8) и температуры (6). Во входной объем подается рабочее давление ИВ, выходной объем непрерывно вакуумируется насосом и по изменению скорости от-

качки диффундирующего сквозь мембрану водорода определяются параметры водородопроницаемости материала мембраны.

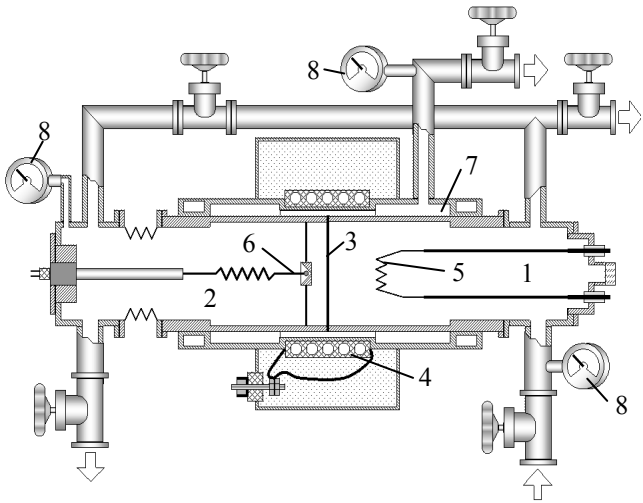


Рис. 9. Ячейка для изучения проницаемости через КМ: 1 – входной объем; 2 – выходной объем; 3 – плоская мембрана; 4 – нагреватель мембраны; 5 – атомизатор; 6 – термопара; 7 – полость для сбора диффундирующего газа; 8 – датчик явления

Корпус ячейки выполнен двухслойным. ИВ, диффундирующие через внутренний корпус ячейки вакуумируются через систему поглотителей секции утилизации.

На установке выполнены исследования проницаемости трех изотопов водорода через никель (модельный материал) и сталь 12Х18Н10Т [71, 72].

4.4. Исследование «сверхпроницаемости»

Ячейка 2 для исследования «сверхпроницаемости» (рис. 10) включает в себя исследуемую цилиндрическую мембрану (∅100 мм, высота 180 мм, толщина 0,1 мм), атомизатор, систему рециркуляции, измерители давления и температуры. Цилиндрическая мембрана (3) ячейки 2, расположенная вертикально, делит ячейку на входную (1) и выходную (2) стороны. Внутри мембраны размещены атомизаторы, представляющие из себя 3 группы танталовых пластин, расположенных вдоль мембраны. Каждая группа пластин разогревается в стационарном рабочем режиме до температуры ~1800 К, в технологических целях требуется разогрев атомизатора до 2300 К. Температура мембраны измеряется с помощью пирометрических датчиков (7), установленных в специальные окна.

Через входную сторону (1) ячейки непрерывно прокачиваются ИВ, выходная сторона ячейки (внешняя сторона цилиндра) непрерывно вакуумируется насосом, а проникающий через мембрану газ анализируется с помощью

масс–спектрометра QMS200. Рабочее давление в ячейке может составлять от $2\cdot10^{-7}$ Па до 10 Па.

На установке проведен цикл работ по исследованию явления «сверхпроницаемости» ИВ через мембраны из ниобия и ванадия. Измерены параметры «сверхпроницаемости» трех изотопов водорода. При этом параметры для трития получены впервые в мире. Определена скорость мембранной откачки, проведена демонстрация отделения смеси изотопов водорода от ^{3}He, компрессии и рециркуляции трития с использованием «сверхпроницаемой» мембраны [73–76].

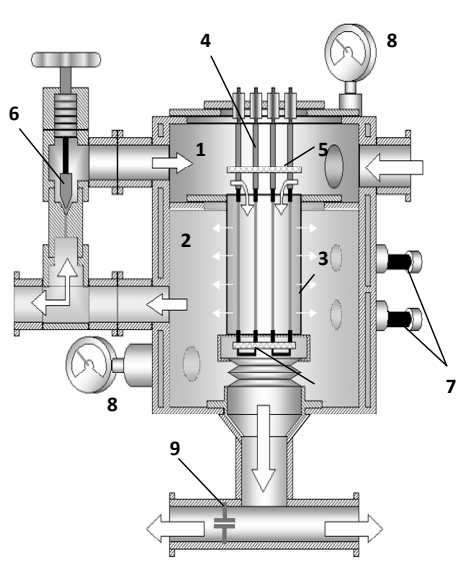


Рис. 10. Ячейка 2 для исследования «сверхпроницаемости» ИВ: 1 – входной объем; 2 – выходной объем; 3 – цилиндрическая мембрана; 4 – атомизатор; 5 – кварцевые диски; 6 – натекатель; 7 – пирометр; 8 – датчик давления; 9 – диафрагма

4.5. Детритизация образцов конструкционных материалов

Перед исследованиями физико-механических характеристик образцов КМ, насыщенных ^{3}He методом «тритиевого трюка», они должны быть детритизированы до радиационно-безопасного уровня, установленного Нормами радиационной безопасности НРБ99/2009.

Для проведения детритизации тритированных образцов было разработано и создано оборудование, включенное в состав установки ПРОМЕТЕЙ, позволяющее применять два различных метода детритизации [77, 78] (метод высоковакуумной термодесорбции и метод изотопного замещения) которые обеспечивают извлечение трития из образцов до радиационно-безопасного уровня.

При высоковакуумной термодесорбции тритированные образцы выдерживаются при повышенных температурах и предельно низком остаточном давлении в специально разработанной ячейке, встроенной в высоковакуумную линию установки ПРОМЕТЕЙ. Выделяющийся из образцов газ постоянно откачивается с помощью магниторазрядных насосов. Текущий контроль содержания трития в образцах осуществлялся путем постоянного измерения остаточного давления газа в ячейке и периодического измерения относительного содержания T_2 (шестой массы) с использованием масс-спектрометра QMS200. Критерием достижения радиационно-безопасного содержания трития в образцах являлась величина остаточного давления в ячейке не более $\sim10^{-5}$ Па и относительное содержание трития в выделяющемся газе не более $\sim 0{,}5$

при температуре 970 К. Окончательный вывод о завершении данного этапа детритизации образцов осуществляется по результатам прямых измерений содержания трития в КМ. Если содержание трития в образце составляет меньше 10^9 Бк (минимально значащая активность для трития в соответствии с НРБ-99/2009), то образцы используются для запланированных исследований. При превышении содержания трития заданной величины (10^9 Бк) для удаления остаточного трития из образцов применяется метод изотопного замещения.

Метод изотопного замещения основан на замещении трития, растворенного в материале образцов, водородом при выдержках образцов в нагретом состоянии под избыточным давлением водорода в течение определенного времени с последующим вакуумированием образцов. Для реализации этого метода была создана специальная секция установки ПРОМЕТЕЙ. Детритизируемые образцы помещаются в контейнер, который при комнатной температуре вакуумируется до остаточного давления ~ 1 Па, затем заполняется водородом до давления ~ 5 МПа и нагревается до заданной температуры (как правило, 400–500 °С). После длительной выдержки при этой температуре (максимальное время выдержки составляло ~ 24 ч) газ из контейнера сбрасывается в предварительно отвакуумированную ионизационную камеру объемом 20 л для измерения количества десорбированного трития, а контейнер с образцами вакуумируется. Затем цикл повторяется. Детритизация образцов методом изотопного замещения продолжается до тех пор, пока объемная концентрация трития в газовой смеси не снижается до фоновых показаний ионизационной камеры. После детритизации измеряется удельное содержание трития в КМ.

5. Комплекс ПАТРИЦИЯ

5.1. Назначение и состав комплекса

Комплекс ПАТРИЦИЯ был разработан и изготовлен для проведения работ, в которых требуется создание давления трития или содержащих тритий смесей до 300 МПа.

Комплекс позволяет проводить длительные (до сотен часов) непрерывные выдержки исследуемых образцов в условиях воздействия высокого давления трития, что позволяет использовать его в работах по изучению равновесных давлений трития над тритидами металлов, насыщению тритием КМ, заполнению *D*/*T* смесями различного рода мишеней. Необходимость создания комплекса была вызвана, в первую очередь, отсутствием сведений о взаимодействии гидридообразующих и КМ с тритием высокого давления.

Комплекс используется для:

– исследования взаимодействия образцов КМ и гидридообразующих материалов с тритием при давлении до 300 МПа;

– насыщения образцов КМ радиогенным ^{3}Не методом «тритиевого трюка» с целью исследования тритиевой прочности КМ;

– насыщения дейтерий тритиевой смесью микромишеней, используемых в исследованиях по управляемому лазерному термоядерному синтезу (УЛТС).

Основными элементами установки являются 2 термодесорбционных металлогидридных генератора на основе гидрида ванадия [79], служащих, соответственно, источниками T_2 и D_2, и контейнер для исследуемых образцов. Перед проведением работ с тритием высокого давления коммуникации установки испытываются дейтерием из металлогидридного дейтериевого генератора. Этот генератор также может быть использован для приготовления газовой смеси изотопов водорода.

Утилизация тритиевых «хвостов» обеспечивается внешними системами, аналогичными по своему построению приведенным в работе [4].

Исследуемый образец или мишени для УЛТС помещаются в контейнер, после чего последний заполняется газом высокого давления. В контейнере может так же размещаться диффузионная ячейка для исследования проницаемости КМ. Контейнер рассчитан на рабочее давление до 300 МПа и может быть вместе с образцом нагрет до температуры 873 К.

С помощью мерной емкости и датчиков давления может осуществляться контроль количества газа в установке и отдельных ее частях, производиться расчет количества газа, взаимодействовавшего с образцом. Погрешность измерения давления в установке не превышает 0,5 %.

При проектировании комплекса в первую очередь уделялось внимание безопасности работы на нем. Безопасность работ обеспечивается размещением сосудов давления, газовых коммуникаций и арматуры в герметичном боксе с открывающимся фланцем и смотровыми окнами. Внутренней газовой средой бокса являются инертные газы – Ar или He. В боксе осуществляется непрерывный мониторинг газовой среды на наличие трития. Сброс газовой среды бокса и диффундирующего через корпусы термодесорбционных источников ИВ и контейнера газа осуществляется в отвакуумированный ресивер.

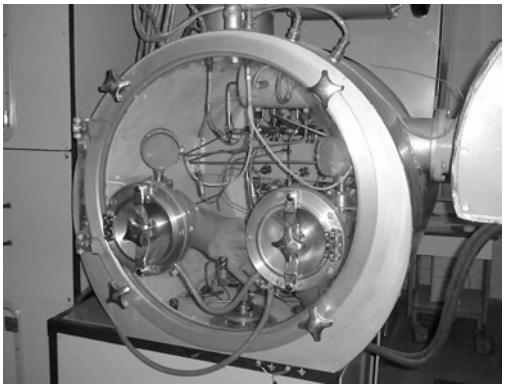


Рис. 11. Внешний вид бокса комплекса ПАТРИЦИЯ

Внешний вид бокса комплекса ПАТРИЦИЯ приведен на рис. 11.

Комплекс снабжен СКУ, обеспечивающей сбор информации о состоянии его узлов и агрегатов (температура, давление, состояние вентилей), обработки регистрируемых данных и анализа получаемых параметров.

С помощью комплекса ПАТРИЦИЯ был проведен ряд работ, основными из которых являются исследование тритиевой прочности КМ и заполнение *D*/*T* смесью мишеней для УЛТС.

5.2. Обеспечение исследований в области тритиевой прочности КМ

При контакте с тритием КМ корпусных элементов установок и тритиевых мишеней происходит их насыщение тритием и, как следствие, охрупчи-

вание. Охрупчивание КМ происходит за счет суммарного влияния двух механизмов охрупчивания – водородного охрупчивания КМ и гелиевого охрупчивания КМ, обусловленного накоплением радиогенного гелия ^{3}He за счет радиоактивного распада растворенного в КМ трития. Методы исследования водородного охрупчивания КМ хорошо известны и им посвящено большое количество работ, в том числе и выполненных в РФЯЦ-ВНИИЭФ (см., например, [80, 81]). Гелиевое охрупчивание КМ изучено сравнительно мало, в первую очередь из-за того, что при работе с радиоактивным веществом, каким является тритий, необходимо соблюдать весьма жесткие требования по обеспечению радиационной безопасности. Кроме того, при нормальных условиях из-за малой растворимости трития в КМ в этих условиях и большого периода его полураспада концентрация ^{3}He, при которой происходит изменения механических свойств КМ, достигается только после очень длительных выдержек.

Концентрация накопленного в КМ ^{3}He прямо пропорционально концентрации растворенного в нем трития, которая в металлах меняется с давлением по закону квадратного корня, а с температурой – по экспоненциальному закону. Таким образом, одним из реальных путей накопления в КМ больших количеств ^{3}He за сравнительно короткий период времени является метод «тритиевого трюка», основанный на создании в КМ высокой концентрации трития в результате выдержки исследуемого материала в среде газообразного трития при высоких температурах и давлениях. Например, при повышении температуры образца до 873 К и давления трития до и 50 МПа по сравнения с нормальными условиями концентрация растворенного в КМ трития повышается в $\sim 10^{4}$ раза [82].

С использованием комплекса ПАТРИЦИЯ были проведены работы по насыщению тритием образцов из Ni, стали 12Х18Н10Т, сплавов ХН40МДТЮ-ИД и ХН35ВТЮ-ВД. Были реализованы два возможных подхода к получению образцов, насыщенных ^{3}He: непрерывная наработка ^{3}He при выдержке образцов в условиях воздействия высоких давлений и температур (максимальная длительность сеанса составила более 100 ч при давлении трития 50 МПа и температуре образцов 873 К) и насыщение образцов тритием до предельной равновесной концентрации для заданной температуры и давления с последующим быстрым охлаждением образцов до комнатной температуры (наработка ^{3}He происходила в процессе последующего хранения образцов) [77, 78, 82–84]. С использованием этих образцов впервые проведены комплексные исследования изучения влияния водорода на свойства конструкционных материалов содержащих радиогенный ^{3}He [85–92].

5.3. Наполнение дейтерий-тритиевой смесью микромишеней для исследования лазерного термоядерного синтеза

При наполнении микромишений, используемых для исследований УЛТС, необходимо удерживать плотную D/T смесь при высоких температурах в течение длительного времени.

Минимальное количество трития, используемого в процессе насыщения мишеней, достигается за счет применения в составе установки металлогидридного источника давления на основе ванадия.

Особенностью процесса насыщения тонкостенных стеклянных мишеней является необходимость тонкой регулировка давления ИВ в камере насыщения. С целью сохранения прочности микромишеней при их диффузионном заполнении перепад давления снаружи и внутри микромишени не должен превышать 0,05 МПа в ходе нарастания давления до 50 МПа. Данная задача была решена включением в автоматизированную СКУ комплекса блока автоматики, обеспечивающего измерение температуры металлогидридного источника смеси ИВ, прецизионное измерение давления смеси, управление изменением давления смеси по заданному закону за счет изменения температуры нагрева источника [93, 94].

На способ наполнения микромишеней изотопами водорода получено свидетельство на полезную модель [95]. Примененные комплекс оборудования и технологические решения позволили существенно повысить радиационную безопасность работ по наполнению мишеней для УЛТС D/T смесью, минимизировать количество трития, участвующего в технологическом процессе и свести, практически, к нулю его потери.

6. Базовые элементы оборудования

Создание в короткие сроки приведенных в данной работе комплексов, и ряда других, о которых мы здесь не упоминаем, стало возможным благодаря ряду типовых решений и созданному оригинальному базовому оборудованию и приборам. К таким базовым элементам оборудования следует отнести: радиационно-безопасные сосуды высокого давления, датчики давления, вентили и пневмоклапаны высокого давления, металлогидридные генераторы ИВ, дозиметрическое оборудование, автоматизированные системы контроля и управления и ряд др. В этом разделе мы представим лишь некоторые из них.

6.1. Металлогидридные источники изотопов водорода

Для создания высокого давления ИВ необходимо было разработать компактные, радиационно-безопасные термодесорбционные источники ИВ. Одним из лучших материалов для использования в источниках ИВ высокого давления является дигидрид ванадия. Он содержит самое большое среди гидридов металлов количество газа, приходящегося на единицу объема гидрида, и этот газ под высоким давлением можно получить при относительно низких температурах, когда КМ еще сохраняют высокие прочностные свойства, а диффузионные утечки ИВ через корпусные детали источников еще малы, что особенно важно для источников трития.

Во ВНИИЭФ удалось создать технологию получения гидрида ванадия с предельным или близким к нему содержанием водорода. Способы получения таких гидридов отражены в патентах [96, 97] и работах [98, 99].

Расчет и безопасная эксплуатация термодесорбционных источников невозможны без знания зависимости создаваемого источником давления от температуры его нагрева. Имеющиеся в литературе данные о температурной зависимость равновесных давлений десорбции ИВ над гидридом ванадия ограничивались областью давлений менее 90 МПа. Нами были получены экспериментальные данные в области давлений до 500 МПа [100–103]. Найденные температурные зависимости равновесных давлений десорбции (создаваемых источниками давлений) использовались при конструировании силовых элементов источников, при расчете прочности корпусов источников и оценке их прочностной надежности.

Для обеспечения безопасности работы источников трития была разработана специальная конструкция силового корпуса (рис. 12), выполненного из жаропрочных водородостойких сплавов, позволяющая осуществлять утилизацию трития, диффундирующего через внутренний корпус двухслойного сосуда давления [13]. С целью повышения безопасности работ каждый из источников снабжен датчиком, соединяющимся с его внутренней полостью для непрерывного контроля давления даже в случае, когда газовые магистрали установки перекрыты.

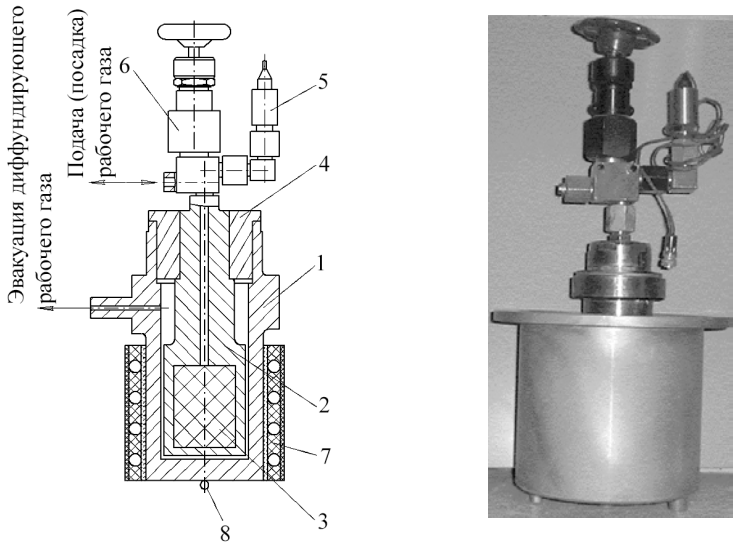


Рис. 12. Схема (а) и общий вид (б) металлогидридного источник высокого давления трития: 1 – наружный корпус; 2 – ампула; 3 – металлогидрид; 4 – крышка; 5 – датчик давления; 6 – вентиль; 7 – электронагреватель; 8 – термопара

Полученные результаты и конструктивные решения были использованы при разработке и изготовлении семейства термодесорбционных источников ИВ, используемых в представленных в работе комплексах и установках [4, 7, 8, 10–12]. Основные технические характеристики источников приведены в таблице.

Основные технические характеристики металлогидридных источников, используемых в установках.

Установка	Рабочее давление, МПа	Емкость по газу, л	Изотоп водорода
КПГС	150	~ 110	H_2, D_2, T_2
ПАТРИЦИЯ	300	70	D_2, T_2
	100	39	D_2, T_2
АКУЛИНА	0,1	0,38	H_2, D_2, T_2

Опыт эксплуатации источников (в составе КПГС [4] с 1997 г.) показал их высокую надежность. Кроме того, термодесорбционные источники на основе ванадия нашли широкое применение в других областях фундаментальных и прикладных исследований, например, в экспериментах по изучению уравнения состояния ударно сжатого дейтерия [104].

6.2. Радиометры трития

Для безопасного проведения работ на тритиевых комплексах необходимо проводить контроль объемной активности трития как в технологических объемах, так и в воздушной среде рабочих помещений. Единственные выпускавшиеся промышленностью на тот момент радиометры типа РГБ-06 оказались недостаточно надежны. Входящие в состав этих радиометров блоки преобразования БПН-16П (преобразователь ток-время) часто выходили из строя, особенно при эксплуатации в составе газовых систем установок. Кроме того, на тот момент эти радиометры не имели средств для их включения в системы автоматизированного управления установок.

По этой причине во ВНИИЭФ были разработаны и сертифицированы два типа автоматизированных радиометров – РГБ-06-4А и РТА-4.

В радиометре трития автоматизированном 4-х канальном РГБ-06-4А [105] разработан современный блок регистрации, который позволяет использовать запас имеющихся промышленных блоков преобразования БПН-16П от радиометров РГБ-06 и обеспечивает подключение к компьютеру по интерфейсу RS-485.

Радиометр трития автоматизированный 4-х канальный РТА-4 [106] является оригинальной разработкой. Радиометр обеспечивает широкий (6 порядков) диапазон измерения объемной активности. При этом нижний предел измерений с ионизационными камерами объемом 10 л составляет соответственно 10^4 Бк/м^3, что достаточно для измерения объемной активности в воздушной среде рабочих помещений.

Такая чувствительность и диапазон достигаются с помощью преобразователя ток-напряжение, который представляет собой высокочувствительный электрометрический усилитель тока с переключением диапазонов (3 переключаемых диапазона). Максимальная чувствительность усилителя по входному току составляет $1\cdot10^{-14}$ А, при этом преобразователь на основе электрометрического усилителя существенно надежнее преобразователя БПН-16П.

Микропроцессорный блок регистрации и управления радиометра РТА-4 обеспечивает регистрацию выходных сигналов 4-х усилителей, вычисление токов ионизационных камер по выходным сигналам, управление пе-

реключением диапазонов, вычисление объемных активностей трития, управление сигнализаторами. Радиометр может функционировать как автономно (со световой и звуковой сигнализацией об уровне объемной активности в соответствии с заранее заданными порогами), так и на связи с компьютером по двухпроводному интерфейсу RS-485 (на расстоянии до 1200 м). Внешний вид радиометра РТА-4 приведен на рис. 13.



Рис. 13 Внешний вид радиометра РТА-4

6.3. Радиохроматограф

Для анализа изотопного и молекулярного состава газовых смесей, содержащих *H*/*D*/*T*, при проведении работ на комплексе ТРИТОН [4] был разработан автоматизированный радиохроматограф РХТ-2 [31] и его модернизированная версия РХТ-3 [32]. Радиохроматограф зарекомендовал себя как прибор, обеспечивающий надежное и безопасное проведение работ по измерению состава смесей ИВ.

Разделение ИВ в радиохроматографе производится на набивной разделительной колонке длиной 3 м, заполненной Al_2O_3 фракции 120–150 мкм с добавкой 2 % масс Fe_2O_3, находящейся при температуре жидкого N_2. Добавка Fe_2O_3 необходима для уравновешивания молекулярного состава смеси ИВ. Использование разделительной колонны длиной 3 м позволяет целиком разделить все молекулярные формы водорода при времени проведения анализа менее 40 мин. В качестве газа – носителя используется Ne. Детектирование компонентов газовой смеси осуществляется последовательно детектором по теплопроводности (ДТП) и ионизационной камерой (ИК).

Выход He и различных молекулярных форм водорода из разделительной колонны происходит в последовательности $^3He \rightarrow H_2 \rightarrow HD \rightarrow HT \rightarrow D_2 \rightarrow DT \rightarrow T_2$. С помощью калибровочных экспериментов по чистым газам найдено, что коэффициенты относительной чувствительности ДТП для указанных молекулярных форм водорода равны $K_{HH}/K_{HD}/K_{HT}/K_{DD}/K_{DT}/K_{TT}$ = = 1,00/0,74/0,59/0,59/0,49/0,39/31/.

СКУ радиохроматографа РХТ-03 базируется на персональном компьютере и промышленных сертифицированных модулях серии I-7000 фирмы ICP-DAS. Измерение основано на совместной регистрации сигнала с датчика теплопроводности и ионизационного тока, создаваемого β-излучением трития во внутреннем объеме проточной ионизационной камеры. Сигнал с диагонали моста ДТП регистрируется модулем аналогового ввода I-7011_2 с погрешностью 0,05 %.

При работе радиохроматографа с ионизационной камерой используется усилитель с электрометрическим входным каскадом. В усилителе предусмотрено переключение чувствительности по входу, реализуемое при помощи блока управления с оптоэлектронными развязками и модуля цифрового выво-

да I-7043_1 по командам с компьютера. Шум канала измерения тока ионизационной камеры на самом чувствительном диапазоне усилителя составляет $5 \cdot 10^{-14}$ А, температурный дрейф при этом 0,02 %/град.

Из-за бóльшей чувствительности ионизационной камеры по сравнению с ДТП ее использование в составе радиохроматографа позволяет повысить точность измерений молекул содержащих тритий. Для этого проводят перенормировку, т. е. коррекцию пиков HT/DT/TT по ионизационной камере.

Для хроматографического анализа на базе пакета CRW-DAQ разработана специальная компьютерная программа. Программа обеспечивает управление сбором данных, обработку аппаратурных кривых датчика теплопроводности и ионизационной камеры, расчет молекулярного состава смеси и сохранение, как первичных данных, так и конечных результатов анализа. Для расчета состава газовой смеси по пикам датчика теплопроводности и ионизационной камеры служит специальный формулятор. Площади пиков катарометра и ионизационной камеры вычисляются автоматически.

Использование СКУ узлами радиохроматографа и программы обработки с удобным интерфейсом на базе персонального компьютера максимально снижает роль оператора и увеличивает производительность, что особенно удобно при проведении рутинных анализов.

Высокая избирательность и большая чувствительность, надежность в работе, в том числе и с точки зрения радиационной безопасности, высокая точность и значительная информативность делают этот прибор перспективным для использования в лабораториях, занимающихся работами в области тритиевых технологий.

6.4. Автоматизированные системы контроля и управления

Функционирование созданных тритиевых комплексов и проведение на них физических экспериментов осуществляется с применением высокого уровня автоматизации управления и измерений [36, 53, 70, 93, 94, 107]. Системы автоматизации тритиевых комплексов позволяют обеспечивать высокую надежность управления и измерения физических и технологических параметров. Кроме того, для безопасного проведения работ на этих комплексах требуется непрерывный мониторинг объемной активности трития в газовых коммуникациях и воздушной среде рабочих помещений, оповещение персонала при возникновении опасных ситуаций, а также наличие различного типа автоматических блокировок для предотвращения аварийных ситуаций [108].

Для работы автоматизированных систем создан собственный многоцелевой пакет – CRW-DAQ [109]. Пакет не является жесткой программой, пригодной только для конкретной установки, а скорее средой разработки, совмещенной со средой исполнения. Пакет обеспечивает единую для всех установок графическую среду (предоставляет возможности, необходимые для всех установок – отображение информации на графиках, в таблицах, организацию активных мнемосхем и т. д.) и снабжен встроенным транслятором языка Pascal. В результате на всех установках работает один и тот же программный пакет, а вся специфика конкретной установки описывается в виде конфигурационных файлов и программ на встроенном языке. Процедура разработки

прикладных программ для систем измерения и управления конкретных установок и их сопровождение становятся достаточно простыми и не требуют привлечения программистов высокой квалификации.

Заключение

Предложены и реализованы методические и методологические подходы к работе с тритийсодержащими средами, обеспечившие радиационно-безопасное проведение работ в условиях неспециализированных лабораторий. Созданы и успешно эксплуатируются уникальные комплексы оборудования для проведения исследований с использованием трития и его соединений в условиях неспециализированных лабораторий.

Практическая ценность работы заключается в получении экспериментальных результатов по характеристикам процессов и явлений таких как: параметры МКЯРС; свойства и структура нейтронно-избыточных ядер; параметры взаимодействия ИВ с КМ, содержащими радиогенный гелий; параметры проницаемости ИВ через КМ и «сверхпроницаемости» через металлы V группы. Результаты, полученные на созданных комплексах, используются в атомной физике, ядерной физике, физике слабых взаимодействий и квантовой электродинамике, физике твердого тела, применяются при создании оборудования, работающего с тритийсодержащими средами. Микромишени, заполненные DT смесью, применяются в экспериментах по изучению параметров лазерного термоядерного синтеза на установках типа «Искра» в РФЯЦ-ВНИИЭФ. Созданные в ходе работы базовые элементы оборудования, технические решения, приборы и системы позволяют сократить сроки разработки новых установок и комплексов для фундаментальных и прикладных исследований и широко используются при проведении различных экспериментальных исследований в РФЯЦ-ВНИИЭФ, организациях «Росатома», ОИЯИ, СПбГУТ, МГУ, СПбГУ, ЦЕРН и ряде других организаций.

Список литературы

1. Лобашев В. М. Измерения массы нейтрино в бета-распаде трития. Вестник РАН. 2003. Т. 73. № 1.

2. Jonson B. Light dripline nuclei. Physics Reports 389 (2004) 1 – 59.

3. Bystritsky V. M. et al.Phys. Lett. 1980. Vol. B 94. P.476 // Zh. Exp. Teor. Fiz. 1981.Vol.80. P.1700 // JETP Lett. 1981. Vol. 53. P. 877.

4. Юхимчук А. А., Апасов В. А., Виноградов Ю. И. и др. Комплекс газового обеспечения экспериментов по мюонному катализу ядерных реакций синтеза. ПТЭ № 6 (1999) 17 – 23 // Hyperfine Interactions. 119 (1999) 341 – 344.

5. Перевозчиков В. В., Юхимчук А. А., Ганчук Н. С. и др. Тритиевая мишень высокого давления. ПТЭ, № 1 (1999) 28 – 33 // Tritium high pressure target. Hyperfine Interactions 119 (1999) 353 – 355.

6. Bom V. R., Demin A. M., Demin D. L. et al. Experimental Investigation of Muon-catalyzed dt Fusion in Wide Ranges of D/T Mixture Conditions, JETPhysics, Vol. 100, No. 4 (2005) 663–687; ЖЭТФ 127. Вып. 4 (2005) 752–779.

7. Yukhimchuk A. A., Angilopov V. V., Apasov V. A. et al. Gas feeding system for the U-400M cyclotron ion source supplying with hydrogen isotopes. Fusion Science and Technology, 48(2005) 704-707 // Proceedings of «EXON'2004», Singapore. 2005. P. 592–601.

8. Юхимчук А. А., Перевозчиков В. В., Апасов В. А. и др. Тритиевая мишень для исследования экзотических нейтронно-избыточных ядер и комплекс ее газового обеспечения. ВАНТ. Серия: Физика ядерных реакторов. 2002. Вып. 1/2. С. 183–190.

9. Yukhimchuk A. A., Perevozchikov V. V., Apasov V. A. et al. Tritium target for research in exotic neutron-excess nuclei. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 513 (2003)439–447.

10. Grishechkin S. K., Golubkov A. N., Gornostaev E. V. et al. Device for investigations of tritium retention in and permeation through metals and structural materials. Hydrogen Recycling at Plasma Facing Materials, NATO Science Series, II Mathematics, Physics and Chemistry. 2000. Vol. 1. P. 339–348.

11. Yukhimchuk A. A., Grishechkin S. K., Lebedev B. S. et al. «Prometheus» Setup for Study of Tritium Superpermeation. Fusion Science and Technology, 41 (2002) 929–933.

12. 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.

13. Патент РФ. № 2136064. А. А. Юхимчук, В. И. Тихонов, С. К. Гришечкин и др. Сосуд для хранения изотопов водорода. МПК^{6} G21 F9/02, Бюл. № 24, 27.08.99.

14. Ганчук Н. С., Гришечкин С. К., Кононенко А. А. и др. Радиационно безопасный контейнер для наполнения D/T смесью лазерных мишеней. В сб. «Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования», под ред. А.А. Юхимчука. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2009. С. 488–493 // Journal of the Moscow Physical Society. 1999. Vol. 9, N 4, 289–294.

15. Demin D. L., Dzhelepov V. P., Grafov N. N. et al. //Hyperfine Interactions 101/102 (1996) 583–589.

16. Averin Yu. P., Balin D. V., Bom V. R. et al. Novel method for MCF study in a dense D/T mixture, first experimental results. Hyperfine Interactions 118 (1999) 111–119.

17. Demin D. L., Dzhelepov V. P., Filchenkov V. V. et al. // Hyperfine Interactions 101/102 (1996) 591–597.

18. Графов Н. Н., Гребинник В. Г., Демин Д. Л. и др. Жидкотритиевая мишень. ПТЭ, № 1 (1999) 21–27 // Hyperfine interaction 119 (1999) 349–351.

19. Перевозчиков В. В., Юхимчук А. А., Ганчук Н. С. и др. Тритиевые мишени высокого давления для исследования процессов мюонного катализа. Сб. докладов международного семинара «Потенциал российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях» (г. Саров, 17–21 мая 1999 г.), Саров. 2000. С. 114–119.

20. Перевозчиков В. В., Юхимчук А. А., Виноградов Ю. И. и др. Мишени высокого давления для исследования процессов мюонного катализа ядерных реакций синтеза. Сб. докладов Второго международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'04». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2005. С. 381–392 // Fusion Science and Technology. Vol. 48 (1) (2005) 310–313.

21. Юхимчук А. А., Тумкин Д. П., Бойцов И. Е. и др. Криогенная тритиевая мишень. Сб. докладов Второго международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'04». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2005. С. 393–400 // Fusion Science and Technology. Vol. 48 (1) (2005) 294–297.

22. Yukhimchuk A. A., Lobanov V. N. Tritium handling. Hyperfine Interactions 101/102 (1996) 661–668.

23. Yukhimchuk A. A., Lobanov V. N. The approach to the design of high-pressure tritium facilities. Journal of the Moscow Physical Society. Vol. 9, N 4, (1999) 269–280.

24. Патент РФ. № 2163837. А. А. Юхимчук, Д. Л. Демин, В. Г. Зинов и др. Способ получения изотопов водорода высокой плотности. Бюл. № 24, 27.08.99

25. Патент РФ. № 2174043. А. А. Юхимчук, В. И. Тихонов, Д. Л. Демин и др. Способ получения высокой плотности изотопов водорода. Бюл. № 24, 27.09.01.

26. Кочетков О. А., Фомин Г. В., Журавлев В. Ф. и др. Экспертная оценка радиационной безопасности при проведении экспериментов с тритием по мю-катализу в ОИЯИ. Научный отчет ИБФ МЗ РФ, Москва, 1992, 22 с.

27. Клевцов В. Г., Лобанов В. Н., Хабаров Ю. А., Юхимчук А. А. Диффузионная очистка изотопов водорода палладиевыми фильтрами. Материаловедение, 5 (2002) 53–56.

28. Крекнин Д. А., Ганчук Н. С., Голубков А. Н. и др. Расчет равновесного молекулярного состава и времени установления равновесия в смеси трех изотопов водорода. Сб. докладов международного семинара «Потенциал российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях» (г. Саров, 17–21 мая 1999 г.), Саров, 2000. С. 225–238.

29. Ganchuk N. S., Golubkov A. N., Kreknin D. A. et al. Calculation of equilibrium composition and establishing time in a mixture of three hydrogen isotopes. Hyperfine Interactions 119 (1999) 357–360.

30. Ganchuk N. S., Golubkov A. N., Kreknin D. A. et al. Calculation and methods for experimental evalution of molecular composition in a mix three hydrogen isotopes. Journal of the Moscow Physical Society. Vol. 9, N 4, (1999) 281–288.

31. Виноградов Ю. И., Голубков А. Н., Ширнин П. В. и др. Количественный анализ изотопов водорода газовым хроматографом РХТ-2. Препринт РФЯЦ-ВНИИЭФ № 83. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2002.

32. Фильчагин С. В., Бучирин А. В., Виноградов Ю. И. и др. Автоматизация радиохроматографа РХТ-3 для изотопного и молекулярного анализа водородосодержащих газовых смесей. ВАНТ. Серия: Термоядерный синтез. 2008. Вып. 2. С. 93–96.

33. Watts K. D., Jones S. E., Caffrey A. J. Proc. 10th Symposium on Fusion Engineering (IEEE/ANS), Philadelphia (1983) 1143–1147.

34. Бойцов И. Е., Ганчук Н. С., Гришечкин С. К. и др. Разработка сосудов высокого давления изотопов водорода. Сб. докладов международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'01». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2002. С. 256–262.

35. Гришечкин С. К., Лобанов В. Н., Юхимчук А. А. Обеспечение безопасности эксплуатации сосудов высокого давления для работ с тритием на этапе их разработки. Сб. докладов Второго международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'04». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2005. С. 372–380 // Труды РФЯЦ-ВНИИЭФ. Саров. 2007. Т. 11. С. 340–349.

36. Виноградов Ю. И., Курякин А. В. и др. Автоматизированная система контроля и управления комплексом подготовки газовой смеси для экспериментального исследования мюонного катализа ядерных реакций синтеза. ПТЭ, № 1 (2004) 1–13.

37. Bom V. R., Bradbury J. N., Davies J. D. et al. Temperature and density dependence of μ-catalysis cycling in dense D/T and H/D/T gas mixtures. Hyperfine Interactions 118 (1999) 103–109.

38. Bom V. R., Bradbury J. N., Davies J. D. et al. Investigation of the parameters of muon-catalyzed fusion in double D/T mixture at high temperature and density. Hyperfine Interactions 138 (2001) 213–223.

39. Averin Yu. P., Bom V. R., Demin A. M. et al. Experimental results on muon catalyzed *dt* fusion in H/D/T mixture. Hyperfine Interactions 138 (2001) 249–253.

40. Filchenkov V. V., Grafov N. N. Effective muon losses in the muon catalyzed fusion cycle in a double D/T mixture at high temperature and density, Hyperfine Interactions 138 (2001) 241–244.

41. Demin D. L., Filchenkov V. V., Grafov N. N. et al. The investigation of the dependence of the parameters of muon catalyzed fusion on the protium concentration in triple H/D/T mixture at high temperature and density. Communication JINR, E15-2000-156, Dubna, 2000, 5 pages.

42. Demin D. L., Filchenkov V. V., Grafov N. N. et al., On the experimental investigation of muon catalyzed t+t fusion, Communication JINR, E15-2003-199, Dubna, 2003, 10 pages.

43. Bom V. R., Bradbury J. N., Demin D. L. et al. Measurement of the temperature dependence of the *dd*μ-molecule formation rate in dense deuterium at 300–800 K. Hyperfine Interactions 138 (2001) 313–319.

44. Bogdanova L. N., Bom V. R., Demin A. M. et al., Experimental Investigation of Muon-catalyzed *t*+*t* Fusion. JETP. Vol. 108, N 2 (2009) 216–225.

45. Богданова Л. Н., Бом В. Р., Демин Д. Л. и др. Поиск реакции радиационного захвата $d + d \rightarrow {}^4\mathrm{He} + \gamma$ из состояния мюонной молекулы *dd*μ. ЯФ 65, № 10 (2002) 1826–1832.

46. Baluev V. V., Bogdanova L. N., Bom V. R. et al. Experimental search for the radiative capture reaction $d + d \rightarrow {}^4\mathrm{He} + \gamma$ from ddμ muonic molecule state $J = 1$. ЖЭТФ. Т. 139. Вып. 6. С. 1–7.

47. Анисимов В. В., Архангельский В. А., Кавалери Е. и др. Интенсивный источник 14-МэВ нейтронов на базе мюонного катализа ядерных реакций синтеза (МК ИИН). В сб. «Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования», под ред. А. А. Юхимчука. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2009. С. 166–172 // Fusion Technology. 2001. Vol. 39, N 2. P. 198–2008.

48. Юхимчук А. А., Архангельский В. А. Тритиевый топливный цикл МК ИИН. Сб. докладов международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'01». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2002. С. 85–92.

49. Yukhimchuk A.A., Arkhangel'sky V.A. Tritium Fuel Cycle for Muon-Catalyzed Intense Neutron Source (MC INS). Hyperfine Interactions, 138 (2001) 409–415 // Fusion Science and Technology, 41 (2002) 826–830.

50. Rodin A. M., Sidorchuk S. I., Stepantsov S. V. et al. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 391, 228 (1997).

51. Юхимчук А. А., Ангилопов В. В., Апасов В. А. и др. Система подачи изотопов водорода в ионный источник циклотрона У-400М. Сб. докладов Второго международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'04». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2005. С. 401–410.

52. Патент РФ. № 2234973С2. А. А. Юхимчук, А. Н. Голубков, С. В. Златоустовский и др. Устройство для подачи водорода в приемник (варианты). Бюл. № 24 27.08.2004.

53. Виноградов Ю. И., Арюткин В. С., Курякин А. В. и др. Система контроля и управления комплекса тритиевой мишени для исследования экзотических нейтронно-избыточных ядер. ВАНТ. Серия: Физики ядерных реакторов, 1/2 (2002) 197–200.

54. Oganesian Yu. Ts., Ter-Akopian G. M., Bogdanov D. D. et al. Hydrogen-4 and hydrogen-5 from transfer reactions induced by a 57.5-MeV triton beam on deuterium and tritium targets // Proc. of the Int. Conf. Nuclear Physics at Border Lines, Lipari (Messina), Italy, 21–24 May 2001. P. 372–375.

55. Golovkov M. S., Oganessian Yu. Ts., Ter-Akopian G. M. Super-Heavy hydrogen isotopes studied with 58-Mev triton beam. Coll. of reports of International Symposium on Exotic Nuclei. Lake Baikal, Russia, July 24–28, 2001. P. 334–346.

56. Оганесян Ю. Ц., Тер-Акопян Г. М., Богданов Д. Д. и др. Изучение структуры ультранейтронно-избыточных ядер водорода и гелия с использованием реакций радиоактивных пучков на тритиевой мишени // Известия Академии Наук, серия физическая. 2002. Т. 66, № 5. С. 619–624.

57. Golovkov M. S., Oganessian Yu. Ts., Bogdanov D. D. et al. Evidence for resonance states ^{5}H // Physics Letters B. Vol. 556. 2003. P. 70–75.

58. Тер-Акопьян Г. М. и др. ЯФ. Т. 66 (2003) 1587.

59. Sidorchuk S. I., Golovkov M. S., Oganessian Yu. Ts. Experimental study of the hydrogen isotopes beyond the drip-line ^{4,5}H. Coll. of reports of International Symposium on Exotic Nuclei. Petergof, Russia, July 5–12, 2004. P. 45–51.

60. Golovkov M. S., Grigorenko L. V., Fomichev A. S. et al. Observation of Excited States in ^{5}H. Physical Review Letters 93, 262501 (2004).

61. Golovkov M. S., Grigorenko L. V., Fomichev A. S. et al. Correlation studies of the ^{5}H spectrum Physical Review C72, 064612 (2005).

62. Sidorchuk S. I., et al. Resonance state of hydrogen nuclei ^{4}H and ^{5}H obtained in transfer reaction with exotic beams. Nuclear Physics. 2003. Vol. A 719. P. 229.

63. Grigorenkov L. V., Golovkov M. S., Ter-Akopian G. M. et al. Soft Dipole Mode in ^{8}He. Physics of Particles and Nuclei Letters, 2009, Vol. 6, N 2. P. 118–125

64. Golovkov M. S., Grigorenko L. V., Ter-Akopian G. M. et al. The ^{8}He and ^{10}He spectra studied in the (*t*, *p*) reaction. Physics Letters B 672 (2009) 22–29.

65. Sidorchuk S. I., Bogdanov D. D., Fomichev A. S. et al. Phys. Lett., B 594 (2004) 54–60.

66. Golovkov M. S., Grigorenko L. V., Fomichev A. S. et al. Phys. Rev. C 72, 064612 (2005).

67. Fomichev A. S., Grigorenko L. V., Golovkov M. S. et al. Eur. Phys. J. A 42, 465–469 (2009).

68. Gabis I. E. The method of concentration pulses for studying hydrogen transport in solids, J. Tekh. Rhysics. 1999. Vol. 44, N 1. P. 90–95.

69. Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A. Physico-chemical origin of superpermeability – large-scale effects of surface chemistry on «hot» hydrogen permeation and absorption in metals // J. Nucl. Mater. 1990. N 170. P. 79–94.

70. Виноградов Ю. И., Курякин А. В., Арюткин В. С. и др. Автоматизированная система контроля, управления и сбора данных стенда «Прометей». Материаловедение, № 1 (2002) 46–50.

71. Денисов Е. А., Курдюмов А. А., Компаниец Т. Н. и др. Водородопроницаемость стали 12Х18Н10Т, содержащей радиогенный гелий. Сб. докладов Третьей международной конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'07». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2008. С. 126–132.

72. Мусяев Р. К., Лебедев Б. С., Буснюк А. А. и др. Исследования явлений проницаемости и сверхпроницаемости металлов на установке «Прометей». Материаловедение, 6 (2002). С. 45–48.

73. Musyaev R. K., Lebedev B. S., Grishechkin S. K. et al. Tritium supermeability: experimental investigation and simulation of tritium recirculation in "PROMETHEUS" setup. Fusion Science and Technology. Vol. 48, 1 (2005) 35–38.

74. Musyaev R. K., Yukhimchuk A. A., Lebedev B. S. et al. Study of hydrogen isotopes superpermeation through vanadium membrane on «PROMETHEUS» setup. Fusion Science and Technology. Vol. 54, 2 (2008) 523–525.

75. Мусяев Р. К., Лебедев Б. С., Юхимчук А. А. и др. Исследование явления сверхпроницаемости изотопов водорода через ванадиевую мембрану на установке «ПРОМЕТЕЙ». ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. № 2 (2008) 26–31.

76. Musyaev R. K., Yukhimchuk A. A., Lebedev B. S. et al. Studies of hydrogen isotopes superpermeation through membranes of group V metals on «PROMETHEUS» setup. Proceedings of the 2008 Int. Hydr. Conf. ASM International. 2009. P. 735–742.

77. Малков И. Л., Клевцов В. Г., Юхимчук А. А. Применение метода «тритиевого трюка» для ускоренного накопления гелия-3 в конструкционных материалах. Материаловедение, 5 (2002). С. 34–37.

78. Малков И. Л., Гришечкин С. К., Златоустовский С. В. и др. Получение образцов, содержащих ^{3}He, для исследования физико-механических свойств конструкционных материалов. ВАНТ, Термоядерный синтез, 2008. Вып. 2. С. 72–79.

79. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A., Kononenko A. A. Thermodesorption of Vanadium – Based Hydrogen Isotope Sources. Fusion Science and Technology. Vol. 48, N 1. 2005, 527–533.

80. Boitsov I. E., Grishechkin S. K., Malkov I. L. et al. Physical and mechanical characteristics of EP741 and EP99 high-temperature nickel alloys in high-pressure hydrogen gas. International Journal of Hydrogen Energy 24 (1999) 919–926.

81. Бойцов И. Е., Балуев В. В., Гришечкин С. К. и др. Исследование влияния водорода высокого давления на механические свойства некоторых нержавеющих сталей в диапазоне температур от минус 80 °С до комнатной. Сб. докладов Третьей международной конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'07». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2008. С. 302–308.

82. Златоустовский С. В., Клевцов В. Г., Малков И. Л. и др. Метод создания повышенной концентрации трития в конструкционных материалах. Сборник докладов международного семинара «Потенциал российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях». ВНИИЭФ, Саров, 2000. С. 39–42.

83. Malkov I. L., Yukhimchuk A. A., Zlatoustovskiy S. V. Calculated and experimental study of metal saturation with helium-3. Fusion Science and Technology. Vol. 5, N 1 (2005) 613–616.

84. Денисов Е. А., Курдюмов А. А., Компаниец Т. Н. и др. Взаимодействие водорода со сталью 12Х18Н10Т, содержащей радиогенный гелий. Сб. докладов Третьей международной конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'07». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2008. С. 283–291.

85. Denisov E. A., Kanashenko S. L., Causey R. et al. Effect of radiogenic helium on stainless steel 12Cr18Ni10Ti structural changes and hydrogen sorption. Fusion Science and technology. 2008. Vol. 54, N 2. P. 493–496.

86. Boitsov I. E., Kanashenko S. L., Causey R. et al. Effect of radiogenic helium on stainless steel 12Cr18Ni10Ti mechanical properties and hydrogen permeability. Fusion Science and technology. 2008. Vol. 54, N 2. P. 497–500.

87. Бойцов И. Е., Гришечкин С. К., Юхимчук А. А. и др. Влияние радиогенного ^{3}He и водорода на механические свойства и структуру стали 12Х18Н10Т. ВАНТ, 2 (2008) 50–55.

88. Денисов Е. А., Курдюмов А. А., Компаниец Т. Н. и др. Водород и радиогенный гелий в стали 12Х10Н10Т. ВАНТ, 2 (2008) 56–65.

89. Канашенко С. Л., Городецкий А. Е., Захаров А. П. и др. Исследование структуры нержавеющей стали 12Х18Н10Т, содержащей радиогенный гелий. ВАНТ, 2 (2008) 66–72.

90. Бойцов И. Е., Гришечкин С. К., Glugla M. и др. Механические свойства стали 12Х18Н10Т, содержащей до 250 appm радиогенного ^{3}He. Сб. материалов XLVII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», г. Нижний Новгород, 01–05 июля 2008. С. 105–107.

91. Denisov E., Kanashenko S., Causey R. et al. Effect of radiogenic helium on stainless steel 12Cr18Ni10Ti structural changes and hydrogen sorption. Fusion Science and Technology. Vol. 54 (2008) 493–496.

92. Boitsov I., Kanashenko S., Causey R. et al. Effect of radiogenic helium on stainless steel 12Cr18Ni10Ti mechanical properties and hydrogen permeability . Fusion Science and Technology. Vol. 54 (2008) 497–500.

93. Баурин А. Ю., Фильчагин С. В., Голубков А. Н. и др. Отработка режимов подачи водорода с регулируемой обратной связью по давлению. Сб. докладов Четвертой международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-08», Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 320–325.

94. Фильчагин С. В., Баурин А. Ю., Виноградов Ю. И. Автоматизация процесса подачи изотопов водорода по заданному закону изменения давления. Сб. докладов Четвертой международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-08», Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 326–332.

95. Свидетельство на полезную модель № 9650. А. А. Юхимчук, А. Н. Голубков, Б. Н. Теняев и др. Стенд для исследования сорбционных свойств поглотителей изотопов водорода. Бюл. № 4, 16.04.99.

96. Патент RU № 2171784. А. Н. Голубков, В. А. Голубев, А. И. Веденеев, В. В. Ярошенко. Способ приготовления гидрида ванадия. БИ № 22 от 10.08.2001.

97. Патент RU № 2224719. Голубков А. Н. Способ приготовления гидрида ванадия. БИ № 6, от 27.02. 2004.

98. Голубков А. Н., Гришечкин С. К., Юхимчук А. А., Лобанов В. Н. Источники изотопов водорода высокого давления на основе гидрида ванадия. Сборник докладов международного семинара Потенциал Российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях, Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2000. С. 120–123.

99. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A. Synthesis of the dihydride phase of vanadium. Journal of Alloys and Compounds, 404–406 (2005) 35–37.

100. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A. Sources of gaseous high-pressure hydrogen isotopes. J. Moscow Phys. Soc., 3 (1999) 223.

101. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A. High-Pressure Hydrogen Isotope Sources Based on Vanadium Hydride. Hyperfine Interactions. 138 (2001) 403–408.

102. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A. Equilibrium pressure of protium and deuterium over vanadium dihydride phase. In: Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides, M.D.Hampton et al. (eds.), 255–264, 2002 Kluwer Academic Publishers.

103. Голубков А. Н., Юхимчук А. А. Равновесные давления десорбции изотопов водорода над дигидридной фазой ванадия. В сб. докладов Второго международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-04» – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2005, 317–322.

104. Гришечкин С. К., Груздев С. К., Жерноклетов М. В. и др. Экспериментальное измерение сжимаемости, температуры и поглощения света в ударно-сжатом плотном газообразном дейтерии. Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80. Вып. 6. 452–458.

105. Сертификат № 18085, зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 27240-04. Радиометр трития четырехканальный автоматизированный РГБ-06-4А.

106. Сертификат № 18083, зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 27238-04. Радиометр трития четырехканальный автоматизированный РТА-4.

107. Vinogradov Yu. I., Kuryakin A. V., Yukhimchuk A. A. Measurement and control systems of tritium facilities for scientific research. Fusion Science and Technology, 48 (2005) 696–699.

108. Виноградов Ю. И., Придчин С. М., Курякин А. В. и др. Многоканальная автоматизированная система радиационного мониторинга. Материаловедение, № 6 (2002) 53–55.

109. Свидетельство РФ об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006612848 от 10.08.2006 г. А. В. Курякин, Ю. И. Виноградов. Программа для автоматизации физических измерений и экспериментальных установок (CRW-DAQ).

ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ РФЯЦ-ВНИИЭФ В ОБЛАСТИ ТРИТИЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Л. Ф. Беловодский

Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики.
607188, Россия, Нижегородская обл., Саров, пр-т Мира, 37

1. Введение

В упрощенном виде жизненный цикл трития (Т) можно представить в следующем виде (рис. 1.1).

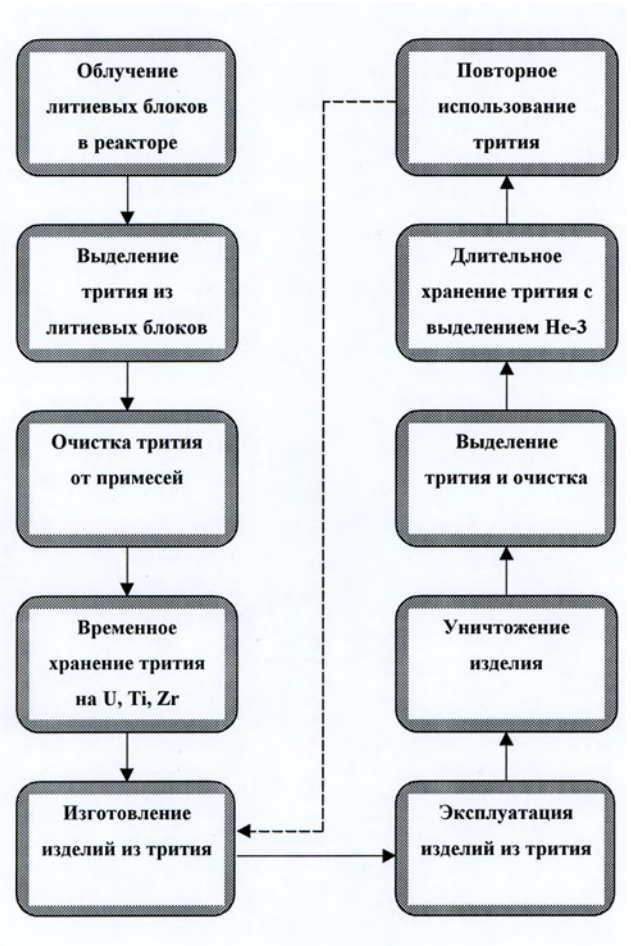


Рис. 1.1. Упрощенная схема жизненного цикла трития

Т в изделиях может использоваться в виде газа, оксида (НТО, ДТО, T_2O), тритидов металлов (U, Ti, Zr, Pd, Li и др.), органических соединений (светосоставы на основе ZnS) и др.

Из тритидов металлов и органических соединений выделяется газообразный Т. Поэтому, независимо от того, в каком виде используется Т, технологические операции с ним и его соединениями проводят в герметизированных объемах (боксах, камерах), наполняемых различными газами (азот, аргон, сухой воздух).

Характерной особенностью Т является его способность превращаться в оксид (НТО) под действием собственного излучения. При этом НТО в 10^4 раз токсичнее Т [1].

Т и НТО за счет утечек и диффузии поступают в воздух рабочих помещений и окружающую среду. Таким образом, для всех технологий (рис. 1.1) обращения с Т и его соединениями является взаимодействие с газовой средой технологического оборудования и конструкционными материалами (металлы, резины, стекло, термопластики).

При выполнении технологических операций с Т и его соединениями образуются газообразные, жидкие и твердые радиоактивные отходы.

2. Закономерности поведения Т в различных системах

Исследованы закономерности превращения Т в НТО (DTO, T_2O) за счет реакций радиационного окисления и изотопного обмена в широком диапазоне концентраций Т (от 10^{-8} до 6×10^2 Ки/л) в воздухе, аргоне, водороде [2, 3].

Экспериментально установлено, что кинетика превращения Т в НТО за счет радиационного окисления в воздухе и аргоне описывается уравнением:

$$dC_{\text{НТО}}/dt = 10^{-6} C_{\text{Т}}^{5/3}, \ \text{Ки/л}\cdot\text{мин}, \qquad (1)$$

где $C_{\text{НТО}}$ и $C_{\text{Т}}$ – концентрация НТО и Т соответственно, Ки/л; t – время, мин.

Наличие влаги (паров H_2O) практически не влияет на скорость превращения Т в НТО, поскольку скорость изотопного обмена низка и составляет:

$$dC_{\text{НТО}}/dt = 2\cdot10^{-8} C_{\text{Т}}, \ \text{Ки/л}\cdot\text{мин}. \qquad (2)$$

В случае водорода скорость образования НТО существенно ниже, чем в воздухе и аргоне. Это обусловлено кинетическими изотопными эффектами: под действием β-излучения Т легче окисляется H_2, что приводит к уменьшению выхода НТО (табл. 2.1).

Полученные результаты имеют важное практическое значение – для снижения выхода НТО в среде технологического оборудования необходимо стремиться к снижению содержания Т ($C_{\text{Т}}$) путем продувки (откачки), поглощению Т или дозирования в среду технологического оборудования стабильных изотопов H_2 или D_2.

Таблица 2.1

Сравнительные данные в кинетике конверсии Т в НТО в аргоне и водороде

Концентрация трития, Ки/л	Скорость конверсии в аргоне (K_1), Ки/ч	Скорость конверсии в смеси Ar + H_2 (K_2), Ки/ч	Отношение концентораций H_2/T	Отношение скоростей конверсии K_1/K_2
3,7	$4{,}25 \cdot 10^{-4}$	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$	471	200
11,4	$7{,}0 \cdot 10^{-4}$	$9{,}5 \cdot 10^{-6}$	153	70
174	$9{,}2 \cdot 10^{-3}$	$9{,}3 \cdot 10^{-4}$	10	10

Исследовано влияние некоторых конструкционных материалов технологического оборудования (перчаточных боксов) на превращение Т в НТО (табл. 2.2).

Установлено, что эти материалы не оказывают влияния на скорость превращения Т в НТО [4].

Таблица 2.2

Результаты исследования каталитического влияния некоторых материалов на конверсию Т в НТО

Материал	Концентрация трития, Ки/л	Конверсия трития при наличии материала, %	Контрольный опыт
Резина (каландр) $S = 50$ см^2, $V = 0{,}2$ л	0,01	0,43±0,07	0,45±0,05
Нержав. сталь $S = 50$ см^2, $V = 0{,}2$ л	12,2	5,70±0,30	6,50±0,40
Медь $S = 50$ см^2, $V = 0{,}2$ л	23,6	4,40±0,10	6,30±0,20
Оксид железа, M = 10 г	16,2	5,00±0,20	5,10±0,10

Экспериментально определены константы диффузии Т через металлы и полимерные материалы, а также диффузии НТО через резины и термопластики [2, 5]. Установлено, что процессы газо- и паропроницаемости подчиняются закону диффузии Фика [6], в соответствии с которым основными характеристиками материалов являются:

– постоянная проницаемости, определяемая количеством газа (Q_T) при нормальном давлении, проходящем в единицу времени через мембрану единичной площади и толщины;

– коэффициент диффузии, определяющий скорость процесса сорбции, см^2/с;

– константа растворимости, которая определяет количество газа, растворенного в единичном объеме, отнесенном к единичной разнице давлений.

На рис. 2.1 представлена экспериментальная зависимость количества диффундирующего Т через сталь толщиной 0,01 см от времени. Отрезок вре-

мени, отсекаемый на оси абсцисс касательной к диффузионной кривой, называется временем задержки и является одной из диффузионных характеристик материала, характеризующей выход на стационарную диффузию.

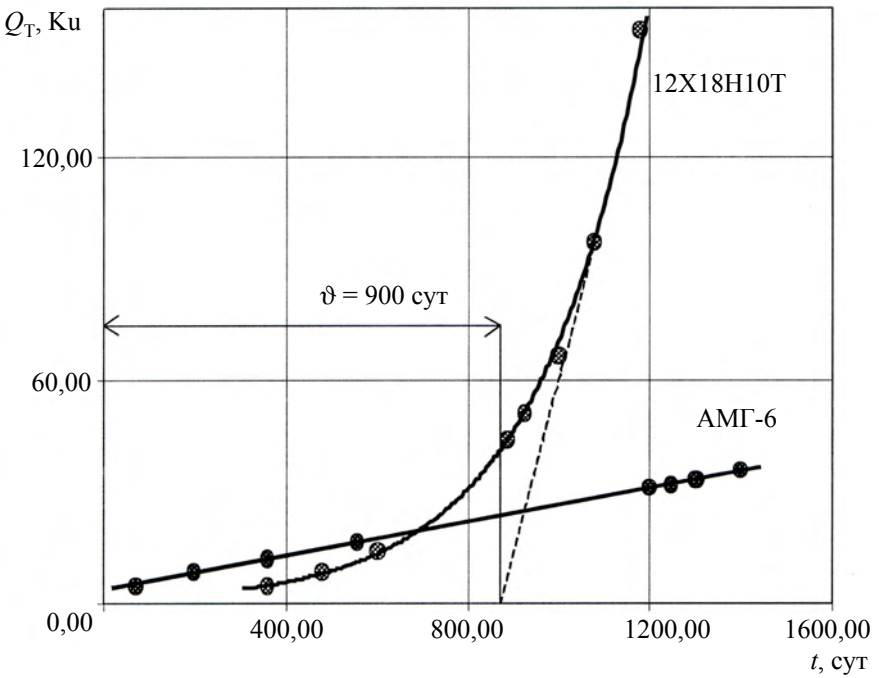


Рис. 2.1. Зависимость $Q_T = f(t)$ при диффузии трития при $T = 20$ °С

Время задержки – важная характеристика, которая определяет срок службы элементов технологического оборудования (трубопроводы, вентили, прокладки и др.) до их замены, т. е. сроки проведения планово-предупредительного ремонта.

Экспериментальные данные по диффузионным характеристикам металлов и термопластиков представлены в табл. 2.3 и 2.4.

Из данных табл. 2.3 видно, что НТО проникает через полимерные материалы значительно быстрее, чем Т (в 4–50 раз).

Полученные константы растворимости, сорбции и десорбции Т и НТО в металлах и полимерных материалах свидетельствуют о том, что при выдержке материалов в среде с содержанием Т, равном 1 Ки/л, растворимость Т (в единицах (Ки/см^3) составляет:

– для нержавеющих и углеродистых сталей – $(6{,}0-220)\cdot 10^{-6}$;

– для алюминиевых сплавов – $(1{,}0-2{,}5)\cdot 10^{-4}$;

– для резин и полимеров – $(1{,}5-30)\cdot 10^{-5}$; растворимость НТО в этих материалах составляет $1{,}7\cdot 10^{-3}-5{,}5\cdot 10^{-1}$.

Таблица 2.3

Диффузионные характеристики резин и термопластиков по отношению к Т и НТО

Материал	Толщина, мм	Время задержки для Т, с	Время задержки для НТО, с	Коэффициент проницаемости трития, ·10e11	Коэффициент проницаемости НТО, $см^2/с$, ·10e10	Коэффициент диффузии трития, $см^2/с$	Коэффициент диффузии НТО, $см^2/с$	Коэффициент растворимости трития, $Ки/см^3$	Коэффициент растворимости НТО, Ки/л
Натуральный каучук	0,2		3720	33,0±2,0	2 ±4,6	1, · 10e-8	1,80 · 10e-8	3,0 · 10e-4	1,2 · 10e-1
Резина каландр	1,0	255	10e5	30,5±1,0	1 ±1,4	6, · 10e-6	2,0 · 10e-8	4,64 · 10e-5	5,9 · 10e-2
Хлоропреновый латекс	0,5	8	–	9,3±0,8	±0,9	1, · 10e-6	–	6,64 · 10e-5	5,51 · 10e-1
Фтор-каучук	0,64	1272	3·10e5	3,90±0,32	1	5,37 · 10e-7	7,0 · 10e-9	7,3 · 10e-5	1, · 10e-3
Бутил-каучук	0,62	2160	5·10e4	3,44±0,84	1,20	1,20 · 10e-6	1,1 · 10e-8	3,3 · 10e-5	1, · 10e-2
Поливинилхлорид	0,22	90	360	13,4±0,4	12 ±6,5	9 · 10e-7	2,67 · 10e-7	1,49 · 10e-4	4,78 · 10e-2
Политэтилен (0,92 $г/см^3$)	0,11		180	5,25±0,48	±0,2	1,34 · 10e-7	1,12 · 10e-7	3,9 · 10e-4	4, · 10e-3
Фторопласт-26	0,22	75	1080	1,65±0,09	±0,7	1, · 10e-6	5,0 · 10e-8	1,53 · 10e-5	2,02 · 10e-2
Лавсан	0,07	75	900	0,56±0,02	±0,1	1, · 10e-7	2,87 · 10e-9	4,5 · 10e-5	1, · 10e-1
Перфоль ПК-4	0,06	120	1500	0,46±0,01	±1,0	5 · 10e-8	4,0 · 10e-9	9,2 · 10e-5	1,1 · 10e-1

Таблица 2.4

Параметры диффузии трития через некоторые металлы

Материал	Температура, °С	Толщина, мм	Время задержки	Коэффициент проницаемости, $см^3 \cdot см/см^2 \cdot с \cdot атм^{1/2}$	Коэффициент диффузии, $см^2/с$	Коэффициент растворимости	
						$см^3/см^3 \cdot атм^{1/2}$	$Ки/см^3$ $(Ки/л)^{1/2}$
Алюминиевый сплав АМГ-6	20 228	0,02 0,045	3600 сут 30 ч	10^{-15} $4,9 \cdot 10^{-12}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$ $3,4 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$ $1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$ –
Алюминиевый сплав АМЦ	222	0,	100 ч	$1,7 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	–
Нержав. сталь 12Х18Н10Т	20 222	0,01 0,08	900 сут 100 ч	$9,4 \cdot 10^{-16}$ $2,2 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$ $2,3 \cdot 10^{-9}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$ $1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$ –
Сталь 20	20	0,037	110 ч	$6,8 \cdot 10^{-14}$	$5,8 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Свинец	20	0,5	–	$2 \cdot 10^{-12}$	–	–	–

Металлы, длительно контактирующие с чистым Т, могут загрязняться до нескольких тысяч Ки/кгс, а жидкости (масло вакуумных насосов) – до сотен Ки/кгс, поэтому при временном хранении и утилизации отходов тритиевого производства следует иметь в виду, что скорость выделения Т из отходов сопоставима со скоростью поглощения и может достигать нескольких лет.

Резины и полимерные материалы выделяет до 90 % растворенной НТО в течение 1–125 ч в зависимости от типа материала.

Загрязнение поверхностей металлов НТО при времени экспозиции 1–6 суток практически не зависит от типа материала, но зависит от содержания влаги в газовой среде оборудования.

Величина поверхностного загрязнения при одинаковых значениях $C_{НТО}$ пропорциональна содержанию НТО в газовой среде. Это обусловлено конденсацией влаги на поверхностях оборудования.

При длительной экспозиции (более 1 года) загрязнение материалов НТО повышается более чем в 10 раз по сравнению с малым временем экспозиции. При длительном контакте на поверхности металлов образуются гидроокисные пленки, приводящие к повышенному загрязнению.

Это подтверждается исследованиями по десорбции НТО с металлических поверхностей. Десорбция НТО после времени экспозиции до 6 суток происходит относительно быстро (рис. 2.2)

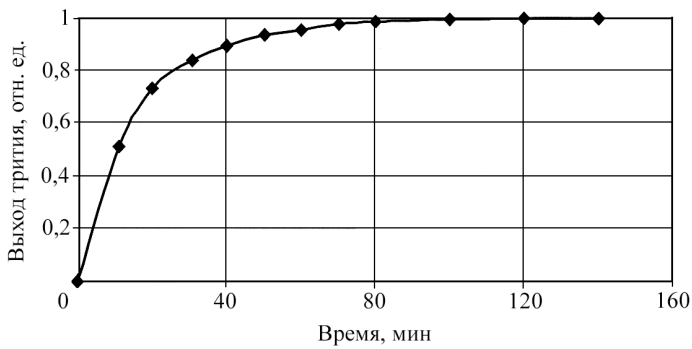


Рис. 2.2. Выход НТО с металлических поверхностей после кратковременной экспозиции

В течение 1 ч выделяется до 95 % сорбированной НТО.

Начальная скорость десорбции при этом составляет $(2-5)\cdot 10^{-8}$ Ки/см$^2\cdot$мин.

Десорбция НТО с металлических поверхностей при длительной экспозиции (более 1 года) происходит значительно медленнее со скоростью десорбции $10^{-10}-1{,}3\cdot 10^{-9}$ Ки/см$^2\cdot$мин и зависит от величины поверхностного загрязнения, которое может достигать $2\cdot 10^{-4}$ Ки/см^2.

Полученные данные о сорбции и десорбции Т и НТО конструкционными материалами свидетельствуют о том, что технологическое оборудование является источником поступления Т и НТО в воздух рабочих помещений

и окружающую среду даже при отсутствии технологических операций с Т и его соединениями.

Перчаточный бокс (4 перчатки) объемом 1 $м^3$ из нержавеющей стали с резиновыми герметизирующими прокладками продували сухим воздухом в течение 3-х часов со скоростью 3,6 $м^3$/ч. После трех часов продувки содержание Т в боксе снизилось в 620 раз, а НТО – в 110 раз (рис. 2.3).

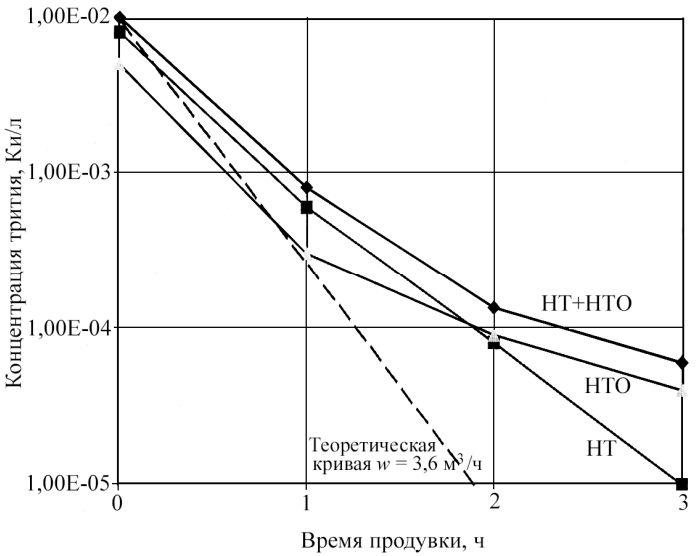


Рис. 2.3. Изменение концентрации Т и НТО в боксе в результате продувки

Кривые снижения содержания Т в боксе не соответствуют теоретической кривой, вычисленной для экспоненциальной зависимости с константой обмена 3,6 $ч^{-1}$.

Это несоответствие особенно значительно после 1 ч продувки. Так до 1 ч постоянная снижения концентрации Т составляет 2,9 $ч^{-1}$, а для НТО – 2,7 $ч^{-1}$. После 1 часа продувки эти константы снижаются до 0,5 $ч^{-1}$ для Т и до 0,6 $ч^{-1}$ для НТО.

Это свидетельствует о том, что сначала Т и НТО удаляются из газовой среды бокса со скоростью, близкой к теоретической. Затем происходит удаление Т и НТО, десорбирующихся с поверхностей оборудования и растворенных в конструкционных материалах. При этом происходит относительное обогащение среды боксов НТО, которая удаляется медленнее, чем Т (рис. 2.3).

Исследовалось также накопление Т и НТО в указанном боксе в течение 12 суток. За это время суммарная концентрация (Т и НТО) в боксе возросла с $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ Ки/л до $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ Ки/л, а концентрация НТО – с $2{,}6 \cdot 10^{-5}$ Ки/л до $5{,}6 \cdot 10^{-4}$ Ки/л и составила 40 % от суммарного содержания трития в боксе.

Накопление Т в боксе имеет экспоненциальный характер с константой $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ $ч^{-1}$ для Т и $2{,}7 \cdot 10^{-2}$ $ч^{-1}$ для НТО. За 12 суток в объеме бокса из кон-

струкционных материалов выделилось 1,4 Ки Т и НТО. При этом начальная скорость десорбции составила $2 \cdot 10^{-2}$ Ки/ч для Т и $5 \cdot 10^{-3}$ Ки/ч для НТО.

Оценки показывают, что при длительной эксплуатации технологического оборудования количество сорбированного и растворенного в конструкционных материалах Т и НТО может достигать 1 % от количества переработанного в оборудовании трития. При этом в течение времени происходит относительное обогащение среды оборудования НТО.

На основании выполненных исследований по сорбции-десорбции НТО сотрудниками ВНИИЭФ совместно с ГНЦ ИБФ впервые в отечественной практике разработаны допустимые нормативы загрязнения рабочих поверхностей, кожи и средств индивидуальной защиты НТО (табл. 2.5). Разработаны также методики контроля поверхностного загрязнения [7, 8]:

– методика снятия влажных мазков с поверхностей и последующего измерения на жидкостном сцинтилляционном счетчике;

– методика измерения выделяющегося с поверхности Т и НТО с помощью ионизационной камеры;

– методика измерения количества НТО в органических материалах по тормозному излучению трития.

Таблица 2.5

Допустимые уровни загрязнения рабочих поверхностей, кожи, средств индивидуальной защиты оксидом трития

Объект загрязнения	Допустимые уровни, единицы измерения	
	Нефиксированное (снимаемое загрязнение)*, Бк/см^2	Десорбция трития из поверхностей**, Бк/(см^2·ч)
Поверхности помещений постоянного пребывания персонала и находящегося в них оборудования	800,0	40,0
Поверхности помещений периодического пребывания персонала и находящегося в них оборудования	8000,0	400,0
Наружные поверхности дополнительных средств индивидуальной защиты из пластических, прорезиненных и пластикатных материалов, снимаемых в саншлюзах	8000,0	400,0
Поверхности помещений постоянной работы персонала группы Б и находящегося в них оборудования (механические мастерские и др. вспомогательные помещения тритиевого производства)	200,0	10,0
Поверхности оборудования, готовой продукции, инструмента и т. п., передаваемые в бесконтрольное пользование	20,0	2,0

Окончание табл. 2.5

Объект загрязнения	Допустимые уровни, единицы измерения	
	Нефиксированное (снимаемое загрязнение)*, Бк/см^2	Десорбция трития из поверхностей**, Бк/(см^2·ч)
Поверхности вакуумных систем, содержащих тритий (урановые, титановые ловушки, трубопроводы, вентили и др.), управляющие элементы основного технологического оборудования, с которыми постоянно контактирует оператор в процессе работы	1400,0	140,0
Кожа тела человека (руки) после дезактивации	14,0	Не допускается

* – контролируется методом влажных мазков;

** – контролируется скорость десорбции (натекания) оксида трития в замкнутый объем, измеряемая ионизационным методом.

Экспериментально исследованы закономерности формирования радиоактивных отходов при работе с тритием и тритидами металлов. Установлено, что все образующиеся тритийсодержащие отходы относятся к категории радиоактивных (табл. 2.6). При этом объем газообразных отходов в $10^6 - 10^7$ раз больше, чем жидких твердых. В газообразных отходах содержание НТО составляет 50 – 70 % от общей активности.

Таблица 2.6

Формирование радиоактивных отходов в производстве изделий из трития и его соединений

Вид отходов	Объем, отн. ед.	Относительная активность отходов, %	Средняя удельная активность отходов, Ки/л
Газообразные	$3 \cdot 10^7$	26,4	$3 \cdot 10^{-8}$
Жидкие	51	1,8	0,001
Твердые	1	71,8	2,5

Примечание. Выбросы Т в атмосферу после системы очистки от Т и НТО. Без очистки газообразные отходы составляют более 90 % от общей активности отходов.

Изучены источники поступления Т в газообразные выбросы в процессе выполнения технологических операций в оборудовании (табл. 2.7).

Видно (табл. 2.7), что основным источником поступления Т в атмосферу является технологическое оборудование (отходящие газы). При этом в технологических отходящих газах может содержаться свыше 90 % НТО.

Жидкие радиоактивные отходы образуются при проведении дезактивационных работ, влажной уборке помещений и стирке спецодежды. Удельная активность этих отходов не превышает 10^{-5} Ки/л. Но по объему эти отходы

составляют более 99 % от общего количества жидких отходов. К жидким отходам относится загрязненное Т масло форвакуумных насосов, которое по объему не превышает 1 % от общего количества жидких отходов. Загрязнение масла насосов Т может достигать 700 Ки/л при среднем уровне загрязнения 10–15 Ки/л. При этом 50 % активности масла обусловлено растворенным Т и НТО, а остальная часть – органически связанным Т.

Таблица 2.7

Вклад различных источников в газообразные отходы

Источник выброса	Доля активности отходов, %
1. Откачка технологического оборудования	15
2. Вскрытие оборудования, контейнеров	42
3. Нагревание урановых ловушек	27
4. Аварийные выбросы	10
5. Общеобменная вентиляция	6
Полное количество	100

К твердым радиоактивным отходам относится все, что находилось в полости технологического оборудования (инструмент, оснастка, детали оборудования). Значительное количество твердых отходов образуется в рабочих помещениях: средства индивидуальной защиты (перчатки, нарукавники, противогазы, пневмокуртки, пневмокостюмы и др.), обтирочный материал (марля, вата), строительный мусор и различного рода упаковки или изделия из Т.

С целью изучения возможности извлечения Т из газообразных технологических отходов исследовали активность катализаторов окисления Т: Pt, Pd, Ni, CuO, PdO в различных газовых смесях (воздух, аргон, водород), а также свойства различных адсорбентов НТО (силикагель, синтетические цеолиты, дистиллированная вода) при различной удельной активности паров НТО [3, 9].

Установлено, что наибольшей потенциальной активностью обладают Pt и Pd на носителе Al_2O_3 (рис. 2.2). Кроме того, с помощью PdO на Al_2O_3 можно извлекать Т из газовых смесей, не содержащих кислород. При этом не требуется предварительного нагрева катализатора.

Наилучшим адсорбентом паров НТО являются синтетические цеолиты NaA. Их адсорбционные свойства увеличиваются с увеличением удельной активности паров НТО (рис. 2.4).

На основе принципа каталитического окисления Т и адсорбции НТО разработаны различные способы и устройства для извлечения Т и НТО из газовых смесей в статических и динамических условиях [2].

Проведены исследования по извлечению Т из масла форвакуумных насосов. Термовакуумным способом, а также барботированием газов можно удалить растворенные Т и НТО. После этого масло может быть отверждено парафинированием, битумированием и цементированием (с добавкой гипса) [10].

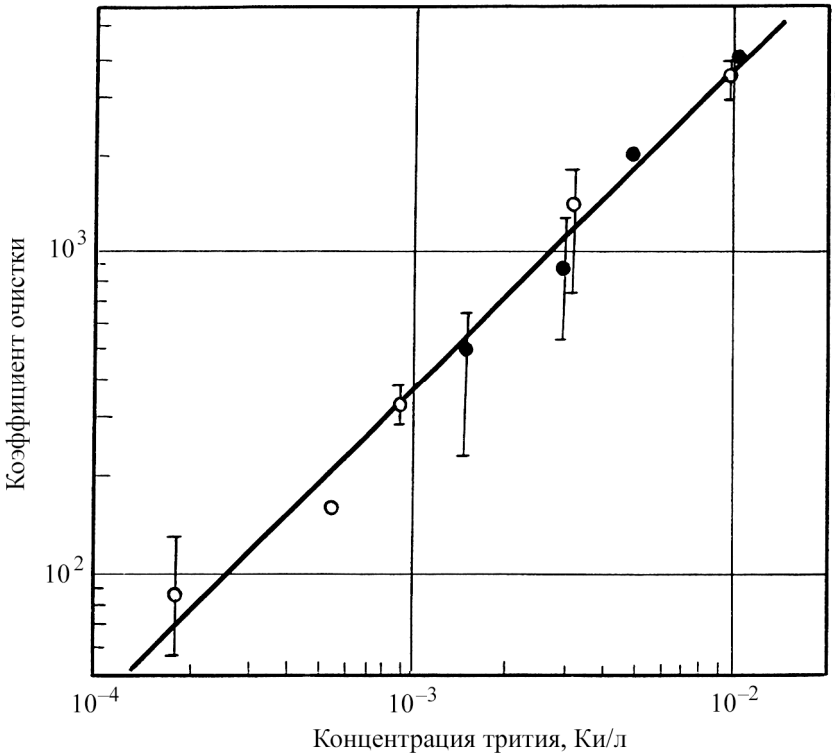


Рис. 2.4. Зависимость эффективности конверсии платинового катализатора от концентрации трития: ○ – воздух; ● – аргон

Изучены свойства высококонцентрированной ДТО с 50 % содержанием Т в процессе хранения (до 1 года). Установлено, что в начальный период хранения рост давления в ампуле обусловлен продуктами радиолиза ДТО, а в дальнейшем – образованием гелия-3 [11]. Давление продуктов радиолиза можно снизить с помощью катализаторов (Pt, Pd в виде проволоки), вводимых в газовый объем ампулы (рис. 2.5).

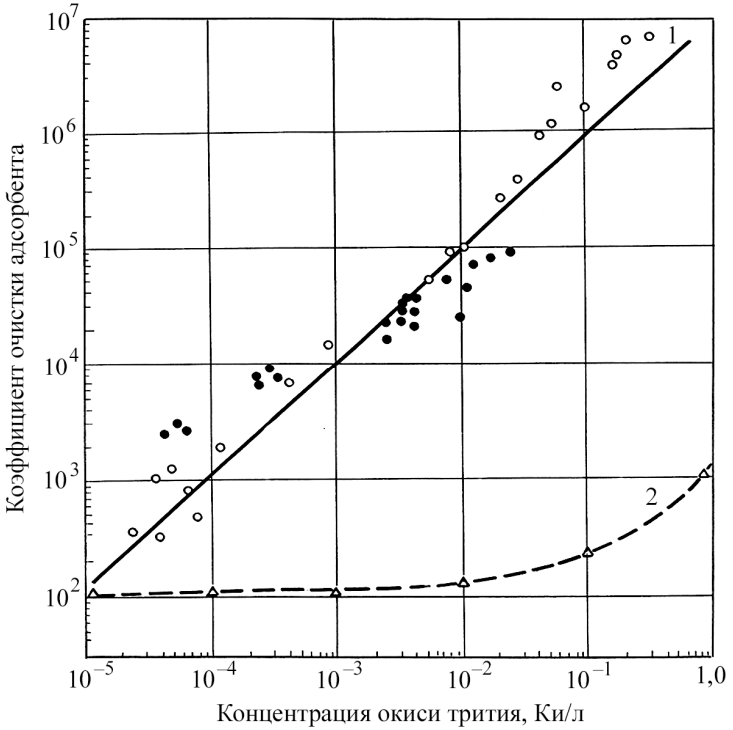


Рис. 2.5. Эффективность адсорбции паров НТО от их удельной активности:
○ – воздух; ● – аргон

3. Технологические разработки

На основании результатов исследований выполнен ряд разработок, направленных на повышение безопасности тритиевых технологий. Для проведения операций с Т и его соединениями с металлами разработаны специальные боксы (рис. 3.1) и вакуумные установки (рис. 3.2), выполненные из нержавеющей стали и алюминиевых сплавов.

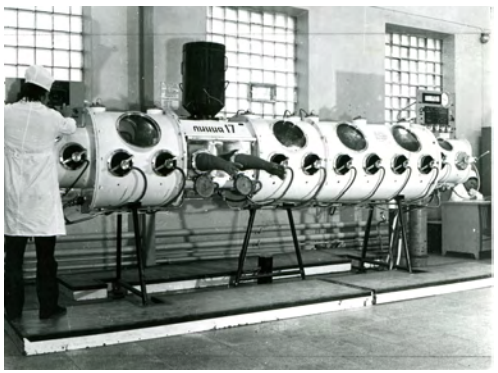


Рис. 3.1. Линия перчаточных боксов

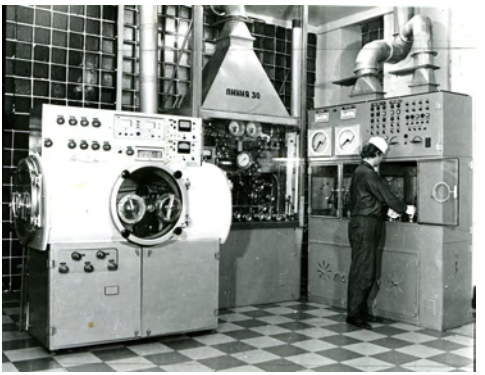


Рис. 3.2. Вакуумная установка

Боксы имеют двухстенную конструкцию с вентиляцией межстеночного пространства и оборудованы вентилируемыми перчатками. Эти боксы имеют блочную конструкцию и могут быть смонтированы в технологическую линию.

Вакуумные установки предназначены для работ с Т в условиях повышенного давления. Они оборудованы системой дозирования Т и мембранными (безмасленными) насосами. Боксы и установки соединены с ресиверами (вакуумируемые емкости объемом 1,2 $м^3$), оборудованными ионизационными камерами для измерения содержания Т (рис. 3.3). Ресиверы заполняются отходящими технологическими газами. Извлечение Т и НТО из ресиверов осуществляется с помощью установок газоочистки (рис. 3.4).



Рис. 3.3. Ресиверы

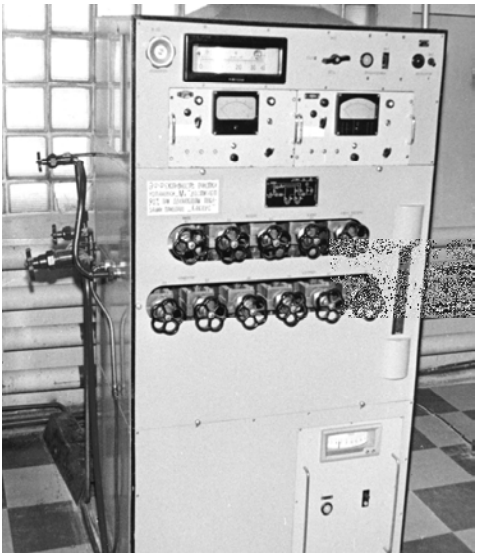


Рис. 3.4. Установка газоочистки

Принцип действия установок газоочистки основан на каталитическом окислении Т и адсорбции НТО синтетическими цеолитами NaA. Эффективность извлечения Т и НТО составляет до 99,95 %. После очистки в режиме рециркуляции газы из ресиверов откачиваются форвакуумными насосами и сбрасываются через вентиляционную трубу в атмосферу.

При этом на выходе форвакуумных насосов установлены фильтр-пробки (рис. 3.5), которые состоят из маслоотбойника, элемента для улавливания паров масла (силикагель), а также каталитического и адсорбционного узлов. Эффективность упаковывания Т и НТО составляет до 99 %.

Для очистки от Т газовых смесей, не содержащих кислород, разработан трехступенчатый фильтр, состоящий из колонки с таблетками из сплава Ti + 30 % Mo, конвертора с катализатором PdO и адсорбера с цеолитом NaA. Такие фильтры, как правило, устанавливают на входе форвакуумных насосов с целью предотвращения загрязнения масла. Эффективность извлечения Т составляет до 99,99 %.

Процессы сброса газов из боксов и установок в ресиверы и их очистка автоматизированы. Разработана автоматизированная система «Выброс» для контроля количества Т, выбрасываемого в атмосферу.

Для извлечения Т и НТО из объемов контейнеров в процессе хранения в них изделий и отходов разработаны сорбционные элементы (рис. 3.6), размещенные в контейнерах. Эффективность работы этих элементов представлена в табл. 3.1.

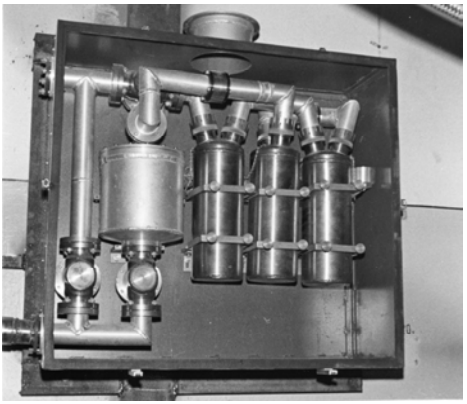


Рис. 3.5. Фильтр-пробка

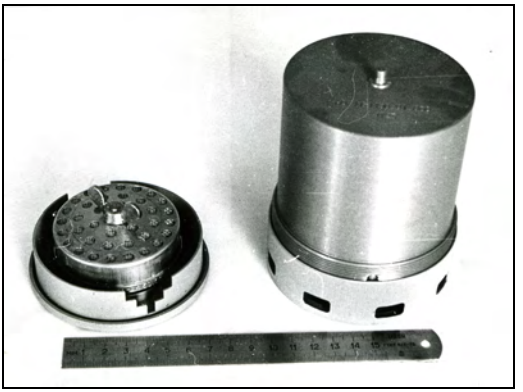


Рис. 3.6. Сорбционные элементы

Таблица 3.1

Эффективность поглощения НТО сорбционными элементами

Продолжительность опыта, ч	Концентрация НТО в контейнере, Ки/л		Эффективность извлечения НТО, %
	Отходы	Отходы с сорбентом	
10	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	98,0
20	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	99,0

Для извлечения Т и НТО из воздуха рабочих помещений в случае аварии разработана мобильная автоматизированная установка газовой очистки (МАУГОС), которая извлекает Т и НТО в режиме рециркуляции с производительностью 1000 $м^3$/ч (рис. 3.7–3.10).

Металлические отходы (детали оборудования, трубопроводы, инструмент, оснастка) подвергают нагреванию в вакууме до температуры ~1000 °С. Выделяющийся Т улавливают установками газоочистки.

Другие твердые отходы (перчатки, прокладки, средства индивидуальной защиты и др.) выдерживают в герметичных емкостях с сорбционными элементами. Затем отходы прессуют, упаковывают в металлические емкости и отправляют на захоронение.

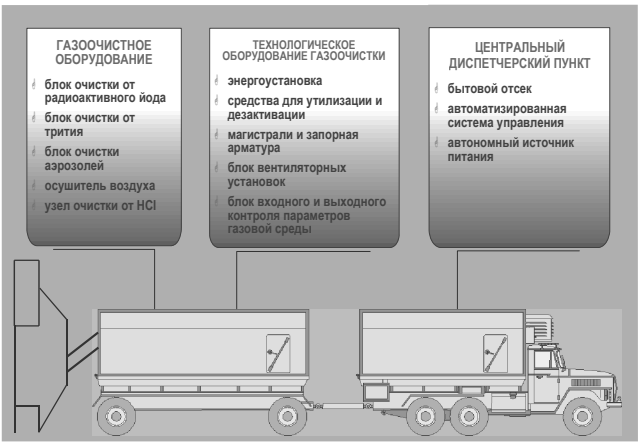


Рис. 3.7. Компоновка установки

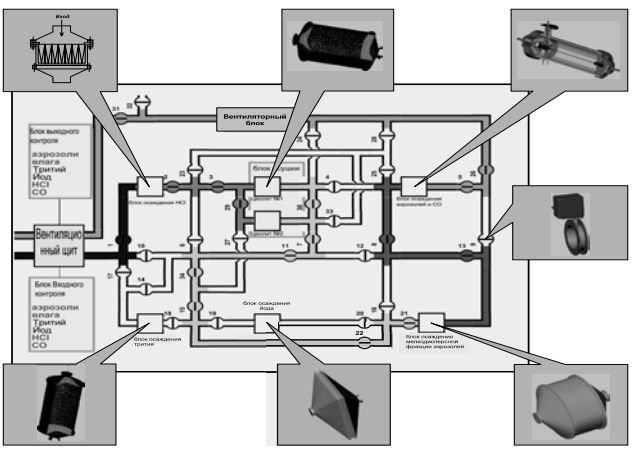


Рис. 3.8. Пневматическая схема

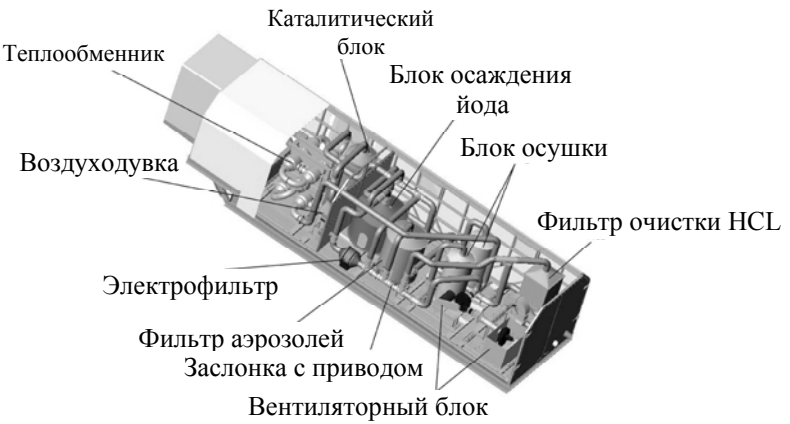


Рис. 3.9. Расположение узлов в фургоне



Рис. 3.10. Разработчики установки у фургона

4. Результаты внедрения разработок

Внедрение разработок в производственную практику ВНИИЭФ привело к снижению дозовых нагрузок на персонал за счет внутреннего поступления НТО более чем в 50 раз: с 1–5 бэр в год до 0,03–0,1 бэр в год. Выбросы Т в окружающую среду сократились более чем в 200 раз.

Создается практически безотходная технология работ с тритием и его соединениями, поскольку извлеченный из отходов Т перерабатывается на ПО «Маяк» и возвращается в производство.

Экономический эффект от внедрения разработок оценивается в 1,5 млн. долларов США за счет сокращения технологических потерь Т, снижения ущерба для окружающей среды и коллективных доз облучения персонала и населения.

5. Заключение

Располагая уникальными тритиевыми технологиями и квалифицированными кадрами, ВНИИЭФ совместно с ГНЦ Курчатовский институт, ГНЦ ИБФ, ВНИИТФ, ВНИИНМ и др. принимали участие в разработке концептуального проекта ИТЭР.

Материалы, представленные в докладе, послужили основой для разработки санитарных правил СП 2.6.1 «Радиационная безопасность при работе с тритием и его соединениями (СП РБ–РТС-04)», утвержденных на федеральном уровне и введенных в действие с 01.07.2004 г.

Список литературы

1. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99). СП 2.6.1.758-99, Минздрав России, М., 1999.

2. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. Энергоатомиздат, 1984.

3. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Окисление трития под действием собственного излучения. Атомная энергия. 1973. Вып. 35. С. 379

4. Belovodsky L. F., Gaevoy V. K. Behavior of tritium in the environment. Conversion of tritium to HTO. SE-T3-03 (USSR), ITER-SA-4-9-81, Garshing, FRG, 1989.

5. Гаевой В. К., Беловодский Л. Ф., Гришмановский В. И. Установка для определения проницаемости бета-активных газов через некоторые материалы. Заводская лаборатория. 1976. Вып. 5. С. 552.

6. Беррер Р. Диффузия в твердых телах. Пер. с англ. под. ред. Б. С. Тазулакова, изд-во иностр. литературы, М., 1948.

7. Belovodsky L. F., Gaevoy V. K. Equipment detritation during replacement and repair. SE-T14-01 (USSR) 6/89, ITER-II-SA-4-9-108, Garshing, FRG, 1989.

8. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Дезактивация некоторых органических материалов от окиси трития. ЦНИИАтоминформ. Вып. 1, М., 1975. С. 7.

9. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И., Нефедов Н. В. О возможности очистки газовых отходов ядерной энергетики от трития. Атомная энергия, 38. Вып. 4. 1975. С. 217.

10. Матвеев С. С. Методы обращения с жидкими отходами тритированного масла вакуумных насосов. Труды российско-американского симпозиума «Вредные материалы», ВНИИЭФ, Арзамас-16, 1994.

11. Беловодский Л. Ф. Исследования и разработки ВНИИЭФ в области обеспечения безопасности и защиты окружающей среды при работе с тритием и его соединениями. Труды российско-американского симпозиума «Вредные материалы», ВНИИЭФ, Арзамас-16, 1994.

СЕКЦИЯ 1

ИЗОТОПЫ ВОДОРОДА И ТЕРМОЯДЕРНЫЙ СИНТЕЗ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА И ОСАЖДЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ИТЭР

А. Е. Городецкий, В. Л. Буховец, Р. Х. Залавутдинов, И. И. Архипов, А. П. Захаров

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия
aegorodetsky@mail.ru

С помощью струевой техники выполнен сравнительный анализ закономерностей осаждения аморфных углеводородных (a−C:H) пленок из метильных радикалов, переносимых газом-носителем $CH_4/C_2H_y/H_2$ (y = 2, 4, 6), в кварцевой трубе с цилиндрическими вставками из Cu, Ni, Fe, W и нержавеющей стали (SS) как исходной, так и покрытой тонкими пленками Pd или Rh в интервале температур 300−1000 К. Процесс осаждения метила полностью подавлялся в секции трубы с температурой 380−800 К для всех перечисленных вставок. Интервал температур 400−800 К, в котором осаждение углерода из метильных радикалов отсутствовало, был назван «температурным транспортным окном» (ТТО).

Наиболее эффективным катализатором реакции гидрирования оказалась SS. Радикалы и ненасыщенные углеводороды, способные к полимеризации при 300−400 К, полностью выводились из потока газаносителя ($CH_4/C_2H_y/H_2$) за несколько сотен соударений с поверхностью SS с температурой 420−470 К. Показана возможность создания рекомбинационного фильтра из SS для углеводородных радикалов (осуществление реакций гидрирования радикалов), переносимых ламинарным потоком $CH_4/C_2H_y/H_2$.

Нанесение на SS тонкой пленки Pd (около 10 нм) не приводило к увеличению эффективности поверхности по отношению к реакциям рекомбинации радикалов. В то же время пленки Rh повышали каталитическую эффективность поверхности SS по отношению к реакциям гидрирования метила и ненасыщенных углеводородов (380−420 К).

Полученные данные использовались при выборе температурных режимов конструкционных элементов дивертора ИТЭР, изготовленных из вольфрама и нержавеющей стали, и их относительном размещении.

Введение

В настоящее время в особо энергонапряженных узлах дивертора (зоны приема отработанной D/T/He плазмы) строящегося термоядерного реактора ИТЭР предполагается использовать углеродные композиты. Недостатком углеродных материалов является их склонность к эрозии при взаимодействии с плазмой с образованием широкого спектра углеводородных радикалов и молекул. Часть углеводородных частиц, главным образом метил, способна к вторичному осаждению в затененных от плазмы местах реактора и откачиваю-

щем тракте. Осажденные углеводородные пленки могут содержать значительные количества «омертвленного» трития, предельное количество которого не должно превышать 700 г.

Проблема максимального подавления или контролируемого осаждения углеводородных радикалов и молекул в диверторе и откачивающем тракте ИТЭР с целью минимизации накопления трития в машине остается одной из приоритетных научных и инженерных задач в проекте ИТЭР [1].

Одним из возможных решений указанной проблемы является попытка осуществить реакцию гидрирования углеводородных радикалов и ненасыщенных углеводородных молекул на выходе из дивертерного объема при столкновении с поверхностью откачного тракта и превращении их в метан.

Почему желательно преобразовать радикалы (и другие ненасыщенные углеводороды) именно в метан? Потому что метан является одним из наиболее удобных углеродсодержащих газов с точки зрения технологических манипуляций с отработанным термоядерным топливом. При 300−500 К метан химически не взаимодействует с материалами вакуумной камеры ИТЭР. Только при $T > 500$ К возможна диссоциативная хемосорбция метана с очень низкими коэффициентами осаждения 10^{-8}–10^{-6}. В то же время метан эффективно поглощается активированным углем при 100 К и десорбируется при температурах более высоких (150−170 К), чем дейтерий и тритий (70−90 К) [2]. Такое поведение метана является удобным при криогенной откачке отработанной D/T/He/CH_4 смеси и дальнейшей ее переработке.

В связи со сказанным была сформулирована задача поиска катализатора гидрирования метила и превращения его в метан в потоке отработанного термоядерного топлива.

В экспериментах принимал активное участие С. П. Внуков, скоропостижно скончавшийся в 2006 году.

Методика эксперимента

Для изучения процессов транспорта, конденсации и рекомбинации CH_3 радикалов была использована цилиндрическая кварцевая труба радиусом 1 см и длиной 100 см (рис. 1). Источником нейтральных радикалов являлся высокочастотный (ВЧ) индукционный разряд на входном конце трубы в протоке метана (давление CH_4 − 30 Па при расходе 6,9 мл(н)/мин). Средняя линейная скорость потока составляла 120 см/с. Разряд был ограничен стальной сеткой с размером ячейки в несколько десятых мм [3, 4]. За сеткой, в направлении газового потока, выделенная часть трубы с нейтральной смесью протяженностью 15 см могла нагреваться передвижной цилиндрической печью до 1000 К. Если при определенных условиях (температура, состав газовой смеси) углеводородные пленки покрывали стенки трубы, то имело смысл говорить о взаимодействии радикалов с углеводородной пленкой. В отсутствии осаждения (такая ситуация имеет место при 380−470 К) можно анализировать реакции рекомбинации радикалов, сталкивающихся с поверхностью конкретного материала. В литературе описанный метод определения

вероятности гибели активных частиц является одним из вариантов струевых методов [5]. Далее мы будем употреблять термин углеродные пленки, так как метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) позволяет определять только содержание углерода в пленках.

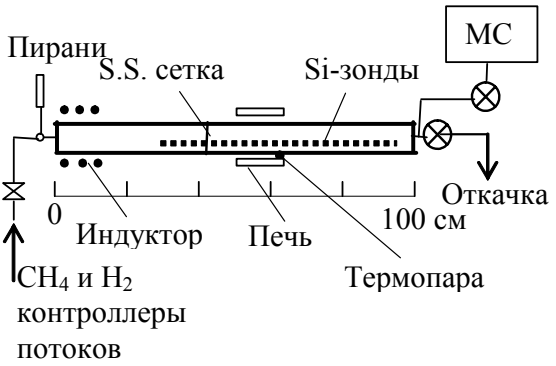


Рис. 1. Схема установки

Перед опытом по всей длине трубы размещались кремниевые зонды размером 10×5×0,3 мм. После опыта Si зонды извлекались из трубы и массовая толщина углеродных пленок (мкг/см^2 или ат. С/см^2) определялась методом РСМА по интенсивности излучения линии углерода CK_α с энергией гамма-кванта 282 эВ.

В водородно-метановом ВЧ разряде кроме радикалов − метила и атомарного водорода − присутствовали углеводороды типа C_2H_y и C_3H_y, где y = 2, 4, 6, 8. Содержание указанных газов в смеси определяли в опытах с азотной ловушкой. Газы типа C_2H_y и C_3H_y конденсировались при температуре жидкого азота. При контролируемом повышении температуры охлажденного участка, упомянутые углеводороды вновь переходили в газообразное состояние. Одновременное измерение давления и температуры выделенного участка трубы позволяло получить спектры термодесорбции и идентифицировать углеводороды. Мы полагали, что углеводородный осадок, оставшийся после повышения температуры до 300 К, был сформирован CH_3 радикалами. Коэффициент осаждения метильных радикалов при 77 К близок к единице.

Совокупность данных по осаждению углеродных пленок и данных по испарению углеводородных конденсатов при 77−300 К в условиях стационарного входного потока чистого метана позволила установить примерный состав газовой смеси, вытекающей из ВЧ источника. В зоне ВЧ разряда около одной десятой части метана превращалась в углеводороды C_2H_y (y = 2, 4, 6) и C_3H_y (y = 6, 8). Примерно одна сотая часть метана трансформировалась в метил (CH_3), покидающий зону разряда и переносимый газовым потоком на десятки сантиметров в область послесвечения. Из-за чрезвычайно низких коэффициентов осаждения углеводородные молекулы типа C_2H_y и C_3H_y [6] не давали заметного вклада в осаждение a−C:H пленок при температурах выше 300 К.

Основной вклад в формирование первичных осадков в области послесвечения давали, главным образом, CH_3 радикалы. После прохождения нагреваемого участка трубы часть CH_3 радикалов трансформировалась (как будет показано ниже) в более тяжелые углеводороды.

«Температурное транспортное окно» для метила (380–800 К)

В многократно повторенных опытах при комнатной температуре стенок скорость осаждения метила в области послесвечения была пропорциональна концентрации радикалов и экспоненциально уменьшалась в направлении потока вдоль трубы (белые квадраты на рис. 2, кривая 2). Процесс осаждения описывался двумя экспонентами с транспортными длинами L_1 = 11см и L_2 = = 28 см [7]. Измеряя длину L (см), коэффициент диффузии активных частиц D ($см^2/с$) в газовом потоке, имеющем среднюю линейную скорость V (см/с) [5, 8], можно определить вероятность (или коэффициент) гибели частиц $\beta = s + \gamma + t \approx$ $\approx 0{,}0005$ при столкновении с поверхностью (рис. 3) [7] по методике, изложенной в [8]. Согласно закону сохранения массы $\beta + r = 1$.

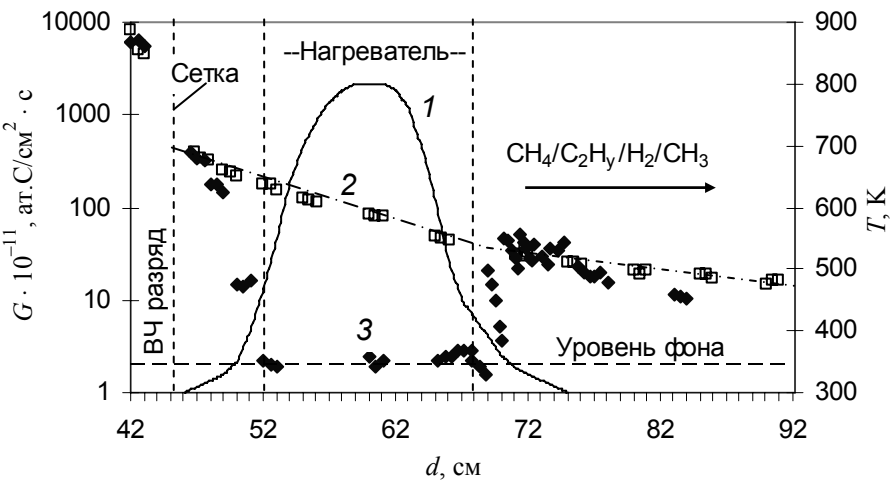


Рис. 2. Температура стенки секции трубы, прогреваемой внешней цилиндрической печью (кривая 1, правая шкала). Изменение скорости осаждения углерода (G) вдоль кварцевой трубы при переносе метила потоком $CH_4/C_2H_y/H_2$ (массив точек 3 − черные ромбы) сквозь нагретую кварцевую секцию. Время осаждения t = 9 ч. Кривая 2 – профиль скорости осаждения углерода при комнатной температуре стенки реактора (t = 4 ч)

Кривая осаждения 2 при 300 К была принята за эталонную и показана на других рисунках с профилями осаждения. Сплошная кривая 1 на всех представленных рисунках показывает изменение температуры стенки в секции трубы, нагреваемой внешней цилиндрической печью.

Общее количество и поток CH_3 радикалов, покидающих зону ВЧ разряда (300 К), были измерены в опытах по осаждению a−C:H пленок в выде-

ленной секции области послесвечения, охлажденной до 77 К. С учетом результатов этих опытов [9] были вычислены концентрация радикалов на выходе из плазмы и коэффициент осаждения метила s = 0,0001 для комнатной температуры, а следовательно, и сумма коэффициентов рекомбинации и превращения $\gamma + t = 0{,}0004$.

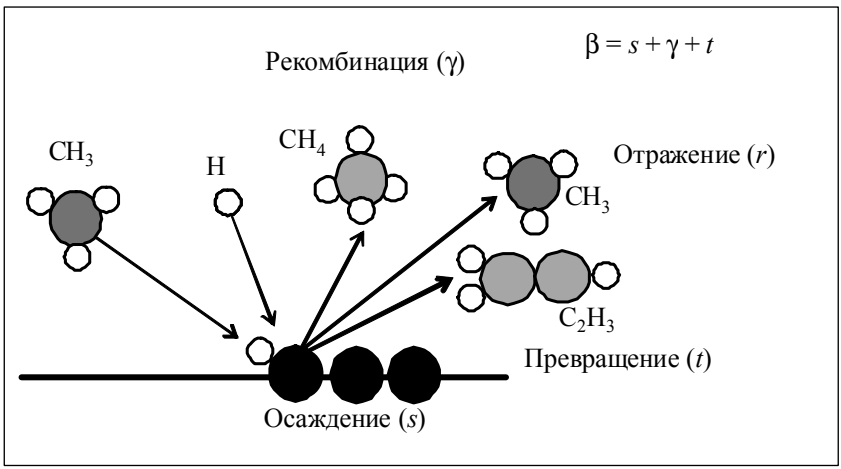


Рис. 3. Реакции, происходящие при столкновении метильного (CH_3) и водородного (H) радикалов с поверхностью углеводородной пленки: рекомбинация с вероятностью γ, превращение в более сложные углеводороды с вероятностью t, встраивание в углеводородную пленку с вероятностью s, отражение CH_3 радикала с вероятностью r. Величины γ, t, s, r в литературе и ниже по тексту также определяются как коэффициенты рекомбинации, превращения, прилипания (осаждения) и отражения

Эксперименты по осаждению углеродных пленок в области послесвечения с выделенной нагретой секцией (длина 15 см) и комнатной температурой на концах трубы выявили необычную закономерность. В секции трубы 45–49 см, граничащей с зоной разряда, с температурой стенки 300 К скорость осаждения углерода, коэффициенты β и s активных частиц, формирующих пленку, оставались неизменными (рис. 2, черные ромбы, массив точек 3). Когда поток частиц проходил через секцию трубы с температурой выше 380 К (координаты 52–68 см), скорость осаждения падала более чем на порядок величины. Коэффициент осаждения метила s уменьшался от 10^{-4} до $(1-5)\cdot 10^{-6}$. В то же время коэффициенты β и $(\gamma + t)$ для метила на поверхности кварца практически не менялись ($s < (\gamma + t)$). Это следует из факта совпадения скоростей осаждения углерода в двух анализируемых опытах в координате 70 см и примерно равных наклонах в изменении скоростей осаждения на длине реактора 70–80 см. При последующем поступлении газа в секцию трубы с температурой стенки, близкой к комнатной, процесс осаждения углерода возобновлялся. Коэффициент s возвращался к прежнему значению. Отсутствие осаждения углерода на кварце и кремнии имело место в прогреваемой секции трубы с температурой стенки 380–800 К. При даль-

нейшем повышении температуры прогреваемой секции (800 – 1000 К) процесс осаждения углерода восстанавливался, а коэффициенты *s* приближались к значению 10^{-4}.

Секция трубы с температурой стенки 380 – 800 К, в которой отсутствовало осаждение a–C:H пленок, была названа «температурным транспортным окном» (ТТО) [10].

Следует отметить, что уменьшение скорости осаждения CH_3 или других углеводородных радикалов при повышении температуры от 300 до 500 К отмечалось в работах [11, 12]. Однако дальнейшая судьба радикалов после контакта газового потока с горячей поверхностью не рассматривалась.

На выходе потока из горячей зоны (68 – 75 см) мы наблюдали осцилляции скорости осаждения углерода. Можно предположить, что при прохождении смеси сквозь горячую зону метил или просто отражался от поверхности, или продукты химического превращения метила переходили в газовую фазу, не успевая сформировать зародыши твердых углеводородных пленок на нагретой поверхности трубы. Однако появившиеся новые газообразные углеводороды могли конденсироваться при их переносе в газе-носителе в более холодные секции трубы. Соотношение между потоками отраженного и трансформированного в новые углеводороды метила зависело от материала вставки и условий переноса (состава смеси, скорости потока, температуры и градиента температуры на выходе из горячей зоны).

Существование ТТО для метила, т. е. интервала температур, в котором отсутствует осаждение радикалов на нагретой стенке, создало предпосылки для поиска катализатора гидрирования радикалов. Такой катализатор должен препятствовать формированию углеродных пленок и обеспечить ускоренную рекомбинацию радикалов и водорода с образованием метана при столкновении частиц с поверхностью.

Выбор материала покрытия и температурного интервала для превращения метила в метан в ТТО

В связи с отсутствием осаждения a–C:H пленок в области ТТО была сформулирована задача поиска катализатора гидрирования метила, осуществляющего эту реакцию в интервале температур 380 – 800 К в движущейся смеси $CH_4/C_2H_y/H_2/CH_3$.

Наиболее простая схема гидрирования реализуется в случае, если поверхность металла покрыта адсорбированным водородом и налетающий радикал, например CH_3 (метил), присоединяет один атом водорода и десорбируется в виде метана:

$$CH_3(g) + H(s) \rightarrow CH_4(g).$$

Однако даже в случае этой простой реакции имеются конкурентные реакционные каналы, затрудняющие гидрирование метила. Адсорбированный метил может потерять один или несколько атомов водорода и превратиться в атом углерода, прочно связанный с поверхностью. Такой атом (или CH ком-

плекс) может оказаться зародышем углеводородной пленки. Реакции между поверхностными комплексами могут приводить к образованию летучих ненасыщенных углеводородов.

В методическом плане эффективность материала как катализатора гидрирования метила проверялась следующим образом. В кварцевую трубу помещалась цилиндрическая вставка из исследуемого материала длиной $\Lambda = 14$ см. Вставка могла прогреваться внешней цилиндрической печью. Каждый радикал, двигаясь внутри вставки, испытывал до 1000 столкновений с поверхностью (коэффициент диффузии радикала в газовом потоке $D = 500-1000$ см^2/с, средняя линейная скорость потока $V \approx 100$ см/с, давление метана на входе в трубу $P \approx 30$ Па, $T = 300-800$ К). После прохождения радикалами нагретой вставки и поступления газа-носителя в секции трубы с понижающейся температурой стенки процесс осаждения углерода восстанавливался. Эффективность металлической вставки как катализатора гидрирования оценивалась по отношению площадей под кривыми осаждения 3 и 2 в конечной секции трубы с координатами 68 – 92 см

На верхней границе ТТО (при $T \approx 800$ К) эффективность вставки из W или прогреваемого отрезка кварцевой трубы (SiO_2) (рис. 4) по отношению к реакции рекомбинации метила оказалась пониженной. В продуктах газовой смеси, вытекающей из секции трубы с повышенной температурой, появлялись углеводороды, конденсирующиеся по мере поступления смеси в секции трубы с более низкой температурой (500 – 350 К).

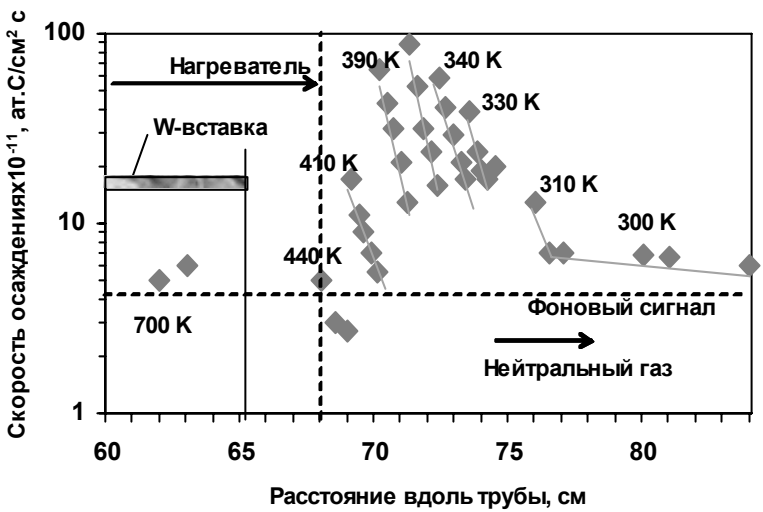


Рис. 4. Колебания скорости осаждения углерода на кремниевых пластинах в области послесвечения после прохождения продуктов CH_4 разряда сквозь вольфрамовую вставку, нагретую до 800 К

Достаточно высокие температуры конденсации пленок указывали на появление относительно тяжелых ненасыщенных углеводородов. Появление

тяжелых углеводородов в процессе гидрирования крайне нежелательно. Они затрудняют получение высокого вакуума и при температурах ниже 380 К конденсируются и полимеризуются [13]. Полимерные осадки могут накапливать значительные количества трития. Для подавления процессов образования ненасыщенных углеводородов дальнейшие опыты проводились на нижней границе ТТО в интервале температур 380–470 К.

Известно [14], что ацетилен на меди можно превратить в этан. Однако одновременно происходит значительная полимеризация ацетилена. Можно выделить три особенности кривых осаждения углерода на меди при температуре вставки 470 К (рис. 5): резкое падение скорости осаждения и, соответственно, коэффициента s непосредственно на входе в ставку; значительные осцилляции в осаждении на кремниевых пластинах при выходе смеси из вставки и прохождении сквозь секции с понижающейся температурой и экспоненциальное падение скорости осаждения с транспортной длиной L = 28 см на конечном, выходном участке трубы. Величина L типична для CH_3 радикалов, формирующих a–C:H пленки при 300 К. Это означает, что радикалы достигали конца трубы.

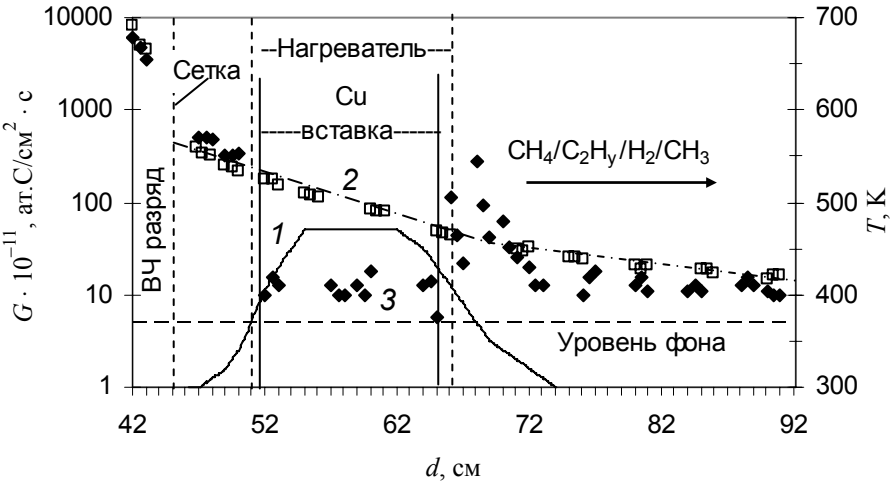


Рис. 5. Изменение скорости осаждения углерода (G) вдоль трубы с нагретой медной вставкой (t = 2 ч) при переносе метила потоком $CH_4/C_2H_y/H_2$ (массив точек 3 – черные ромбы). Обозначения те же, что и на рис. 2.

В опытах со вставками из чистого железа или чистого никеля поверхностные процессы дегидрирования радикалов с последующей полимериизацией происходили достаточно эффективно. На выходе из указанных вставок, когда углеводородная смесь двигалась по трубе с температурой стенки 350–300 К, скорость осаждения a–C:H пленок претерпевала заметные колебания.

Вольфрамовая вставка при 470 К обладала в 2–3 раза лучшей селективностью по отношению к реакции рекомбинации метила с выходом летучих, неконденсирующихся углеводородов, чем при 800 К. Однако осцилляции

скорости осаждения углерода на конечном участке трубы с температурой стенки 380–320 К имели место (рис. 4). Как показал анализ состава и структуры поверхностного слоя с помощью РСМА и дифракции электронов на отражение, в отсутствии осаждения внутренняя поверхность вольфрамовой вставки не оставалась чистой и металлической. На ней формировалась тонкая, масштаба 1 нм, пленка аморфной углеродсодержащей фазы (рис. 6) [15]. На поверхности этого «карбидизированного» слоя и протекали реакции рекомбинации радикалов и формирования новых углеводородных молекул. Карбидизация поверхности в отсутствии осаждения углерода наблюдалась также в опыте с призматической вставкой из шести Si(111) пластин длиной 70 мм, шириной 10 мм и толщиной 0,3 мм, закрепленных на вольфрамовом каркасе.

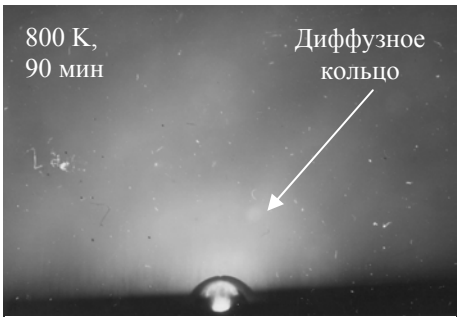


Рис. 6. Диффузное кольцо, относящееся к аморфному углероду на поверхности вольфрама. Дифракция на отражение. Энергия электронов 50 кэВ

В опытах со вставками из нержавеющей стали (SS) скорость осаждения углерода резко падала непосредственно на входе в ставку. Однако на выходе из прогретой зоны скорость осаждения уже не возрастала, а оставалась на уровне предельно измеримой скорости осаждения (рис. 7). Этот факт указывал на возрастание «эффективного» коэффициента рекомбинации γ метила на поверхности стали [10]. Радикалы полностью выводились из откачиваемой смеси ($CH_4/C_2H_y/H_2$) за несколько сотен соударений с поверхностью ($\beta \approx \gamma \approx \approx 5 \cdot 10^{-3}$). При выходе из вставки газ становился химически инертным и осаждение углеводородов при 300 К не происходило**.** Коэффициент *s* имел величину около 10^{-6} при движении смеси вне и внутри вставки. Появившиеся в результате рекомбинации метила сравнительно легкие углеводороды не конденсировались и не осаждались при комнатной температуре.

Дополнительные опыты с укороченными вставками при температуре 420 К показали, что на основе нержавеющей стали можно сконструировать рекомбинационный фильтр CH_3 радикалов, назначение которого – осуществление каталитической реакции гидрирования радикалов, переносимых в газовых потоках водород/метан. Конструкция фильтра должна обеспечить около сотни столкновений радикала с поверхностью. В откачном тракте ИТЭР каждая частица, двигаясь по тракту, может испытать до 10^4 столкновений с поверхностью. Это означает, что удачная конструкция рекомбинационного фильтра может понизить пропускную способность откачивающего тракта не более чем на десять процентов.

После опытов с гидрированием радикалов на поверхности нержавеющей стали (T = 420 К) была предпринята попытка осуществить реакцию гидрирования при более низкой температуре (350–380 К) с минимальным выходом ненасыщенных углеводородов типа C_2H_x и C_3H_x. Известно [14], что существует определенная взаимосвязь между теплотой хемосорбции водорода и скоро-

стью гидрирования углеводородов (рис. 8). Поэтому поверхность нержавеющей стали модифицировали тонкими покрытиями из палладия (Pd) или родия (Rh) толщиной около 10 нм.

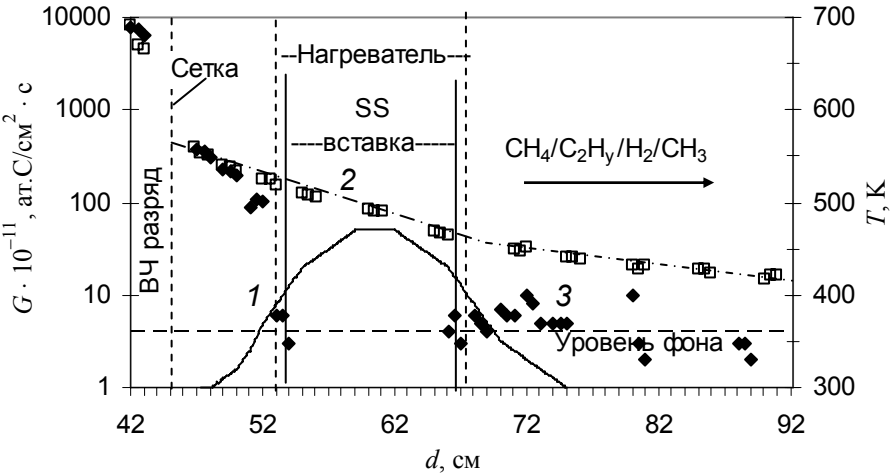


Рис. 7. Изменение скорости осаждения углерода (G) вдоль трубы с нагретой вставкой из нержавеющей стали, (t = 4 ч) при переносе метила потоком $CH_4/C_2H_y/H_2$ (массив точек 3 − черные ромбы). Обозначения те же, что и на рис. 2.

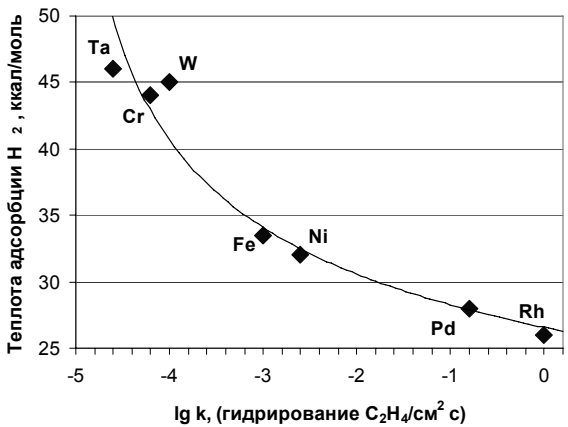


Рис. 8. Скорости гидрирования этилена (C_2H_4)
и теплоты хемосорбции водорода [14]

Pd и Rh являются одними из самых эффективных катализаторов гидрирования. Примерный ряд относительной активности металлов в реакциях гидрирования этилена выглядит следующим образом [14]: Rh>Pd>Pt>Ni>Fe>W>Cr>Ta.

При комнатной температуре скорости осаждения углерода на вставках из SS и Pd/SS мало различались. В случае вставки из Pd/SS скорость осаждения углерода испытывала колебания при выходе газового потока с радикалами

из вставки [16]. В отсутствие градиента температуры такие колебания в скорости осаждения связаны с появлением новых, более тяжелых углеводородов при столкновении радикалов с поверхностью Pd/SS.

Когда температура вставок была повышена до 420 К, осцилляции скорости осаждения углерода на выходе из вставки Pd/SS усиливались. На конце трубы эталонная и анализируемая кривые осаждения оказались параллельны одна другой. Палладиевое покрытие не было способно полностью вывести углеводородные радикалы из газовой смеси. В то же время это покрытие ускоряло процесс образования более тяжелых углеводородов.

В опытах с цилиндрической вставкой Rh/SS скорость осаждения углерода в секциях трубы, расположенных за вставкой, ниже по потоку, падала до фонового значения уже при температуре Rh/SS стенки 380 К (рис. 9). Коэффициент s уменьшался до значений меньше $5 \cdot 10^{-6}$, а коэффициент γ увеличивался до 0,01. Родиевое покрытие способствовало увеличению селективности процесса рекомбинации по отношению к образованию именно легких углеводородов при гидрировании метил-радикалов и других ненасыщенных углеводородов. Проведенные опыты показали, что родиевое покрытие оказалось, в данном случае, более удачным, чем палладиевое покрытие.

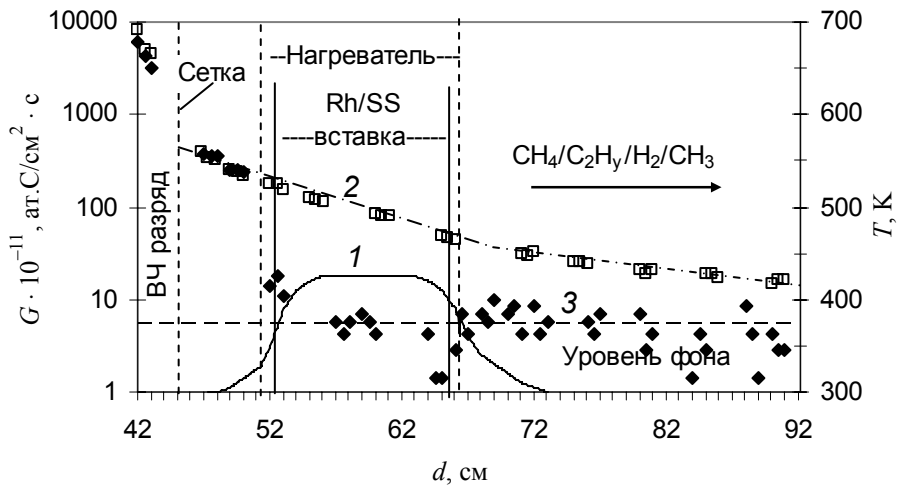


Рис. 9. Изменение скорости осаждения углерода (G) вдоль трубы с нагретой вставкой из Rh/SS (t = 2 ч) при переносе метила потоком $CH_4/C_2H_y/H_2$ (массив точек 3 − черные ромбы). Обозначения те же, что и на рис. 2.

При разбавлении поступающей в ВЧ разряд смеси водородом (CH_4/H_2 = = 1:2) процесс рекомбинации метила на поверхности Pd/SS вставки облегчался. На образцах нержавеющей стали, размещенных внутри вставки, толщина предварительно осажденных углеродных пленок уменьшалась, т. е. происходило травление углеродных осадков. Каталитическая эффективность поверхности Pd/SS по отношению к реакциям рекомбинации углеводородных радикалов возрастала. Еще более определенно по отношению к реакциям рекомби-

нации метила проявляла вставка с родиевым покрытием. Катализатор Rh/SS эффективно работал даже при температуре 380 К.

Выводы

Обнаружено, что CH_3 радикалы, переносимые нейтральным газовым потоком (смесь $CH_4/C_2H_y/H_2$ ($y = 2, 4, 6$), давление 10–30 Па), практически не осаждались в секции кварцевой трубы с $T = 380–800$ К. При последующем поступлении смеси в секции трубы с $T = 420–300$ К процесс осаждения a-C:H пленок восстанавливался. Дальнейшие опыты показали, что в интервале 380–800 К CH_3 радикалы не осаждаются, но с некоторой вероятностью гибнут на поверхности вставок в трубе из Si, Fe, Ni, Cu, W, нержавеющей стали и нержавеющей стали с осажденными на ее поверхности пленками Pd и Rh. Этот интервал температур был назван температурным транспортным окном (ТТО).

В отсутствии осаждения внутренняя поверхность вставок не оставалась чистой и металлической. На ней формировалась тонкая (~1 нм) пленка аморфной углеродсодержащей фазы.

Наиболее эффективным катализатором процесса рекомбинации и гидрирования радикалов в ТТО оказалась нержавеющая сталь (SS). Нанесение на SS тонкой пленки Rh увеличивало эффективность реакций гидрирования метила и других ненасыщенных углеводородов ($T = 380–420$ К).

На основе SS предложена модель рекомбинационного фильтра CH_3 радикалов с образованием метана. Конструкция фильтра должна обеспечить около сотни столкновений радикала с поверхностью и иметь температуру 420 К. В откачном тракте ИТЭР каждая частица, двигаясь по тракту, будет испытывать до 10^4 столкновений с поверхностью. Рекомбинационный фильтр понизит пропускную способность откачивающего тракта не более чем на 10 %.

Список литературы

1. Shimomura I. // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 363–365. P. 467.

2. Day C. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. Vol. 187–188. P. 187.

3. Gorodetsky A. E., Arkhipov I. I., Zalavutdinov R. Kh. et al. // J. Nucl. Mater. 2001. Vol. 290–293. P. 271.

4. Городецкий А. Е., Залавутдинов Р. Х., Внуков С. П. и др. // ВАНТ. Сер. «Термоядерный синтез». 2006. Вып. 4. С. 33.

5. Крылов О. В., Шуб Б. Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия. 1990. С. 29.

6. Tesner P. A. Kinetics of pyrolytic carbon formation // Chemistry and physics of carbon, Marcel Dekker, Inc., N.Y. and Basel., 1984. Vol. 19. P. 65.

7. Городецкий А. Е., Залавутдинов Р. Х., Архипов И. И. и др. // ВАНТ. Серия «Термоядерный синтез». 2002. Вып. 1–2. С. 104.

8. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Спасский А. И., Коган А. М. // ДАН СССР. 1972. Т. 205. В. 4. С. 871.

9. Arkhipov I. I., Bukhovets V. L., Buryak A. K. et al. // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 313–316. P. 342.

10. Городецкий А. Е., Залавутдинов Р. Х., Внуков С. П., Захаров А. П. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2006. № 8. С. 17.

11. Маркин А. В. // ВАНТ. Сер. «Термоядерный синтез». 2004. Вып. 1. С. 21.

12. Meier M., von Keudell A. // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 116. P. 5125.

13. Брук М. А., Павлов С. А. Полимеризация на поверхности твердых тел. М.: Химия. 1990. 183 с.

14. Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций. М.: Мир.1966, 504 с.

15. Городецкий А. Е., Залавутдинов Р. Х., Буховец В. Л. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2007. № 9. С. 107.

16. Gorodetskii A. E., Zalavutdinov R. Kh., Bukhovets V. L., Vnukov S. P., Zakharov A. P. «The hydrogenation of methyl on metallic surfaces» Russian Journal of Physical Chemistry. A2008. Vol. 82. N 13. P. 2340.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СТАЛЕЙ ДЛЯ ТЕРМОЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ СЛЕДУЮЩЕГО ПОКОЛЕНИЯ

Т. Н. Компаниец

Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета,
kompaniets@pobox.spbu.ru

В статье рассмотрены вопросы, связанные с выбором и тестированием сталей для термоядерных реакторов следующего поколения. Особое внимание уделено проблемам тестирования перспективных материалов по отношению к водороду и гелию.

Введение

В связи с проектированием термоядерных энергетических реакторов (ДЕМО, ПРОТО) возникает необходимость в новых конструкционных материалах иного типа, чем материалы, используемые в проекте строящегося термоядерного реактора ИТЭР. Новые материалы должны работать при более высоких температурах и выдерживать большие нейтронные потоки и дозы. Предпочтение отдается конструкционным материалам с объемноцентрированной кубической решеткой (для сталей – это ферритно-мартенситные стали), что позволит избежать чрезмерных изменений объема под нейтронным облучением. Большие нейтронные потоки и дозы могут приводить к существенной наведенной радиоактивности, в связи с этим набор элементов, пригодных для создания материалов для таких реакторов, весьма ограничен. Кроме того, в результате (n, α) и (n, p) реакций, в материалах будут нарабатываться огромные (до 1000 appm и более) концентрации гелия и водорода, что требует изучения свойств этих материалов при таких концентрациях примесных газообразных элементов.

Малоактивируемые стали

В реакторе ИТЕР проблема малоактивируемости материалов вообще не возникала, поскольку величина нейтронного потока в этом реакторе весьма мала. Из-за больших нейтронных потоков для реактора ДЕМО нужны материалы, в которых не образуется долгоживущих радиоактивных изотопов. Образующиеся в процессе ядерной реакции нейтроны с энергией 14 МэВ обладают высокой проникающей и активирующей способностью, что будет приводить к образованию радионуклидов в многотонных конструкциях реактора, окружающих плазму. Для обеспечения безопасности при эксплуатации термоядерных реакторов, а также для того, чтобы минимизировать затраты при ути-

лизации радиоактивных отходов после его остановки и демонтажа, предложена концепция малоактивируемых конструкционных материалов. Идея этой концепции заключается в оптимизации макро- и микроэлементного состава материалов с целью минимизации выхода долгоживущих радионуклидов.

В настоящее время нет возможности провести экспериментальное исследование влияния нейтронов с энергией 14 Мэв на конструкционные материалы. По этой причине большая часть выводов сделана на основе модельных расчетов с помощью специальных программных продуктов [1]. На рис. 1 показана кинетика спада мощности эквивалентной дозы после облучение в нейтронном спектре реактора ДЕМО для основных элементов, входящих в состав сталей.

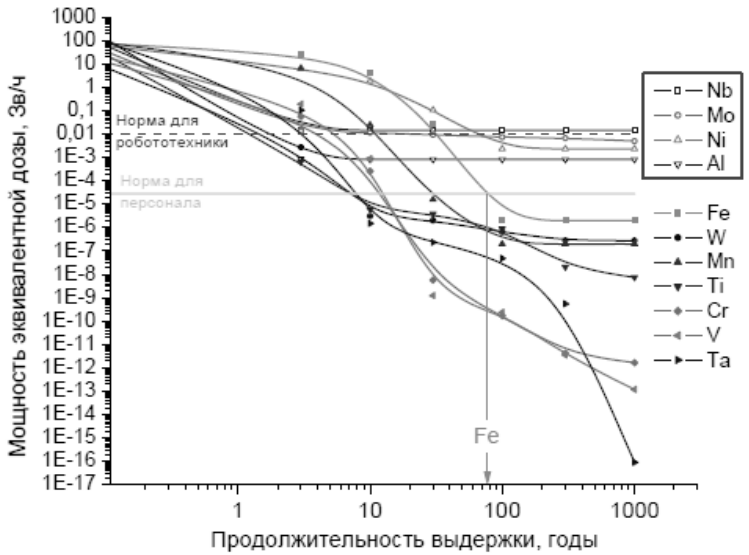


Рис. 1. Кинетика спада мощности эквивалентной дозы. Нейтронный спектр ДЕМО, флюенс $1 \cdot 10^{23}$ n/см^2 [1]

Легирующие элементы в сталях не только не должны давать долгоживущих изотопов, но и короткоживущие изотопы не должны создавать проблем для радиационной безопасности при возникновении утечек или других нештатных ситуаций (например, очень интенсивный распад с выделением большого количества тепла и/или образование летучих продуктов) [2]. Многие легирующие элементы, широко используемые в сталях, в условиях ДЕМО будут непригодны. Например, для таких элементов как молибден и никель мощность эквивалентной дозы даже за тысячу лет не достигнет нормы, допустимой для работы персонала. В результате, исходя из величин наведенной радиоактивности, всего 6 материалов рекомендованы для применения в реакторах следующего поколения (C, Si, Ti, Fe, Cr, V) [3].

Во многих странах уже созданы ферритно-мартенситные малоактивируемые стали, в которых элементы, дающие длительную радиоактивность

(ниобий и молибден) заменены на вольфрам, ванадий и тантал [4–7]. Все современные улучшенные стали достигают уровня радиоактивности допустимого для работы робототехники примерно через 100 лет. Тем не менее, большинство созданных малоактивируемых сталей еще не полностью удовлетворяют требованиям радиационной безопасности.

Весьма эффективным, но достаточно дорогостоящим способом уменьшения наведенной радиоактивности конструкционных материалов может стать применение изотопно-обогащенных элементов. Перспективы использования изотопно-обогащенных элементов, таких как: хром, никель, ванадий, молибден, железо, вольфрам, титан и цирконий, для создания конструкционных малоактивируемых материалов для термоядерных реакторов были оценены на основе данных по кинетике спада мощности эквивалентной дозы, учитывая пороговые значения допустимой мощности дозы при работе с радиоактивными материалами. На рис. 2 приведены зависимости кинетики спада мощности эквивалентной дозы для разных изотопов некоторых элементов [1].

Из полученных в работе [1] данных следует, что удаление изотопа Fe^{54} приведет к существенному уменьшению наведенной радиоактивности железа. При подобных прогнозах надо обязательно учитывать процентное содержание малоактивируемых изотопов в природной смеси. Например, из-за малой концентрации в естественной смеси изотопов Ni^{62} (3,7 %) и Ni^{64} (1,0 %), дающих короткоживущие радионуклиды, применение изотопно-обогащенного никеля не целесообразно.

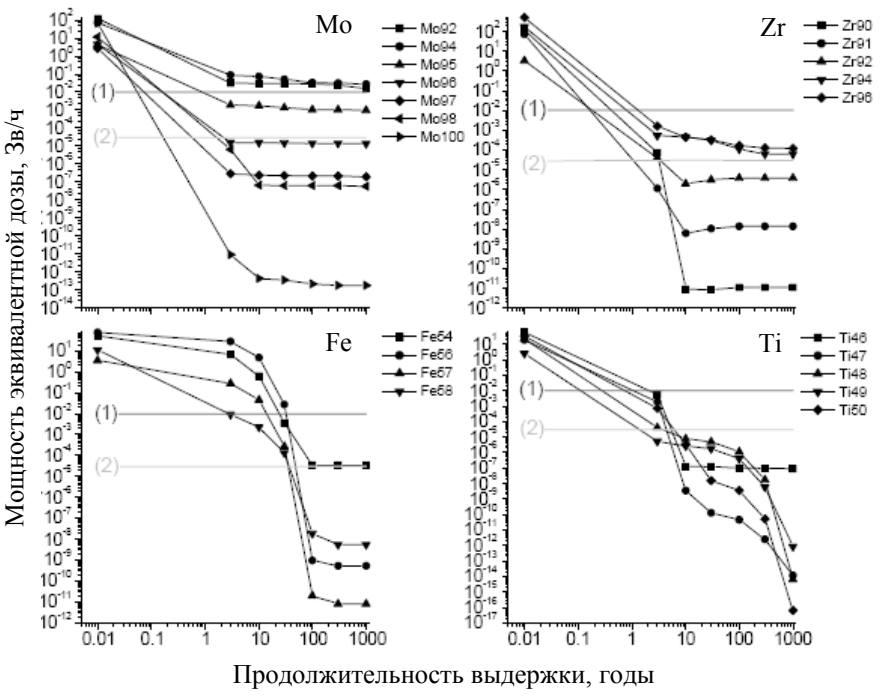


Рис. 2. Кинетика спада мощности эквивалентной дозы для различных изотопов молибдена, железа, циркония и титана [1]

Еще одна проблема связана с тем, что помимо появления высокой остаточной радиоактивности, под действием облучения может изменяться состав сталей. В работе [8] рассчитана скорость трансмутации элементов, входящих в Еврофер, для двух типов бланкетов и показано, что состав стали будет изменяться в результате реакций с нейтронами. В частности, помимо наработки водорода (>1000 appm/fpy) и гелия (~ 300 appm/fpy), будет происходить увеличение концентрации V (на 10 %), Mn (на 25 %) и будет появляться рений в незначительных количествах (~десятков аппм). Одновременно будет наблюдаться выгорание W и Ta. В связи с этим вопрос об оптимизации состава перспективных сталей с точки зрения наведенной радиоактивности нельзя считать закрытым.

Влияние состава и термообработки на структуру ферритно-мартенситных сталей

В зависимости от состава и режима термообработки ферритно-мартенситные стали могут иметь различную структуру. На первых этапах разработки сталей для реакторов следующих поколений рассматривались и стали с малым содержанием хрома, но в конечном итоге стали с 7–9 % хрома, лучше сопротивляющиеся коррозии, были выбраны для дальнейшей разработки и исследования в качестве конструкционных материалов как для термоядерных реакторов, так и для перспективных, охлаждаемых жидкими металлами реакторов на быстрых нейтронах [9]. Стали, содержащие 12 % хрома, часто содержат дельта-ферритную фазу, которая снижает прочность. Если в стали с 12 % хрома добавить углерод или магний для подавления дельта-ферритной фазы, то это приводит к образованию карбидов $M_{23}C_6$ также снижающих прочность, и/или к уменьшению радиационной стойкости. С другой стороны, в работе [10] показано, что пластические свойства сталей с 12 % хрома могут быть улучшены подбором соответствующих режимов термообработки.

Микроструктура ферритно-мартенситных сталей (9–12 % хрома) создана с учетом надлежащего баланса легирующих элементов, стабилизирующих ферритную и аустенитную фазы, так чтобы при аустенизации получался 100 % аустенит, а после закалки – 100 % мартенсит. На стадии отжига (~ 760 °C) существенная часть мартенсита превращается в феррит, образуя структуру мартенсита отпуска [11].

Стандартная обработка ферритно-мартенситных сталей состоит из следующих этапов. Первым этапом термической обработки является аустенизация при 1000–1100 °C. Стандартное время аустенизации составляет ~1 ч (реальное время, необходимое для аустенизации, зависит от размеров образца). В процессе аустенизации объемно-центрированная кубическая решетка превращается в гранецентрированную кубическую решетку аустенита. Затем следует охлаждение на воздухе. Для сталей, содержащих 5–12 % хрома, это приводит к образованию хрупкой мартенситной структуры, имеющей объемно-центрированную тетрагональную структуру [7]. Для сталей с более низким содержанием хрома после охлаждения возникает ферритная структура, содер-

жащая большое число дислокаций и карбидов. Мартенситная структура после охлаждения также содержит большое число дислокаций. Для улучшения прочностных свойств ее отжигают при температурах 740–780 °С примерно 2 ч, что приводит к уменьшению плотности дислокаций. Во время отжига выделяются карбиды $M_{23}C_6$ (М — хром, железо и молибден) и соединения типа MX, где М – ванадий или ниобий, а X — углерод или азот. Карбиды типа $M_{23}C_6$ расположены, в основном, на границах зерен, а MX – в матрице. Следует также отметить, что краткий (> 1 ч) прогрев при более высокой температуре (>780 °С) или длительный (> 1000 ч) при $T > 650$ °С приводит к разупрочнению стали.

Влияние параметров температурной обработки более или менее подробно исследовано только для стали Еврофер97 [12]. Прежде всего, размер аустенитных зерен зависит от температуры аустенизации.

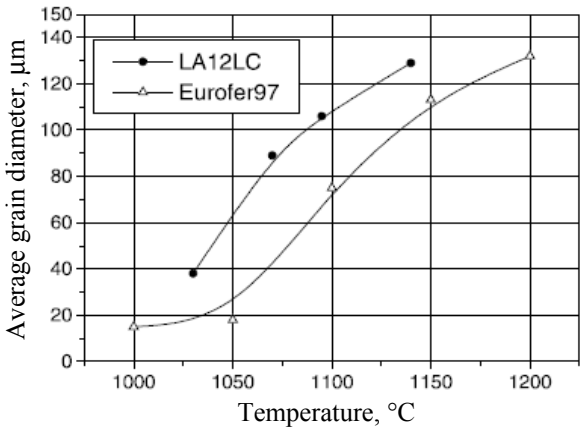


Рис. 3. Зависимость размера зерен стали Еврофер от температуры аустенизации [12].

Размер аустенитных зерен существенно не изменяется до 1050 °С и составляет примерно 17 микрон, а затем увеличивается до 130 микрон с ростом температуры от 1050 °С до 1200 °С. С увеличением времени выдержки при температуре аустенизации размер зерен аустенита также может увеличиваться. Этот эффект наблюдали авторы работы [9] при исследовании малоактивируемой ферритно-мартенситной стали сходного состава.

Интервал температур, в котором происходит образование аустенита, зависит от скорости нагрева образца, чем выше скорость нагрева, тем выше температура как начала, так и окончания образования аустенита.

При малых скоростях нагрева аустенизация начинается и заканчивается при более низких температурах (порядка 820–880 °С). Если скорость нагрева составляет 100 °С/с, то при 900 °С только 10 % превращается в аустенит.

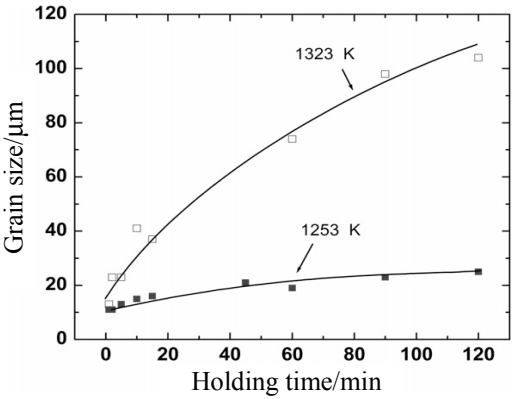


Рис. 4. Зависимость размера аустенитных зерен от времени выдержки при разных температурах аустенизации для индийской малоактивируемой стали 9Cr-0.09C-0.56Mn-0.23V-1W-0.063Ta-0.02N [9]

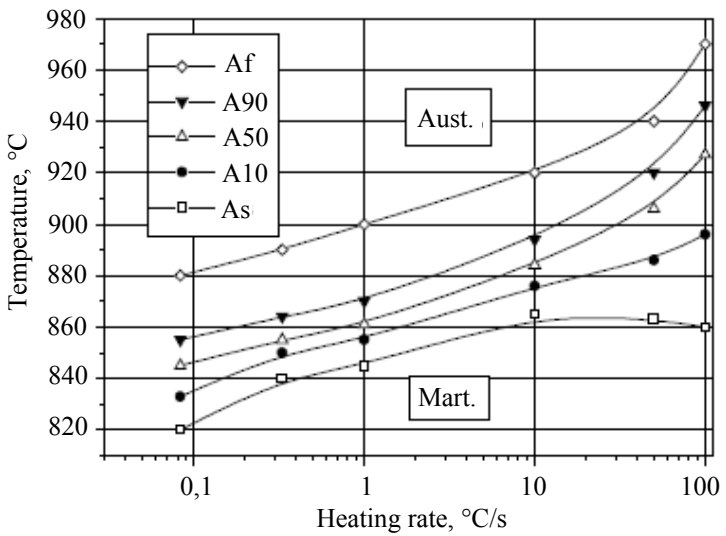


Рис. 5. Зависимость температур фазовой трансформации стали Еврофер от скорости нагрева [12]: A_s и A_f – температуры начала и окончания аустенитного превращения; A_{10}, A_{50}, A_{90} – температуры, при которых аустенит составляет 10 %, 50 % и 90 %, соответственно

Скорость охлаждения определяет конечную структуру стали Еврофер. При малых скоростях охлаждения образуется ферритная структура, а при больших – мартенситная. Началу мартенситного превращения соответствуют температуры в интервале 400–500 °C, причем чем больше скорость охлаждения, тем меньше температура начала мартенситного превращения. Температура окончания мартенситного превращения также зависит от скорости охлаждения и составляет примерно 200–400 °C при не слишком малых скоростях охлаж-

дения. Если скорость охлаждения меньше 90 °С/ч, то мартенситная структура вообще не образуется.

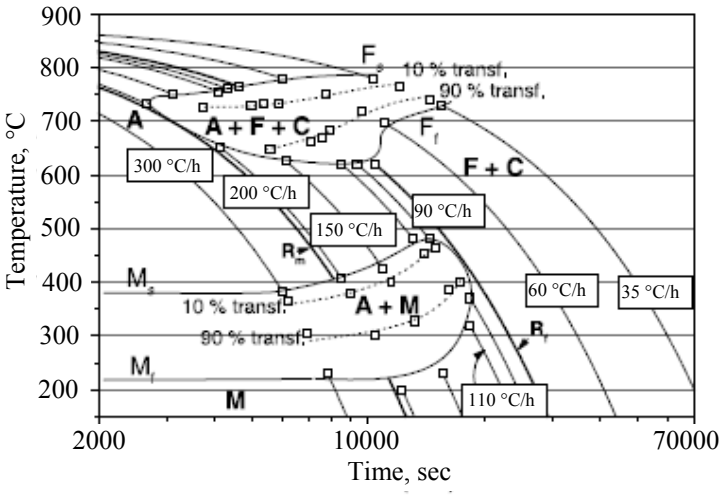


Рис. 6. Фазовые превращения стали Еврофер при постоянном охлаждении [12]: A – аустенит; M – мартенсит; F – феррит; C – карбиды

На рис. 7 показана микроструктура стали Еврофер после охлаждения с большой (a) и малой (b) скоростью.

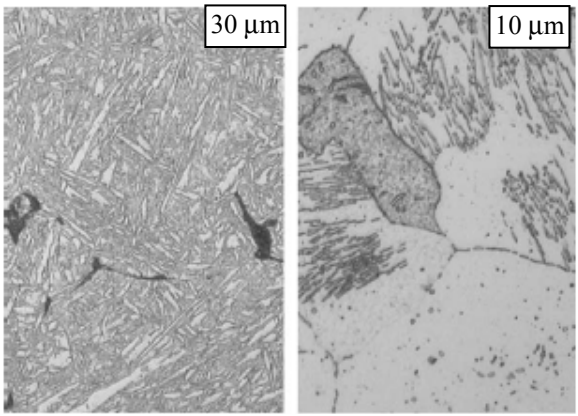


Рис. 7. Микроструктура стали Еврофер: a – мартенситная структура; b – перлито-подобная структура, получающаяся при малых скоростях охлаждения [12]

Режим отжига также влияет на структуру стали. В работе [13] исследовано влияние термических отжигов на структуру стали Еврофер97. По данным этой работы исходное состояние стали имеет структуру реечного мартенсита с двумя типами карбидов: хромовые типа $M_{23}C_6$, расположенные, главным об-

разом, на границах прежнего аустенита и мартенситных реек, и карбиды тантала и ванадия. Структурные перестройки в стали Еврофер возникают даже при температурах меньших, чем рабочая (верхний предел рабочих температур для сталей такого типа, исходя из механических свойств, составляет ~550 °C). Прогрев в течение 1000 ч при 500 и 600 °C приводит к укрупнению мартенситных реек, укрупнению карбидов и сегрегации фосфора на границах зерен. Укрупнение карбидов приводит к обеднению хромом границ зерен и облегчает сегрегацию фосфора. После 10 000 ч прогрева сталь частично перекристаллизовывается в равноосный феррит с размерами зерен порядка 1 микрона. Несмотря на очевидные различия микроструктуры, испытания на ударную вязкость по Шарпи не выявили разницы между сталями, подвергнутыми разной термической обработке. С другой стороны, по данным работы [14] отжиг сталей JLF-1 и CLAM при практически такой же температуре (550 °C, 2000 ч) приводит к увеличению микротвердости по Виккерсу при комнатной температуре, при этом пластичность практически не изменяется. Отжиг при 700 °C (100 ч) приводит к уменьшению предела прочности на разрыв, а также к деградации характеристик ползучести.

Несмотря на то, что ферритно-мартенситные стали имеют преимущества в распухании и гелиевом охрупчивании по сравнению с аустенитными сталями, у них есть и ряд серьезных недостатков. Это, прежде всего, потеря прочностных свойств при $T = 550$ °C и неустойчивость к циклическим нагрузкам. Поверхностное наноструктурирование существенно улучшает прочностные свойства [15]. Такая обработка изменяет структуру дислокаций на поверхности и уменьшает размер зерен до нано- или субмикронного размера. Чтобы увеличить термическую стабильность наноструктурированных сталей, можно комбинировать термо и механическую обработку сталей. Одним из способов поверхностного наноструктурирования стали ЭК-181 является ультразвуковая обработка между закалкой и отжигом. Отжиг существенно уменьшает внутренние напряжения, возникающие при ультразвуковой обработке. Кроме того, выделение частиц карбида ванадия на границах зерен в процессе отжига будет существенно увеличивать термостабильность. В целом, у наноструктурированных материалов лучше сопротивление облучению благодаря большой величине отношения свободной поверхности к объему.

В работе [16] была предложена иная термомеханическая обработка ферритно-мартенситных сталей, которая приводила к улучшению их механических свойств. Обработка, использованная в этой работе, состоит из аустенизации при 1000–1400 С (1–5 ч) (для того, чтобы преобразовать объемноцентрированную кубическую решетку феррита в гранецентрированный кубический аустенит и растворить существующие преципитаты), охлаждения до температуры горячей прокатки (600–1000 °C), горячей прокатки, отжига при температуре горячей прокатки и охлаждения в воздухе для трансформации аустенита в мартенсит. Если необходимо, то сталь подвергалась дополнительному отжигу при 650–850 °C для улучшения пластичности и прочности. Идея улучшения состоит в создании мелких кластеров MX, содержащих азот (рис. 8b), так чтобы они формировались прежде, чем сформируются крупные кластеры $M_{23}C_6$,

делая невозможным образование $M_{23}C_6$. Места для зарождения MX вводились горячей прокаткой.

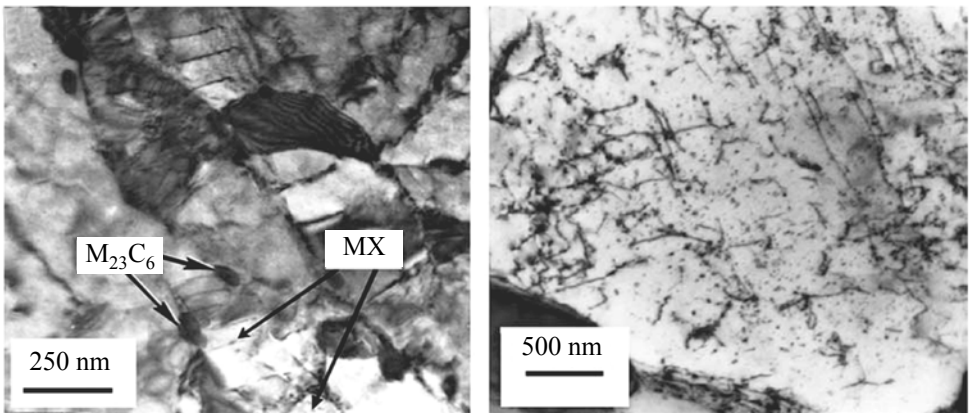


Рис. 8. Фотографии в электронном микроскопе коммерческой стали с 9 % хрома: a – после обычной термообработки; b – после термомеханической обработки [16]

В работе [17] улучшения механических свойств стали Еврофер добивались с помощью гидростатической экструзии, которая приводит к уменьшению размеров зерен и более равномерному распределению зерен по размерам (рис. 9).

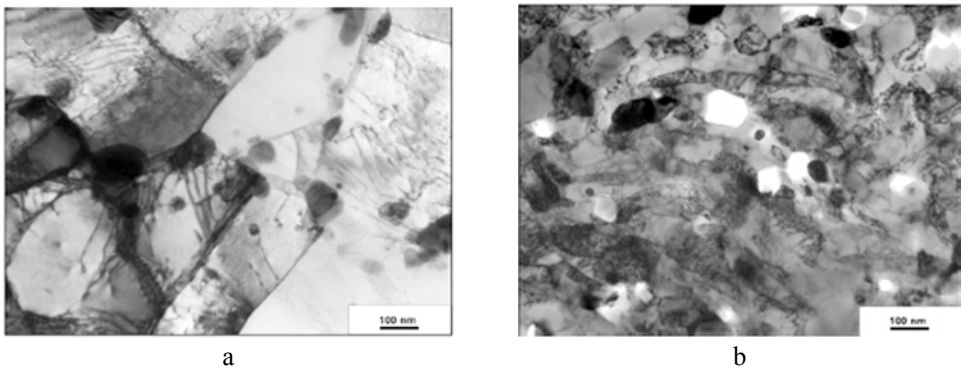


Рис. 9. Микроструктура стали Еврофер до (a) и после (b) гидростатической экструзии [17]

Несмотря на то, что большинство ферритно-мартенситных сталей весьма схожи по составу, практически одинаковая термообработка приводит к несколько различным результатам. В работе [18] приведены изображения стали F82H, на которых видно, что после стандартных отжигов сталь представляет собой реечный мартенсит. Часто внутри мартенситных пакетов между кристаллитами мартенсита, присутствуют прослойки остаточного аустенита. Размеры кристаллов любой морфологии мартенсита определяются величиной ис-

ходного зерна аустенита. На величину зерен аустенита влияют и легирующие добавки. В работе [19] проведено сравнение структуры сталей Еврофер и F82H. Основное различие в микроструктуре – более мелкие зерна аустенита у Еврофера (6–11 микрон), а у F82H – 55–75 микрон. Причину этого авторы работы видят в различном содержании тантала 0,1 весового процента в Еврофере и только 0,005 % в F82H.

Особенность мартенситного превращения состоит в том, что оно происходит только при непрерывном охлаждении. Задержка охлаждения при температуре выше температуры конца мартенситного превращения приводит к стабилизации аустенита. Аустенит становится более устойчивым. При последующем охлаждении его превращение затруднено и протекает с меньшей интенсивностью и полнотой, и сталь в этом случае содержит остаточный аустенит.

Все эти особенности (зависимость структуры стали от параметров нагрева и охлаждения) должны быть более тщательно исследованы и проанализированы, в связи с тем, что в процессе работы конструкционных материалов вреакторе может происходить неконтролируемое изменение их температуры.

Накопление водорода и гелия в конструкционных материалах ДЕМО

Накопление водорода и гелия в конструкционных материалах термоядерных реакторов и влияние этих газов на прочностные свойства сталей является одной из ключевых проблем, определяющих их срок службы. Наиболее остро этот вопрос стоит для термоядерных реакторов второго поколения. Помимо обычного водорода и гелия, внедренного из плазмы и образовавшегося из трития (~500–800 appm), в материалах реактора ДЕМО будут накапливаться гелий и водород за счет (n, α)- и (n, p)-реакций. По предварительным оценкам, в некоторых компонентах конструкции будет накапливаться до 4000 appm He и до 20 000 appm водорода после 20 лет работы реактора [20]. В работе [20] приведены расчеты наработки водорода и гелия и приведены графики зависимости концентрации от глубины внутрь стали Еврофер (рис. 10).

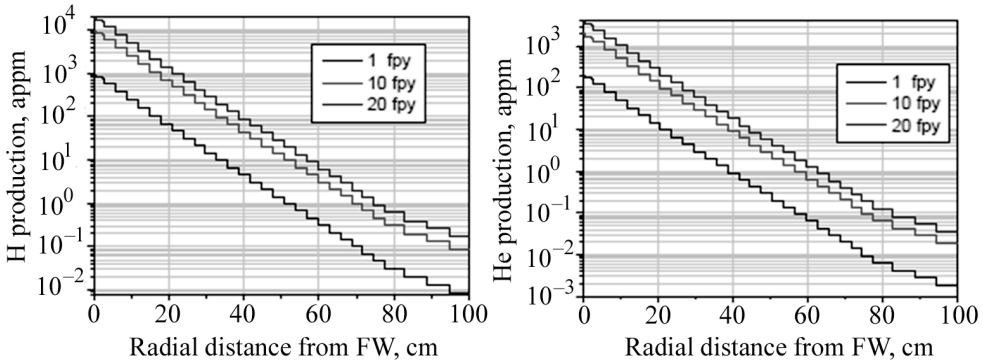


Рис. 10. Количество водорода и гелия в первой стенке бланкета реактора ДЕМО [20]

Свойства ферритно-мартенситных сталей при таких больших концентрациях водорода и гелия и повышенных температурах практически не изучены. Особенно сложны исследования больших концентраций гелия, поскольку наработать такие концентрации гелия в сталях при современной экспериментальной базе можно только методом тритиевого трюка, которым владеют только две лаборатории в мире – РФЯЦ-ВНИИЭФ [21] и национальная лаборатория в Саванна-Ривер [22]. Пока этим методом были наработаны большие концентрации гелия только в аустенитных сталях 12ХН10Т, 304L и некоторых других [23, 24]. Исследования показали, что с ростом концентрации гелия механические свойства аустенитных сталей существенно ухудшаются. Малоактивируемые ферритно-мартенситные стали в этом отношении совершенно не исследованы.

Кинетика взаимодействия водорода с ферритно-мартенситными сталями

Большая часть исследований взаимодействия водорода с перспективными сталями выполнена при облучении сталей ионами водорода или дейтерия, например [25–27]. Понятно, что такие исследования несут информацию о взаимодействии водорода со сталями с нарушенной структурой. Что касается взаимодействия с газообразными изотопами водорода, то существуют только отдельные исследования, которые не позволяют составить полное представление как о кинетике и энергетике взаимодействия с водородом, так и о влиянии собственно водорода на прочностные свойства. Работ по определению параметров взаимодействия перспективных сталей с водородом очень мало, результаты их не всегда надежны и имеют значительный разброс [28–30]. Результаты определения диффузионных параметров водорода в ферритно-мартенситных сталях были обобщены в работе [31]. К сожалению почти все результаты по коэффициенту диффузии для ферритно-мартенситных сталей, представленные в этой работе, имеют нелинейную зависимость от обратной температуры (рис. 11), что свидетельствует о том, что это не истинный, а некоторый эффективный коэффициент диффузии, которым нельзя пользоваться при прогнозировании данных по накоплению и транспорту водорода в конструкционных сталях.

Необходимы дополнительные более тщательные эксперименты, которые позволили бы разделить подвижный и захваченный в ловушки водород и определить температурные зависимости истинного коэффициента диффузии. Эти данные особенно важны для определения профилей концентрации водорода в конструкционных материалах, которые определяют режимы их очистки от изотопов водорода, а также наработку радиогенного гелия из захваченного сталью трития.

Тем не менее, имеющиеся в литературе данные позволяют заключить, что константы взаимодействия водорода с ферритно-мартенситными сталями существенно отличаются от констант для хорошо исследованных аустенитных сталей. Особенно четко это выявляется при исследовании дуплексных сталей. В работе [32] была исследована иная сталь, чем планируется для использова-

ния в реакторах. Это дуплексная нержавеющая сталь H25N5M, состоящая из примерно 40 % аустенита (γ), встроенного в ферритную (α) матрицу. По данным этой работы коэффициент диффузии водорода в ферритной фазе примерно в 5 раз больше, чем в аустенитной, а растворимость водорода в аустенитной фазе почти в 25 раз выше, чем в ферритной. В работе [33], в которой была исследована несколько иная дуплексная сталь, состоящая из феррита и аустенита, также показано, что диффузия водорода идет, в основном, через феррит.

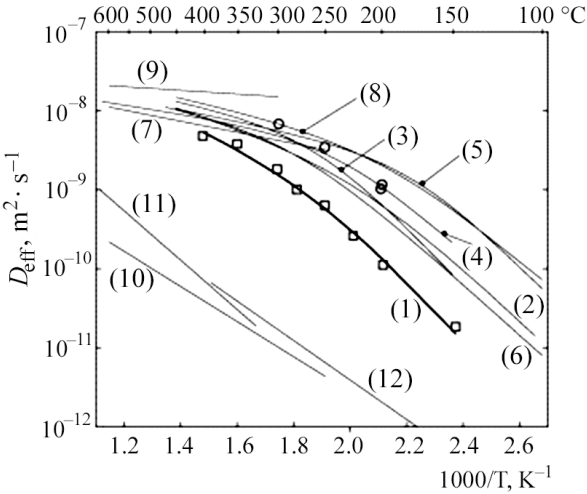


Рис. 11. Коэффициент диффузии в различных сталях: (1) ODS-EUROFER; (○) EUROFER (FZK); (2, 3) EUROFER 97; (4) OPTIFER-IVb; (5) F82H; (6, 7) MANET; (8) Batman; (9) α-Fe; (10, 11) SS316L; (12) Incoloy 800 [31]

Водородопроницаемость сквозь сталь Еврофер в интервале температур 573–873 К исследована в работе [29]. Зависимость проникающего потока в этом интервале температур не пропорциональна корню квадратному из давления на входной стороне. Этот факт свидетельствует о том, что диффузия не является лимитирующей стадией процесса проникновения, несмотря на достаточно высокие входные давления и не слишком малую толщину образцов (0,46 и 0,27 мм). По-видимому, скорости процессов на поверхности оказывают некоторое влияние на скорость проникновения. Данные, полученные в этой работе при высоких давлениях водорода, достаточно хорошо совпадают с известными из литературы данными по проницаемости стали Еврофер [34] и сходной с ней стали F82H [35].

Как отмечалось выше, структура ферритно-мартенситных сталей может изменяться в процессе нагрева, и, следовательно, структура и свойства исследуемых образцов могут изменяться в процессе экспериментов, связанных с нагревом – опыты по водородопроницаемости и термодегазации. Действительно, по данным работы [36] структура стали F82H после опытов по водородопроницаемости отличалась от структуры исходного образца (рис. 12).

Изменение структуры стали в процессе исследований может приводить к возникновению новых ловушек для водорода, что будет затруднять обработку

температурных и кинетических зависимостей водородопроницаемости. С другой стороны, по данным авторов работы [37] прогрев ферритно-мартенситной (но не малоактивируемой) стали P91 (состав: 0.11C-0.06N-0.36Mn-8.21Cr-0.9Mo-0.21V-0.09Nb-0.26Si-0.15Ni-0.15Cu) не приводил к изменению величины водородопроницаемости.

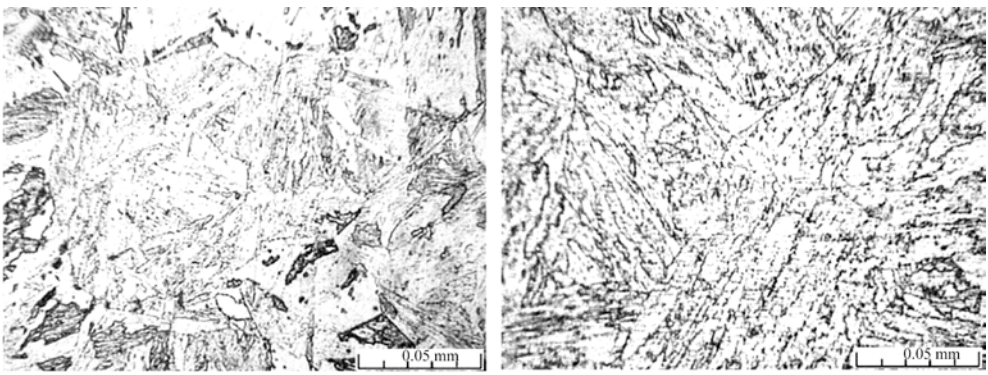


Рис. 12. Структура стали F82H: a – исходный образец; b – после опытов по водородопроницаемости [36]

Влияние ловушек на сорбцию и десорбцию водорода исследовано в работе [38]. В этой работе специальной термической обработкой стали создавали разную концентрацию карбидов ванадия. Оказалось, что количество водорода, десорбированного при 140 °C, было пропорционально концентрации карбидов ванадия (рис. 13).

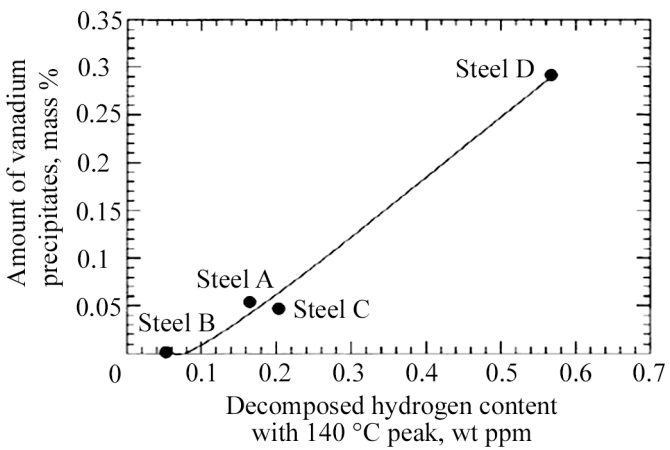


Рис. 13. Соотношение между количеством водорода в состоянии десорбции с максимумом при 140 °C и количеством карбидов ванадия [38]

Спектры термодегазации водорода из ферритно-мартенситных сталей сильно отличаются между собой [38–42], а также от спектра термодегазации

аустенитной стали 12Х18Н10Т [43]. Все исследованные стали отличаются между собой по составу, режимам термообработки и способу насыщения водородом. Так что сделать из имеющихся в литературе данных какие-либо выводы о местах сорбции и природе ловушек не представляется возможным. На рис. 14, 15 приведены спектры термодегазации для сталей F82H и Еврофер.

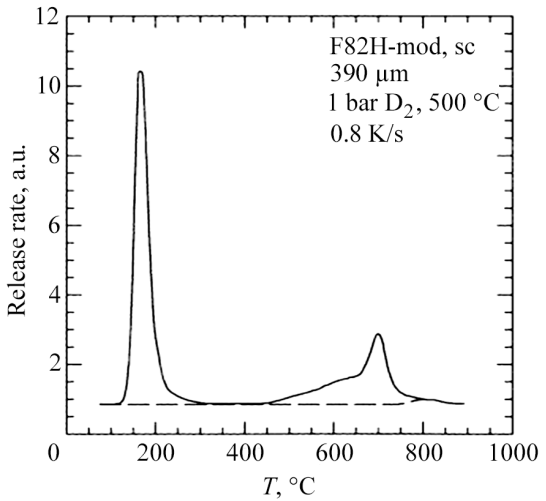


Рис. 14. Спектр термодегазации для стали F82H [39]

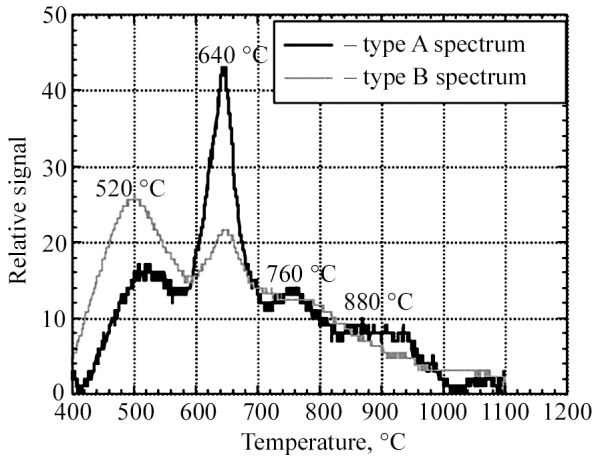


Рис. 15. Спектр термодегазации для стали Еврофер [41]

Исследования взаимодействия водорода с российской малоактивируемой ферритно-мартенситной сталью ЭК-181 начаты совсем недавно. Первые результаты были представлены на школах молодых ученых IHISM'10-junior и IHISM'11-junior [44, 45]. По предварительным дынным характер сорбционно-десорбционных процессов сильно зависит от способа термообработки стали.

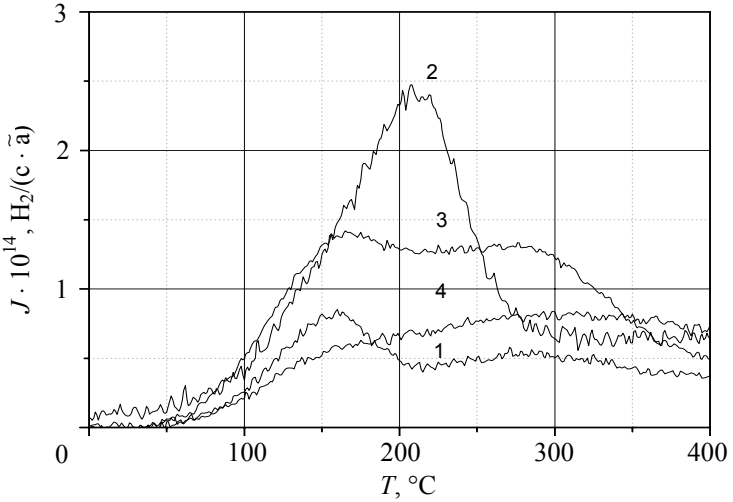


Рис. 16. Термовыделение водорода из образцов RUSFER-EK-181 после сорбции водорода в течение t = 30 мин при p = 40 Торр и различной температуре: 400 °C (1), 500 °C (2), 600 °C (3), 660 °C (4) [45]

Смещение максимума термовыделения водорода в зависимости от температуры отжига стали наблюдалось также в работе [46]. В этой работе был исследован мартенсит состава Fe – 0.2 C.

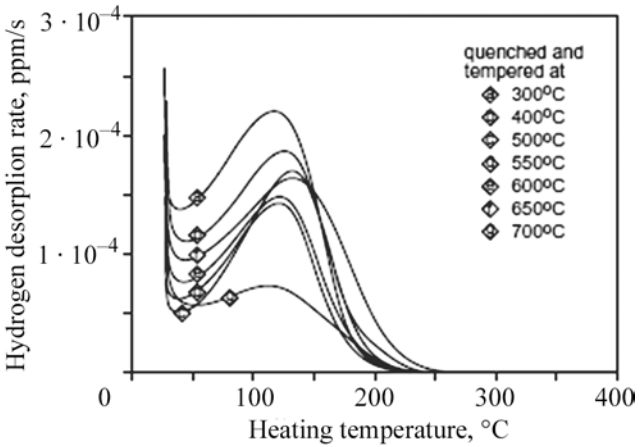


Рис. 17. Скорость десорбции водорода из закаленных и отожженных при различной температуре образцов [46]

Вопрос о природе водородных ловушек в ферритно-мартенситных сталях интенсивно обсуждается в литературе. В работе [31] исследованы процессы миграции водорода в ферритной матрице и накопление его в цементите и на границах цементита и феррита при температурах близких к комнатной. Величина коэффициента диффузии получилась существенно меньше, чем в чис-

том железе, отсюда авторы работы [47] делают вывод о большом влиянии ловушек. По данным этих авторов ловушками являются частицы цементита, именно там была максимальная засветка от бета-электронов.

Влияние водорода на прочностные свойства ферритно-мартенситных сталей

Прочностные свойства малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей в исходном состоянии практически одинаковы [7, 48]. На рис. 18 приведена зависимость предела текучести от температуры для нескольких малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей.

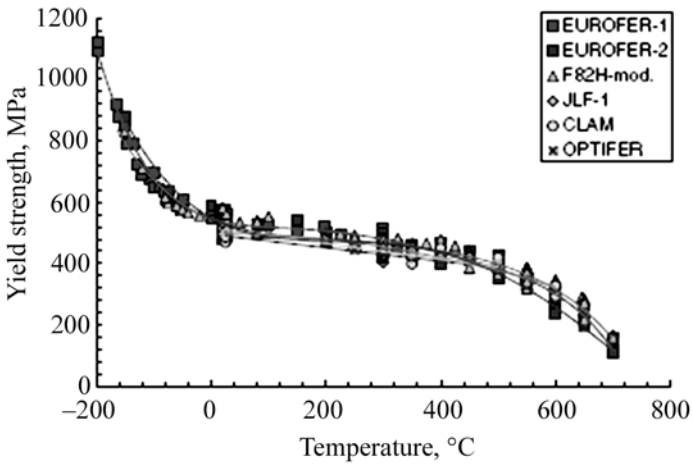


Рис. 18. Зависимость предела текучести от температуры для разных ферритно-мартенситных сталей [48]

Одним из существенных недостатков этих сталей является потеря пластичности и сопротивления крипу при температурах выше 600 °С [49]. Прочность на разрыв также почти одинакова для всех сталей (рис. 19).

Влияние водорода на механические свойства малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей исследовано почти исключительно при комнатной температуре.

В работе [39] было обнаружено сильное влияние водорода на механические свойства стали F82H (одно из первых исследований). Следует также отметить, что для дуплексных сталей трещины при наводораживании наблюдались, главным образом, в ферритной фазе [33]. Для Еврофер97 также наблюдалась потеря пластичности при содержании водорода от 1,6 до 5,6 массовых ппм [41], причем результаты имели значительный разброс, что авторы связывают с гетерогенностью границ зерен. В работе [50] проведено исследование механических свойств стали F82H после различных типов термической обработки: 1) нормализация при 1040 С в течение 0,5 ч и охлаждение на воздухе 2) нормализация, отжиг при 625 °С (1 ч) и охлаждение на воздухе 3) нормализация,

отжиг при 750 °С (2 ч) и охлаждение на воздухе – стандартная обработка для такой стали. Падение пластичности наблюдалось уже при небольших концентрациях водорода от 0,6 до 1 массовых ппм, причем наилучшие показатели были у стали подвергнутой стандартной термической обработке.

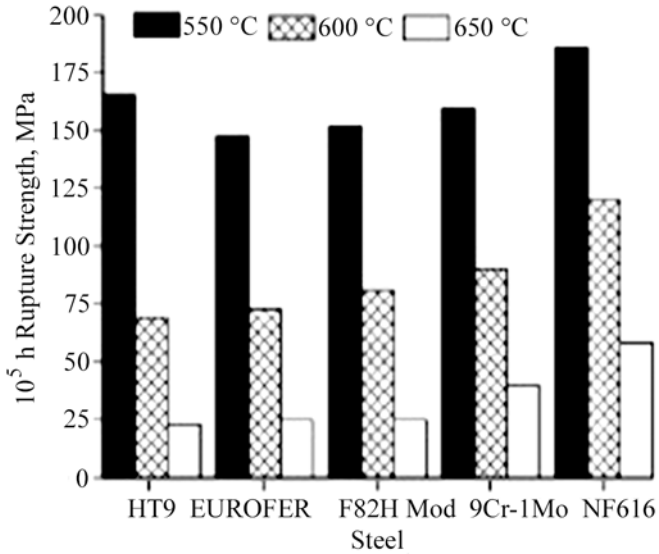


Рис. 19. Прочность на разрыв после 100000 ч
для ферритно-мартенситных сталей [7]

Опыты в этой работе проводились при комнатной температуре. Следует отметить, что имеется очень мало исследований влияния водорода на прочностные свойства при повышенных температурах. Это связано с тем, что в большинстве работ насыщение водородом производилось из электролита, и при механических испытаниях уже при температуре 120–150 °С значительное количество водорода выходило из образца [51]. Предложенный в работе [52] метод насыщения стали водородом для механических испытаний при повышенных температурах, состоящий в помещении в полость внутри гантели гидридов для создания высокого давления водорода, вряд ли может считаться удовлетворительным из-за возникновения значительного градиента концентрации водорода вдоль стенки гантели.

Для уменьшения вредного воздействия водорода на стали ряд авторов предлагает использовать защитные покрытия. Попытки использовать в качестве защитного покрытия естественный окисел на поверхности стали Еврофер97 не дали результатов [54]. В работах [29, 54] исследовано покрытие из окиси эрбия, а в работах [55–57] исследованы покрытия из алюминия, полученные погружением в расплав или химическим осаждением (рис. 21).

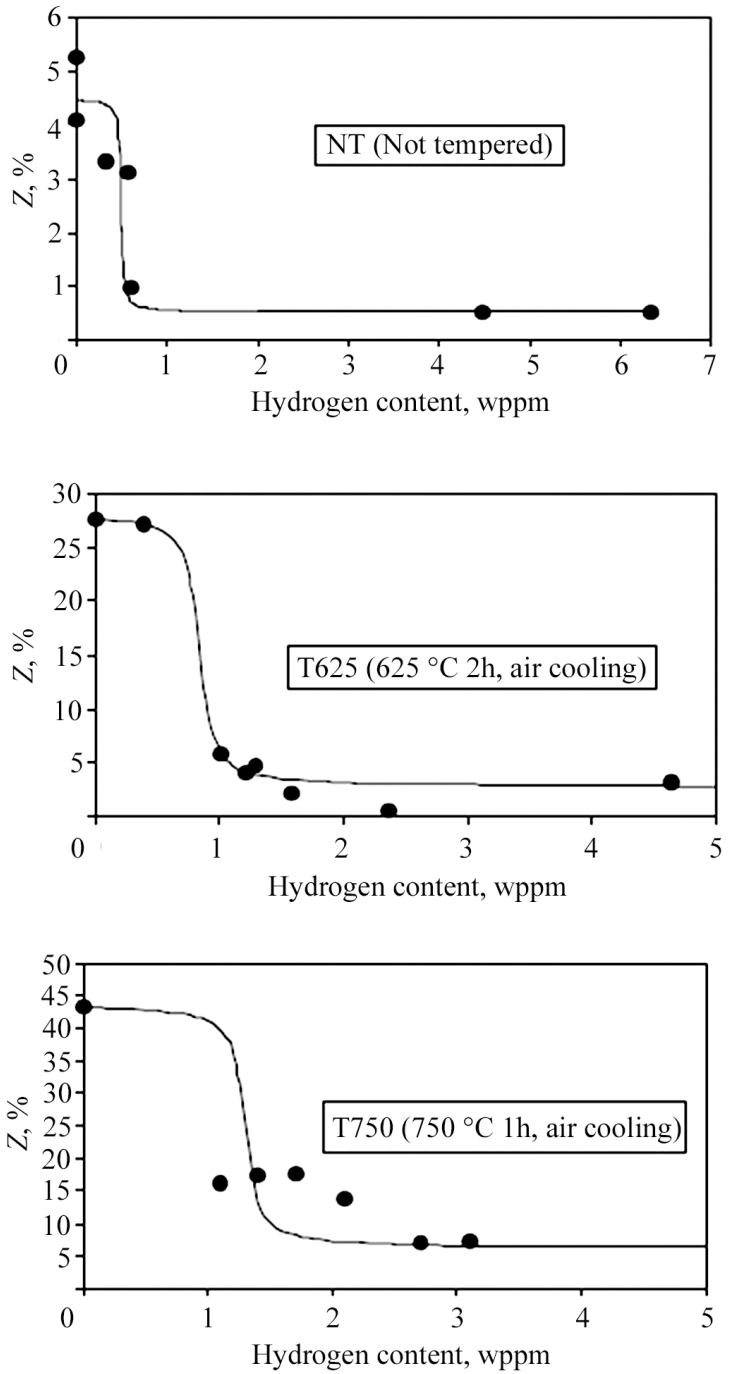


Рис. 20. Зависимости относительного сужения от концентрации растворенного водорода для образцов стали F82H, подвернутых разной термической обработке [50]

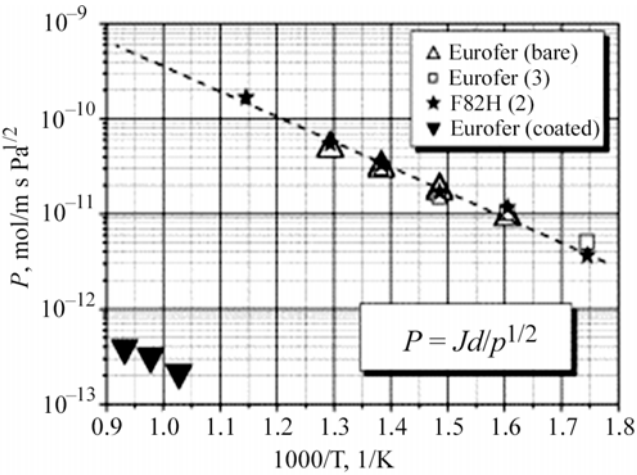


Рис. 21. Зависимости водородопроницаемости от обратной температуры [29]

Несмотря на обнадеживающие результаты (снижение водородопроницаемости на 2–3 порядка в области давлений водорода в десятки торр), применение покрытий для защиты от насыщения водорода конструкционных материалов требует большого дополнительного объема исследований, прежде всего связанных с выяснением стойкости этих покрытий под действием ионного и нейтронного облучения. Кроме того, во всех работах, связанных с исследованием защитных покрытий, не приведены кривые установления стационарного потока, поэтому на основании полученных результатов трудно сделать вывод о том, как поведут себя покрытия при длительной работе в водородосодержащей среде.

Гелий в ферритно-мартенситных сталях

Термовыделение гелия, имплантированного в матрицу стали, происходит при достаточно высоких температурах [39, 58] (рис. 22). Поведение гелия, образовавшегося в результате радиоактивного распада трития в ферртно-мартенситных сталях не исследовано, однако такие эксперименты представляют несомненный интерес. Для успешного применения метода «тритиевого трюка», прежде всего, необходимы надежные данные по растворимости и диффузии трития в широком интервале температур и давлений.

Эксперименты с облучением ионами гелия [59] показали, что в ферритно-мартенситных сталях образуются гелиевые пузыри большего размера, чем в аустенитных сталях, причем в ферритной и мартенситной фазах образуются пузыри разных размеров (рис. 23) при одних и тех же условиях (в мартенситных зернах образуются пузыри меньшего размера, чем в ферритных).

Распухание максимально для ферритных сталей и ферритной компоненты ферритно-мартенситных сталей. При одинаковых условиях распухание феррита в несколько раз превышает распухание мартенсита. В работе [60] показано, что при облучении ионами гелия мартенситных сталей с 9 % хрома

(T91 и EM10) образуется много гелиевых пузырей, наблюдается межкристаллитное охрупчивание и потеря пластичности. Одна из идей уменьшения гелиевого охрупчивания состоит в создании многочисленных ловушек для гелия в зернах стали [61].

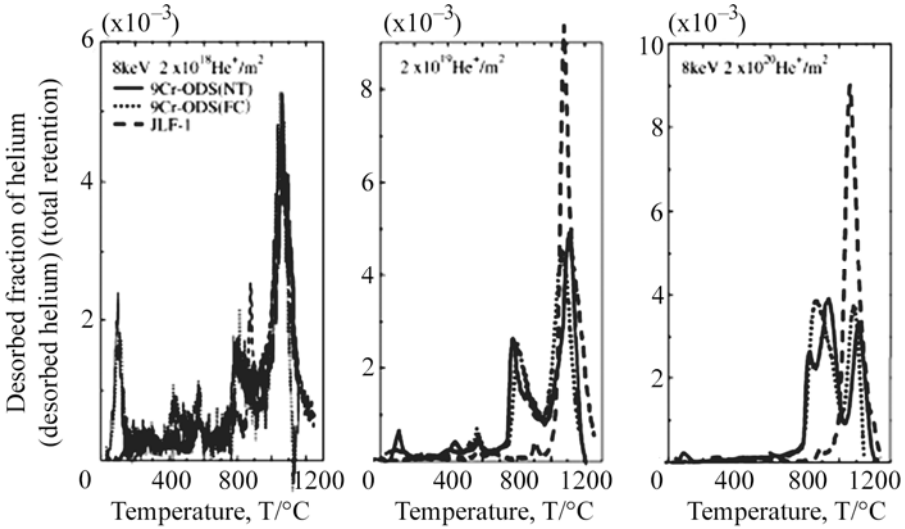
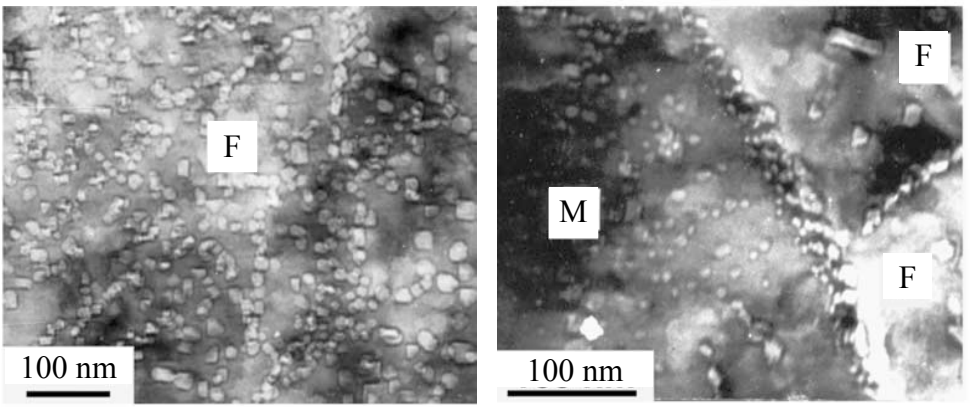


Рис. 22. Спектры термовыделения имплантированного гелия [58]



a b

Рис. 23. Fe – 0.008 % C (феррит) (a); Fe – 0.4 % C (феррит и мартенсит) (b). Облучение ионами гелия. Энергия 40 кЭв. $T = 920$ К. Флюенс $5 \cdot 10^{20}$ $\text{He}/\text{м}^2$ [59]

Еще один способ исследования влияния гелия на свойства сталей состоит в легировании сталей изотопами бор-10 и никель-57,58 [62]. Идея этого метода основана на том, что при облучении нейтронами реакторов деления на этих изотопах идут реакции с образованием гелия. Этот метод также имеет свою специфику поскольку, как показано в работе [63], местоположение по-

лостей, образующихся при нейтронном облучении зависело от того, какой легирующий изотоп использовался.

Эффективное давление гелия в микропузырях может достигать многих сотен атмосфер, что, в свою очередь, может приводить не только к существенным изменениям электронной и кристаллографической структуры металлов, но и к локальным разрушениям. Эти явления повлекут за собой изменения в поглощении водорода и, соответственно, синергетическое воздействие водорода и радиогенного гелия на механические свойства исследуемых материалов. Результирующий эффект может существенно отличаться как от воздействия этих газов по отдельности, так и от результатов, полученных при синергетическом воздействии водорода и гелия на свойства аустенитной стали [64].

Заключение

Для того, чтобы полностью охарактеризовать перспективные материалы необходимо, прежде всего, тщательно изучить и проанализировать их свойства в отношении транспорта изотопов водорода, который определит накопление изотопов водорода в структурных компонентах. Параметры транспорта водорода позволят оценить количество радиогенного гелия, который будет накапливаться в контактирующих с плазмой материалах в реакторах синтеза. Второй, чрезвычайно важный момент – это водородное и геливое охрупчивание материалов. Только при наличии надежной информации о параметрах взаимодействия водорода с перспективными материалами могут быть проведены корректные эксперименты по влиянию водорода и гелия на механические свойства материалов при повышенных температурах.

Список литературы

1. Колотов В. П. Теоретические и экспериментальные подходы к решению задач активационного анализа, гамма-спектрометрии и создания малоактивируемых материалов. Автореферат на соискание ученой степени доктора химических наук. Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского. Москва, 2007.

2. Zinkle S. J. Advanced materials for fusion technology. Fusion Engineering and Design 74 (2005) 31–40.

3. Laesser R., et al. Structural materials for DEMO: The EU development, strategy, testing and modeling. Fusion Engineering and Design, 82 (2007) 511–520.

4. Shaojun Liu, Qunying Huang, Chunjing Li, Bo Huang. Influence of nonmetal inclusions on mechanical properties of CLAM steel. Fusion Engineering and Design, 84 (2009) 1214–1218.

5. Леонтьева-Смирнова М. В. и др. Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181. Перспективные материалы, 6 (2006) 40.

6. Schäublin R., Henry J., Dai Y. Helium and point defect accumulation: (i) microstructure and mechanical behaviour. Comptes Rendus Physique, 9 (2008) 389–400.

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

8. Fischer U., Simakov S. P., Wilson P. P. H. Transmutation behaviour of Eurofer under irradiation in the IFMIF test facility and fusion power reactors. JNM, 329-333 (2004) 228–232.

9. Raju S., et al. Measurement of transformation temperatures and specific heat capacity of tungsten added reduced activation ferritic-martensitic steel. Journal of Nuclear Materials 389 (2009) 385–393.

10. Ioltukhovskiy A. G., et al. Material science and manufacturing of heat-resistant reduced-activation ferritic-martensitic steels for fusion. Journal of Nuclear Materials 283–287 (2000) 652–656.

11. Murty K. L., Charit I. Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities. Journal of Nuclear Materials 383 (2008) 189–195.

12. Danon A., Alamo A. Behavior of Eurofer 97 reduced activation martensitic steel upon heating and continuous cooling. Journal of Nuclear Materials., 307–311 (2002) 479–483.

13. Hadraba H., Dlouhy I. Effect of thermal ageing on the impact fracture behaviour of Eurofer'97 steel. Journal of Nuclear Materials, 386–388 (2009) 564–568.

14. 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, 386–388 (2009) 495–498.

15. Panin A. V., Chernov V. M., Leontieva-Smirnova M. V., Melnikova E. A. Strengthening of the RAFMS Rusfer – EK181 through nanostructuring surface layers. JNM 386–388 (2009) 466–470.

16. Klueh R. L., Hashimoto N., Maziasz P. J. Development of new nano-particle-strengthened martensitic steels. Scripta Materialia, 53 (2005) 275–280.

17. Lewandowska M. et al. / Journal of Nuclear Materials 386–388 (2009) 499–502.

18. Huang X., Brueckner-Foit A. Simulation on mickocrack initiation in F82H martensitic steel. Proceedings of 11 International Conference jn Fracture. Turin, Italy, March 20–25, 2005.

19. Ferna´ndez P., et all. Metallurgical characterization of the reduced activation ferritic/martensitic steel Eurofer'97 on as received conditions. Fusion Engineering and Design 58–59 (2001) 787–792.

20. Jordanova J., Fischer U., Pereslavtsev P., et al. Assessment of the shielding efficiency of HCLL blanket for a DEMO-type fusion reactor. Report on 26th SOFT, 11–15 September 2006,Warsaw.

21. Malkov L. I., Yukhimchuk A. A., Zalotoustovskiy S. V. Calculated and experimental study of metal saturation with helium-3. Fusion Science and Technology, 48 (2005) 613–616.

22. Thorsten M. H., Morgan M. J. Transmission electron microscopy study of helium-bearing fusion welds. Proceedings of the 2008 International Hydrogen Conference. 7–10 September 2008, Jackson Lake Lodge, Wyoming, USA.

23. Yukhimchuk A., Boitsov I., et al. Hydrogen interaction with stainless steel 12Cr18Ni10Ti containing radiogenic ^{3}He. Fusion Science and Technology, 60 (2011) 1556–1559.

24. Morgan M. J. Cracking thresholds and fracture toughness properties of tritium-charged-and aged stainless steel. Book of Abstracts «Tritium 2010», p. 172.

25. Hino T., Katada Y., Yamauchi Y., Akiba M., Suzuki S., Ezato T. Deuterium retention of ferritic steel irradiated by energetic hydrogen ions. Journal of Nuclear Materials, 386–388 (2009) 736–739.

26. Hamaguchi D., Iwakiri H., et al. The trapping behavior of deuterium in F82H ferritic/martensitic steel. Journal of Nuclear Materials, 386–388 (2009) 375–378.

27. Yamauchi Y., Hirohata Y., Hino T. Deuterium retention and desorption behavior in oxidized ferritic steel. Journal of Nuclear Materials, 363–365 (2007) 984–988.

28. Esteban G. A., et al. Hydrogen transport and trapping in EUROFER'97. Journal of Nuclear Materials, 367–370 (2007) 473–477.

29. Levchuk D., et al. Deuterium permeation through Eurofer and α-alumina coates Eurofer. Journal of Nuclear Materials, 328 (2004) 103–106.

30. Kulsartov T. V., Hayashi K., et al. Investigation of hydrogen isotope hermeation through F82H steel with and without a ceramic coating of Cr_2O_3-SiO_2 including $CrPO_4$ (out-of-pile tests). Fusion Engineering and Design, 81 (2006) 701–705.

31. Esteban G. A., Peca A., Legarda F., Lindau R. Hydrogen transport and trapping in ODS-EUROFER. — Fusion Engineering and Design, 82 (2007) 2634–2640.

32. Zakroczymski T., Owczarek E. Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel. Acta Materialia, 50 (2002) 2701–2713.

33. Luu W. C., Liu P. W., Wu J. K. Hydrogen transport and degradation of a commercial duplex stainless steel. Corrosion Science, 44 (2002) 1783–1791.

34. Aiello A., Ricapito I., Benamati G., Valentini R. Hydrogen isotopes permeability in Eurofer 97 martensitic steel. Fusion Science and Technology, 41 (2002), 872–876.

35. Pisarev A., Shestakov V., et al. Surface effects in diffusion measurements: deuterium permeation through martensitic steel. Physica Scripta, T94 (2001), 121–127.

36. Dolinsky Yu. N. et al. Permeation of deuterium and tritium through the martensitic steel F82H. Journal of Nuclear Materials, 307–311 (2002) 1484–1487.

37. Hurtado Norena C., Bruzzoni P. Effect of microstructure on hydrogen diffusion and trapping in a modified 9 % Cr-1 % Mo steel. Materials Science and Engineering A, 527 (2010) 410–416.

38. Yokota T., Shiraga T. Evaluation of hydrogen content trapped by vanadium. JSIJ International, 43 (2003), 534–538.

39. Jung P., Liu C., Cheng J. Retention of implanted hydrogen and helium in martensitic stainless steel and their effects on mechanical properties. Journal of Nuclear Materials, 296 (2001) 165–173.

40. Nagumo M., Uyama H., Yoshizawa M. Accelerated failure in high strength steel by alternating hydrogen-charging potential. Scripta Materialia. 44 (2001) 947–952.

41. Maday M.-F., Pilloni L. Hydrogen effects on the tensile and fatigue properties of Eurofer'97. Fusion Engineering and Design 75–79 (2005) 957–961.

42. Yamauchi Y., et al. Deuterium retention and desorption behavior in oxidized ferritic steels. Journal of Nuclear Materials 363–365 (2007) 984–988.

43. Kurdyumov A., Denisov E., Malkov I., et al. Effect of radiogenic helium on stainless steel 12Cr18Ni10Ti structural changes and hydrogen sorption. Fusion Science and Technology, 54, (2008) 493–496.

44. Денисов Е. А., Компаниец Т. Н., Юхимчук А. А. Исследование адсорбционно-десорбционных свойств ферритно-мартенситной стали и их связь с изменением структуры. Материалы школы-конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», 24–28 октября 2011, Звенигород, с. 374.

45. Шикин И. В., Денисов Е. А. Исследования влияния термообработки на сорбционно-десорбционные свойства ферритно-мартенситной стали. Сборник тезисов докладов Четвертой Международной конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» 5–10 июля 2010, Воронеж, с. 127.

46. Wei F.-G., Tsuzaki K. Response of hydrogen trapping capability to microstructural change in tempered Fe-0.2C martensite. Scripta Materialia 52 (2005) 467–472.

47. Yanada H., et al. Profiling of hydrogen accumulation in a tempered martensite microstructure by means of tritium autoradiography. Scripta Materialia, 53 (2005) 1279–1284.

48. Lucon E., Vandermeulen W. Overview of the tensile properties of EUROFER in the unirradiated and irradiated conditions. Journal of Nuclear Materials, 386–388 (2009), 254–256.

49. Baluc N. On the potentiality of using ferritic/martensitic steels as structural materials for fusion reactors. Report on 26th SOFT, 11–15 September 2006, Warsaw.

50. Bengini M., at all. Effect of hydrogen on the ductility reduction of F82H martensitic steel after different heat treatments. Journal of Nuclear Materials, 288 (2001) 1–6.

51. Splíchal K., Burda J., Zmitko M. Fracture toughness of the hydrogen charged EUROFER 97 RAFm steel at room temperature and 120^{o}C. Journal of Nuclear Materials, 392 (2009) 125–132.

52. Bertini L., et al. New high concentration-high temperature hydrogenation method for slow strain rate tensile tests. Materials Letters, 61 (2007) 2509–2513.

53. Aiello A., et al. Experimental study of efficiency of natural oxide layers for reduction of tritium permeation though Eurofer 97. Fusion Engineering and Design, 84 (2009) 385–389.

54. Chikada T., et al. Deuterium permeation behavior of erbium oxide on austenitic, ferritic, and ferritic/martensitic steels. Fusion Engineering and Design, 84 (2009) 590–592.

55. Aiello A., Ricapito I., Benamati G., Ciampichetti A. Qalification of tritium permeation barriers in liquid Pb-17Li. Fusion Engineering and Design, 69 (2003) 245–252.

56. Aiello A., Ciampichetti A., Benamati G. An overview on tritium permeation barrier for WCLL blanket concept . Journal of Nuclear Materials, 329–333 (2004) 1398–1402.

57. Sample T., Perujo A., Kolbe H., Mancinelli B. The hydrogen permeation barrier of aluminised coated martensitic steels under gaseous hydrogen, liquid Pb-17 Li/hydrogen and cyclic tensile load. Journal of Nuclear Materials, 283–287 (2000) 1272–1276.

58. Kimura A., et al. Thermal helium desorption behavior in advanced ferritic steels. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66 (2004) 504–508.

59. Chernov I. I., Kalashnikov A. N., Kalin B. A., Binyukova S. Yu. Gas bubbles evolution peculiar ities in ferritic-martensitic and austenitic steels and alloys under helium-ion irradiation. Journal of Nuclear Materials, 323 (2003) 341–345.

60. Henry J., Mathon M.-H., Jung P. Microstructural changes of 9 % Cr martensitic steel containing 0.5 at. % helium. Journal of Nuclear Materials, 318 (2003) 249–259.

61. Yamamoto T., et al. On the effects of irradiation and helium on the yield stress changes and hardening and non-hardening embrittlement of 8Cr tempered martensitic steels: Compilation and analysis of existing data. Journal of Nuclear Materials, 356 (2006) 27–49.

62. Rowclie F., et al. Fracture toughness and tensile behavior of ferritic-martensitic steels irradiated at low temperatures. Journal of Nuclear Materials, 258–263 (1998) 1275–1279.

63. Wakai E., et al. Effect of helium production on swelling of F82H irradiated in HFIR. Journal of Nuclear Materials 283–287 (2000) 799–805.

64. Yukhimchuk A., et al. Hydrogen interaction with stainless steel 12Cr18Ni10Ti containing radiogenic 3He. Fusion Science and Technology, 60 (2011) 1556–1559.

ВЛИЯНИЕ НАКЛОННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ, ПАДАЮЩИХ НА ПЕРВУЮ СТЕНКУ ТЕРМОЯДЕРНОГО РЕАКТОРА

И. Е. Березина, И. В. Цветков

Национальный Исследовательский Ядерный Университет «МИФИ»
ira.berezina@mail.ru

Проведено численное исследование влияния наклона магнитного поля на профиль потенциала в пристеночной области. Получена аппроксимационная функция распределения потенциала с учетом влияния магнитного поля, которая описывает зависимость профиля потенциала от величины и угла наклона магнитного поля, а также от параметров плазмы. Изучены зависимости распределений частиц, падающих на первую стенку, а также коэффициентов вторичной электронной эмиссии и распыления от наклона магнитного поля и соотношения электронной и ионной температур.

Введение

Изучению процессов в пристеночной области плазмы в настоящее время уделяется большое внимание в связи с реализацией международного проекта ИТЭР. Процессы вблизи поверхности, на поверхности и в материале обращенных к плазме элементов (ОПЭ) термоядерного реактора (ТЯР) влияют на параметры плазмы, а значит и на режимы работы ТЯР. Описание приповерхностной области ОПЭ ТЯР, в том числе описание потоков частиц, достигающих и покидающих поверхность, необходимо для моделирования процессов захвата и отражения изотопов водорода, процессов распыления материалов ОПЭ, а также анализа экспериментальных данных в этой области [1]. Важную роль играют распределения частиц по энергиям и углам падения на поверхность. Энергия и угол падения частицы определяют вероятность процессов отражения, распыления, захвата и эмиссии электронов и ионов с поверхности, а суммарные распределения частиц влияют на профиль внедрения и образование радиационных дефектов, что в свою очередь определяет условия транспорта частиц внутри материала и рециклинга частиц обратно в плазму, и, как следствие – влияние материала ОПЭ на параметры периферийной плазмы.

Типичной ситуацией в установках типа токамак является наличие в приповерхностном слое наклонного к поверхности магнитного поля. Электроны и ионы из плазмы на пути к поверхности ОПЭ проходят три области [2]: в первой области, плазменном предслое, образуется амбиполярный поток, движущийся вдоль направления магнитного поля со звуковой скоростью (критерий Бома). Во второй области, которую называют магнитным предсло-

ем, уже достаточно сильное электрическое поле отклоняет ионы от движения вдоль магнитного поля. На выходе из магнитного предслоя скорость амбиполярного потока к поверхности достигает значения звуковой скорости. Размер этой области зависит от ларморовского радиуса для ионов и от угла наклона магнитного поля. В отсутствие магнитного поля магнитный предслой отсутствует, и скорость амбиполярного потока к поверхности ОПЭ на входе в Дебаевский слой также равна ионно-акустической скорости. В третьей области, Дебаевском слое, плазма уже не является квазинейтральной, так как перед поверхностью образуется положительный объемный заряд. Размер этого слоя составляет примерно несколько радиусов Дебая. Расчет распределения потенциала в приповерхностном слое без учета вторичной электронной эмиссии был сделан в работе [3]. Было показано, что при увеличении угла наклона магнитного поля значение плавающего потенциала изменяется слабо, перераспределение потенциала происходит так, что падение потенциала в магнитном предслое и длина магнитного предслоя увеличиваются. Вторичная электронная эмиссия уменьшает падение потенциала в пристеночном слое по сравнению с плавающим потенциалом полностью поглощающей стенки за счет объемного заряда вторичных электронов около стенки [2]. Кроме этого, в работе [4] было показано, что вращательное движение эмитированных электронов в скрещенных полях приводит к существенному подавлению потока вторичных электронов, тем самым также увеличивая объемный заряд у стенки. По этой причине наклон магнитного поля влияет на величину падения потенциала. При росте угла наклона магнитного поля по сравнению с нормалью до 85°, как показывают расчеты [5], падение потенциала около вольфрамовой стенки снижается более чем в 2 раза. Однако, в подобных расчетах ([4], [5]) не учитывается многослойная структура пристеночного слоя и влияние наклона магнитного поля на перераспределение потенциала и на величину вторичной электронной эмиссии. Еще одним источником вторичных электронов со стенки является фотоэлектронная эмиссия. Сделав оценки интенсивности фотоэлектронной эмиссии от излучения ионов примесей (таких как Be и C), используя работу [6], мы получили, что интенсивность вторичной электронной эмиссии на несколько порядков превышает фотоэлектронную эмиссию.

Расчет падения потенциала в приповерхностном слое в присутствии наклонного магнитного поля, как правило, достаточно сложная численная задача. В данной работе была получена аппроксимационная формула для распределения потенциала при наличии магнитного поля, которая описывает зависимость профиля потенциала от величины и угла наклона магнитного поля, а также от параметров плазмы без учета электронной эмиссии. Исследовано влияние наклонного магнитного поля на распределение падающих на поверхность первой стенки частиц, а также на коэффициенты вторичной электрон-электронной эмиссии и распыления материала первой стенки ТЯР. Эти результаты могут быть распространены и на приповерхностную область ОПЭ.

Расчет потенциала электрического поля при наличии наклонного магнитного поля

Для расчета потенциала электрического поля в приповерхностной области применялось уравнение Пуассона в безразмерном виде:

$$\frac{d\lambda}{d\xi} = \sqrt{2\sqrt{1-2\lambda} + 2\exp\lambda - 4}, \qquad (1)$$

где $\lambda = \frac{e}{kT}(\varphi - \varphi_0)$ – безразмерный потенциал, $\xi = \frac{x}{r_d}$ – расстояние от поверхности, выраженное в радиусах Дебая r_d (координата отсчитывается от поверхности твердого тела). Численный расчет выполнен используя метод Рунге–Кутта 3-го порядка. При этом падение потенциала в предслое $\frac{e\varphi_0}{kT_e} = -0,5$ и значение плавающего (безразмерного) потенциала на поверхности ОПЭ $\lambda w = 0,5\ln\left(2\pi\frac{m_e}{m_i}\left(1+\frac{T_i}{T_e}\right)\right)$, что соответствует равенству потоков электронов и ионов на поверхность. Основное падение потенциала $\frac{e\varphi}{kT_e}$ происходит на 10 радиусах Дебая $(10r_d)$ от значения –3 до $-0,576$, дальнейшим малым изменением потенциала на 3 % от полного падения потенциала до значения $\frac{e\varphi_0}{kT_e} = -0,5$ можно пренебречь.

Целесообразно получить аппроксимирующую функцию для падения потенциала, так чтобы, зная параметры плазмы, можно было бы, не производя численный расчет уравнения Пуассона, вычислить распределение потенциала в приповерхностной области. Зависимость безразмерного потенциала от расстояния от поверхности, выраженного в радиусах Дебая была аппроксимирована степенной функцией:

$$\Lambda(\xi) = a_0 + a_1\xi + a_2\xi^2 + a_3\xi^3 + a_4\xi^4 \qquad (2)$$

$$a_0 = -2,49$$

$$a_1 = 1,042$$

$$a_2 = -0,188$$

$$a_3 = 0,0161$$

$$a_4 = -5,29\cdot 10^{-4}$$

На рис. 1 приведено сравнение численного решения уравнения (1) и потенциала, рассчитанного по формуле (2). Видно, что аппроксимирующая функция 4-ого порядка для безразмерного потенциала дает хорошее приближение на длине приповерхностного слоя, равной 10 радиусам Дебая.

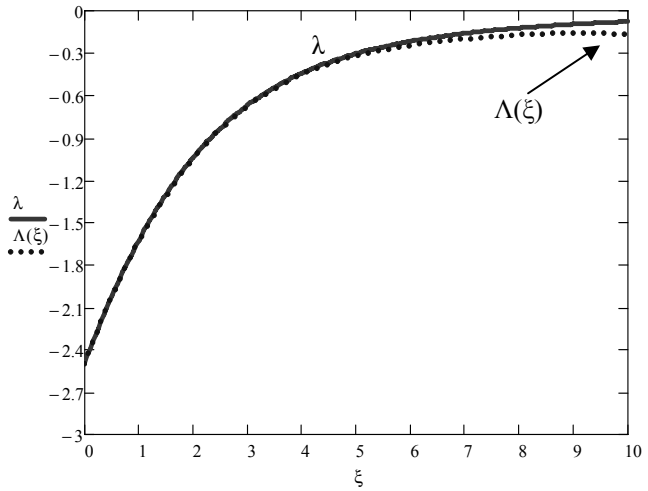


Рис. 1. Распределения потенциала, полученные из численного решения уравнения (1) и по формуле (2)

Для учета влияния магнитного поля на распределение потенциала в приповерхностном слое были приняты во внимание особенности движения заряженных частиц с образованием магнитного предслоя. Магнитное поле прежде всего окажет влияние на длину приповерхностной области (L_0), которая включает в себя дебаевский слой и магнитный предслой ($L_0 = L_{MPS} + L_D$, где L_{MPS} – длина магнитного предслоя, L_D – длина Дебаевского слоя).

При расчете считали, что основное падение потенциала, $\frac{e}{kT_e}(\varphi_w - \varphi_0')$, происходит на длине L_0, которая зависит от угла наклона магнитного поля. На рис. 2 представлено распределение потенциала от переменной χ, где $\chi = \frac{x}{L_0}$. На оси *Y* отложено абсолютное значение потенциала в безразмерном виде, то есть $\frac{e\varphi}{kT_e} = \lambda + \frac{e\varphi_0}{kT_e} = \lambda - 0{,}5$. Значение потенциала на границе $\frac{e\varphi_0'}{kT_e}$ при $\chi = 1$ равно $-0{,}576$.

Для различных углов наклона магнитного поля были вычислены значения падения потенциала в магнитном предслое по формуле, полученной в [3]:

$$\frac{e(\varphi_{MPS} - \varphi_0')}{kTe} = \ln\left(\cos(\alpha)\right), \qquad (3)$$

где φ_0' – потенциал на границе магнитного предслоя с плазмой. По значению $e\varphi_{MPS}/kT_e$ были определены координаты границы магнитного предслоя с Дебаевским слоем (λ_D), т. е. координата, при которой потенциал принимает значение потенциала магнитного предслоя φ_{MPS} для различных углов магнит-

ного поля (рис. 2). Далее можно рассчитать значения $\chi_{MPS} = 1 - \chi_D$. Длину магнитного предслоя L_{MPS} можно определить из равенства электрической и магнитной силы в магнитном предслое [2]:

$$L_{MPS} = -\frac{kT_e c}{e v_i B} \ln\left(\cos(\alpha)\right), \tag{4}$$

где v_i – тепловая скорость иона.

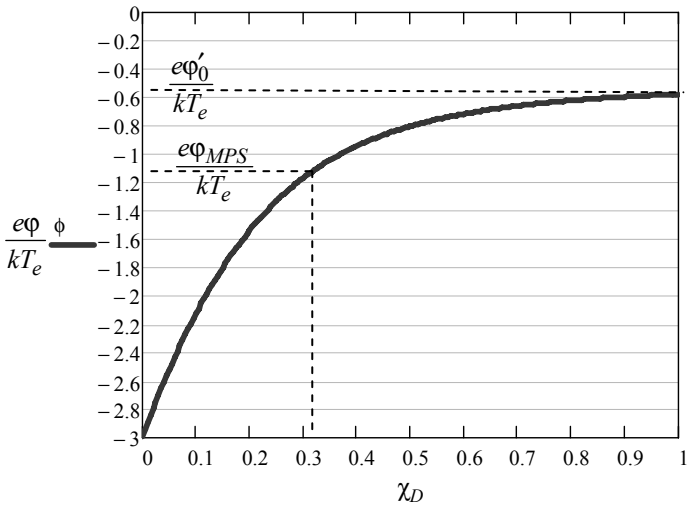


Рис. 2. Зависимость потенциала $e\varphi/kT_e$ от переменной χ

Для $T_e = T_i = 30$ эВ $\qquad L_{MPS}[\text{см}] = -\dfrac{560}{B[\text{Э}]} \ln\left(\cos(\alpha)\right)$ (5)

Так как $\lambda_{MPS} = \dfrac{L_{MPS}}{L_0}$, то, рассчитав значения длины магнитного предслоя L_{MPS} по формуле (5), можно найти длину всего приповерхностного слоя L_0 для разных значений угла наклона магнитного поля.

Результаты сделанных расчетов для следующих параметров плазмы: $T_e = 30$ эВ, $B = 3$ Тл, $n = 10^{14}$ см$^{-3}$, представлены в таблице ($r_d = 0{,}38 \cdot 10^{-3}$ см$^{-3}$ – радиус Дебая):

Результаты расчетов при $T_e = 30$ эВ, $B = 3$ Тл, $n = 10^{14}$ см$^{-3}$

α(°)	$e\varphi_{MPS}/kT_e$	χ_D	χ_{MPS}	L_{MPS}	L_0
30	−0,72	0,6	0,4	$7\,r_d$	$17{,}5\,r_d$
45	−0,923	0,41	0,59	$16{,}87\,r_d$	$28{,}6\,r_d$
60	−1,276	0,26	0,74	$33{,}75\,r_d$	$45{,}6\,r_d$
80	−2,386	0,07	0,93	$85{,}24\,r_d$	$91{,}6\,r_d$

При увеличении угла наклона магнитного поля магнитный предслой увеличивается. Так как длина дебаевского слоя практически не изменяется, то в расчетах ее принимали равной $L_D = 10 \cdot r_d$. В случае $\alpha = 0°$ $L_{MPS} = 0$ (4), тогда $L_0 = L_D = 10 \cdot r_d$.

Заменив в формуле (2) ξ на $10\chi = \dfrac{x}{r_d b}$, где $b = 1 + \dfrac{L_{MPS}}{10 \cdot r_d}$, получим аппроксимационную формулу для потенциала в приповерхностной области в размерном виде с учетом влияния магнитного поля на его профиль:

$$\varphi(x) = |\varphi_0| \times$$

$$\times \left[2 \cdot \left[-2{,}49 + \frac{1{,}042}{b} \frac{x}{r_d} - \frac{0{,}188}{b^2} \left(\frac{x}{r_d} \right)^2 + \frac{0{,}0161}{b^3} \left(\frac{x}{r_d} \right)^3 - \frac{5{,}29 \cdot 10^{-4}}{b^4} \left(\frac{x}{r_d} \right)^4 \right] - 1 \right]. \quad (6)$$

Дифференцирование этой зависимости, дает аппроксимационную формулу для электрического поля в приповерхностном слое:

$$E(x) = -|\varphi_0| \cdot 2 \cdot \left[\frac{1{,}042}{b r_d} - \frac{2 \cdot 0{,}188}{b^2} \frac{x}{r d^2} + \frac{3 \cdot 0{,}0161}{b^3} \frac{x^2}{r d^3} - \frac{4 \cdot 5{,}29 \cdot 10^{-4}}{b^4} \frac{x^3}{r d^4} \right], \quad (7)$$

где $b = 1 - \left(\dfrac{kT_e c}{e v_i} \right) \dfrac{1}{B r_d \cdot 10} \ln\left(\cos(\alpha) \right)$, $r_d = 700 \sqrt{\dfrac{T_e\,[\text{эВ}]}{n\left[\text{см}^{-3}\right]}}$.

Размерность расстояния – см, плотности плазмы – см^{-3}, температуры плазмы – эВ, индукции магнитного поля – Э. Эти зависимости можно использовать для расчета электрического поля и потенциала в приповерхностном слое при наличии наклонного магнитного поля без численного решения уравнения Пуассона.

На рис. 3 представлены профили потенциала для различных углов наклона магнитного поля, вычисленные с помощью формулы (6).

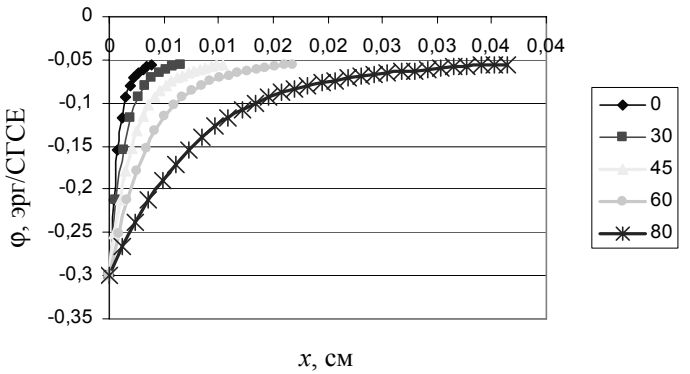


Рис. 3. Профили потенциала для различных углов магнитного поля, вычисленные с помощью аппроксимационной формулы (6), при $T_e = 30$ эВ, $n = 10^{14}$ см^{-3}, $B = 3$ Тл

Описание модели движения заряженных частиц в приповерхностном слое

В рамках модели предполагается, что заряженные частицы вылетают с границы приповерхностной области на расстоянии L_0 от поверхности, которое для различных углов наклона магнитного поля представлено в таблице. Дебаевский слой и магнитный предслой в данной модели считаются бесстолкновительными.

В основе расчета транспорта частиц в приповерхностном слое лежит численное решение уравнений движения частиц в скрещенных электрическом и магнитном полях. Электрическое поле рассчитывалось по аппроксимационной формуле (7), которая учитывает зависимость профиля потенциала электрического поля от угла наклона магнитного поля. Согласно модели электрическое поле направлено перпендикулярно поверхности ОПЭ $\left(E = E\left(E_x, 0, 0\right)\right)$. Магнитное поле считалось постоянным и направленным под углом α к поверхности $\left(H = H\left(H_x, 0, H_z\right)\right)$. Угол α отсчитывался от нормали к поверхности ОПЭ. Все расчеты проводились при значении магнитного поля, равном 3 Тл. Температуры электронов и ионов в плазме равны. Движение частиц в скрещенных полях описывает система уравнений:

$$\begin{cases} \dfrac{d^2}{dt^2}x = \eta E + \dfrac{\eta}{c}\dfrac{d}{dt}yH_z; \\ \dfrac{d^2}{dt^2}y = \dfrac{\eta}{c}\left(\dfrac{d}{dt}zH_x + \dfrac{d}{dt}xH_z\right); \\ \dfrac{d^2}{dt^2}z = -\dfrac{\eta}{c}\left(\dfrac{d}{dt}yH_x\right), \end{cases} \qquad (8)$$

где $\eta = q/m$ (СГСЕ/г), $H_x = -H\cos(\alpha)$, $H_z = H\sin(\alpha)$, $c = 3\cdot 10^{10}$ см/с.

Зависимость энергетических и угловых распределений электронов, достигающих поверхности ОПЭ, от угла наклона магнитного поля. Коэффициент вторичной электрон-электронной эмиссии

Коэффициент вторичной электрон-электронной эмиссии зависит от энергии и угла падения электронов на поверхность ОПЭ. Зная зависимость средних энергии и угла падения электронов от угла наклона магнитного поля, можно получить зависимость вторичной электрон-электронной эмиссии от угла магнитного поля.

Для изучения энергетических и угловых распределений были рассмотрены электроны с Максвелловским распределением по скоростям вылета из плазмы. Для каждой частицы генератор случайных чисел выдавал по три значения проекций скорости вылета, имеющих распределения Максвелла. Расчеты проводились для 60000 электронов плазмы для каждого угла наклона магнитного поля.

На рис. 4 и 5 представлены энергетические и угловые распределения падающих на поверхность ОПЭ электронов при различных углах наклона магнитного поля. Распределения нормированы на число вылетевших из плазмы электронов. Угол падения θ отсчитывался от нормали к поверхности. При α = 0° количество достигающих поверхности электронов чуть меньше, чем при наклонном магнитном поле. Так как при α = 0° плоскость вращения электронов параллельна поверхности, электроны с энергией, недостаточной для достижения поверхности, не касаясь ее, уходят обратно в плазму. А при увеличении α увеличивается наклон к поверхности плоскости вращения электронов, и эти же электроны, с той же энергией могут попасть на поверхность на обходе по ларморовскому радиусу. Видно, что энергетические распределения почти не изменяются при различных углах наклона магнитного поля. Следовательно, и значение средней энергии падающих электронов не зависит от угла магнитного поля и в среднем равно 51 эВ для $T = 30$ эВ и $n = 10^{14}$ см$^{-3}$. Рассчитанные значения средних углов падения слабо зависят от изменения угла магнитного поля α от 0° до 60° и равны 37,7°. При увеличении α до 80° средний угол падения увеличивается до значения 49°.

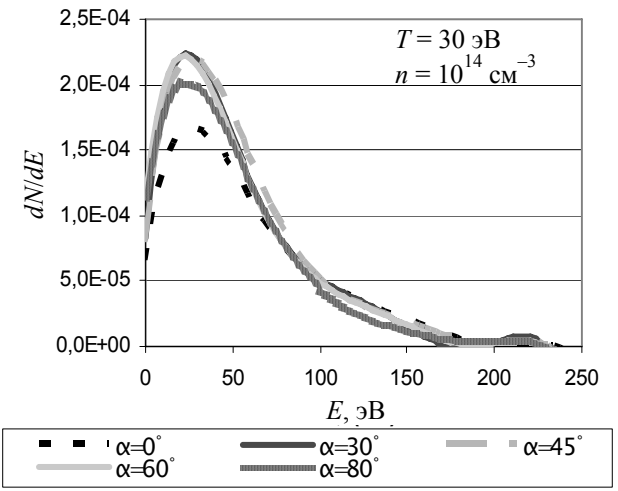


Рис. 4. Энергетические распределения падающих на поверхность ОПЭ электронов при различных углах наклона магнитного поля

Используя полученные зависимости, для каждого угла наклона магнитного поля α были рассчитаны значения коэффициентов истинной электрон-электронной эмиссии δ_e, отражения η_e и суммарного коэффициента вторичной электронной эмиссии γ_e по эмпирическим формулам [7, 8]. В качестве материала ОПЭ были выбраны бериллий, углерод и вольфрам. Бериллий предполагается использовать как материал для первой стенки, а углерод и вольфрам – как материалы для дивертора в реакторе ИТЭР.

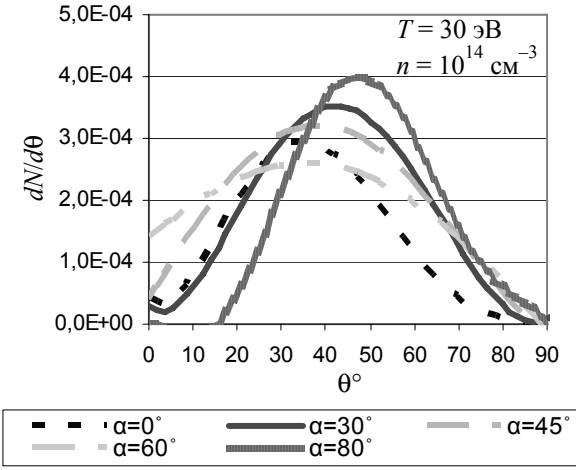


Рис. 5. Угловые распределения падающих на поверхность ОПЭ электронов при различных углах наклона магнитного поля

На рис. 6 отображены зависимости суммарного коэффициента вторичной электронной эмиссии γ_e выбранных материалов от угла наклона магнитного поля. Для углов наклона меньше 60 градусов зависимость практически отсутствует. С увеличением угла наклона магнитного поля с 60 до 80 градусов суммарный коэффициент вторичной электронной эмиссии возрастает на 27 %. Таким образом, с точки зрения роста электронной эмиссии критичными являются области поверхности ОПЭ, на которые магнитное поле приходит под сильно скользящими углами.

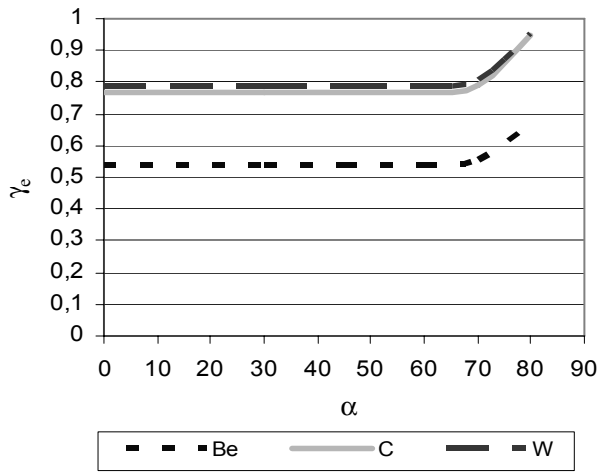


Рис. 6. Зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии бериллия, углерода и вольфрама от угла наклона магнитного поля

Энергетические и угловые распределения падающих на поверхность ОПЭ ионов. Влияние наклона магнитного поля на коэффициент распыления

Для расчета были рассмотрены ионы со смещенным максвелловским распределением по энергиям вылета из плазмы (рис. 7). Для каждой частицы генератор случайных чисел выдавал по три значения проекций скорости вылета, имеющих распределения Максвелла. Для получения смещенного распределения к проекциям V_x и V_z добавлялись соответствующие проекции звуковой скорости, $C_s \cos(\alpha)$ и $C_s \sin(\alpha)$.

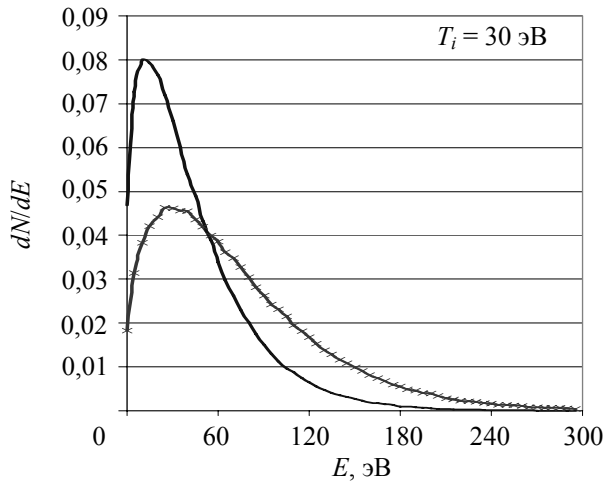


Рис. 7. Сравнение смещенного (х) и нормального (—) Максвелловского распределения по энергиям вылетающих из плазмы ионов

Энергетические распределения достигших поверхности ОПЭ ионов при различных углах наклона магнитного поля представлены на рис. 8. Расчеты проводились для 6000 ионов плазмы для каждого угла наклона магнитного поля. Распределения нормированы на число вылетевших из плазмы ионов. Ненулевую минимальную энергию падения ионов на поверхность ОПЭ можно объяснить тем, что ионы при вылете из плазмы имеют смещенное Максвелловское распределение по скоростям. Видно, что энергетические распределения ионов практически не зависят от угла наклона магнитного поля. Значение средней энергии падения электронов на поверхность при любом наклоне магнитного поля равно 140,6 эВ для $T = 30$ эВ и $n = 10^{14}$ см$^{-3}$ (рис. 8).

На рис. 9 приведены угловые распределения ионов для различных углов наклона магнитного поля. Угол падения θ отсчитывается от нормали к поверхности. Видно, что при увеличении угла наклона магнитного поля диапазон углов падения увеличивается. Это можно объяснить увеличением воздействия магнитного поля на ионы. На рис. 10 построена зависимость среднего угла падения ионов от угла наклона магнитного поля. Видно, что при увеличении угла наклона магнитного поля средний угол падения ионов увеличивается.

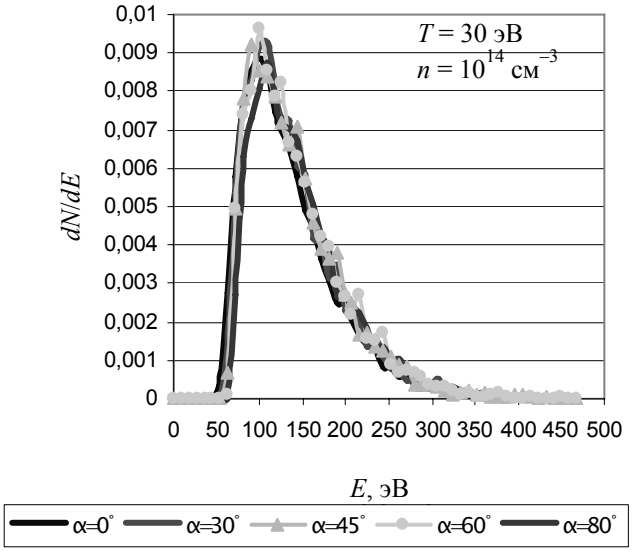


Рис. 8.Энергетические распределения падающих на поверхность ОПЭ ионов при различных углах наклона магнитного поля

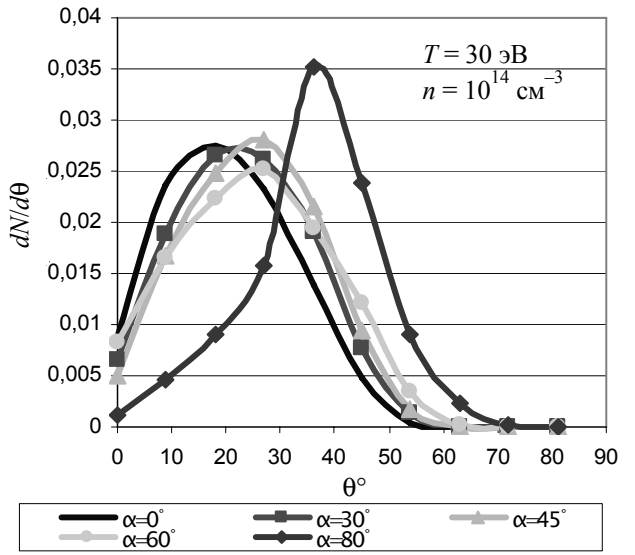


Рис. 9. Угловые распределения падающих на поверхность ОПЭ ионов при различных углах наклона магнитного поля

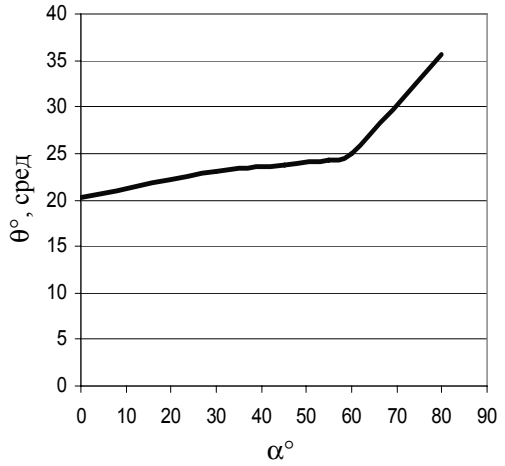


Рис. 10. Зависимость среднего угла падения ионов
от угла наклона магнитного поля

Используя значения средних энергии и угла падения ионов, была исследована зависимость коэффициента распыления от угла наклона магнитного поля для бериллия и углерода. Для вольфрама зависимость не определялась, так как для рассматриваемого диапазона энергия ионов водорода недостаточна для выбивания атомов вольфрама. Для расчета использовалась эмпирическая формула Ямамуры, основанная на теории Зигмунда и преобразованная для случаев низких энергий иона [9–10].

На рис. 11 отображена зависимость коэффициента распыления от угла наклона магнитного поля для разных материалов ОПЭ. С увеличением угла наклона магнитного поля от 0° до 60° коэффициент распыления плавно увеличивается на 6 %. При дальнейшем увеличении до 80° коэффициент возрастает на 21 %.

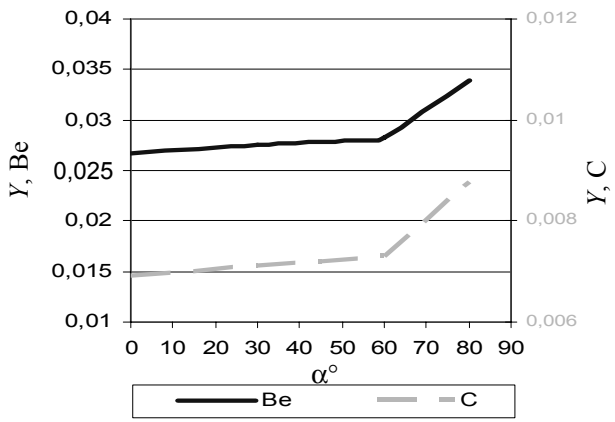


Рис. 11. Зависимость коэффициента распыления бериллия и углерода ионами
водорода с E = 140,6 эВ от угла наклона магнитного поля

Влияние ионной температуры на эффекты в приповерхностном слое

Обычно при изучении приповерхностной области в расчетах электронная температура принимается равной ионной. В некоторых экспериментах [11] было обнаружено, что в дебаевском слое ионная температура превышает электронную в 2 раза. Поэтому обоснована задача исследования влияние этого эффекта на процессы в приповерхностной области.

Аналогично случаю равных температур, была получена аппроксимационная формула для расчета падения потенциала в приповерхностном слое при повышенной ионной температуре $T_i = 2T_e$:

$$\varphi(x) = |\varphi_0| \times$$

$$\times\left[2\cdot\left[-2{,}287+\frac{0{,}964}{b}\frac{x}{r_d}-\frac{0{,}177}{b^2}\left(\frac{x}{r_d}\right)^2+\frac{0{,}0154}{b^3}\left(\frac{x}{r_d}\right)^3-\frac{5{,}125\cdot 10^{-4}}{b^4}\left(\frac{x}{r_d}\right)^4\right]-1\right], \quad (9)$$

где $b = 0{,}6-\left(\frac{kT_e c}{ev_i}\right)\frac{1}{Br_d\cdot 10}\ln\left(\cos(\alpha)\right)$.

Размерность расстояния – см, плотности плазмы – см$^{-3}$, температуры плазмы – эВ, напряженности магнитного поля – Э.

На рис. 12 проведено сравнение распределений в случае $T_i = T_e$ и $T_i = 2T_e$. Получили, что увеличение температуры ионов относительно температуры электронов ведет к уменьшению общего падения потенциала и сокращению ширины приповерхностной области. Действительно, так как при $T_i = 2T_e$ ионы становятся более энергетичными, чем при $T_i = T_e$, равенство ионного и электронного потоков на поверхности достигается при меньшем значении разности потенциалов.

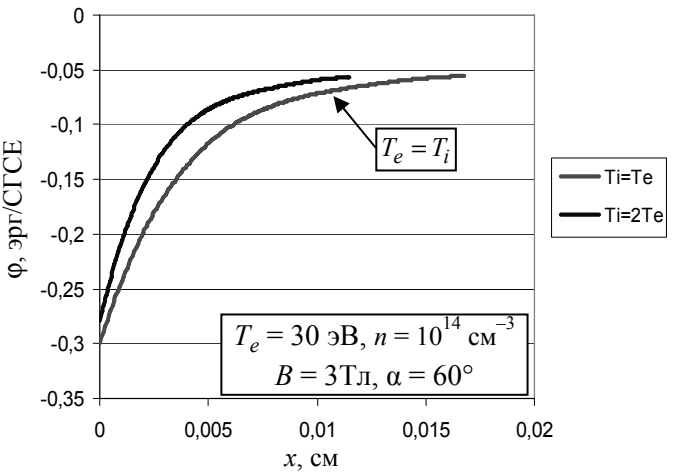


Рис. 12. Профили потенциала $T_i = T_e$ и $T_i = 2T_e$, рассчитанные по формулам (2) и (9) для α = 60°

Были проанализированы энергетические и угловые распределения падающих на поверхность ОПЭ электронов и ионов для случая $T_i = 2T_e$. Электрическое поле рассчитывалось по продифференцированной аппроксимационной формуле (9). Значение магнитного поля равно 3 Тл. Получено, что значения средних энергий и углов падения электронов в случае $T_i = 2T_e$ почти не изменились по сравнению с $T_i = T_e$. Поэтому, и коэффициент вторичной электронной эмиссии не изменился по сравнению со случаем равных температур. Количество долетающих электронов увеличилось в среднем на 25 %, так как задерживающая их разность потенциалов уменьшилась. Необходимо отметить, что хотя коэффициент вторичной электронной эмиссии не зависит от соотношения температур ионов и электронов, но интенсивность вторичной эмиссии будет больше в случае $T_i = 2T_e$, так как количество электронов, падающих на поверхность, увеличивается. По этой же причине более, чем на 20 %, увеличивается и тепловая нагрузка на поверхность ОПЭ от электронов.

Значение средней энергии падения ионов при $T_i = 2T_e$ увеличилось по сравнению со средней энергии в случае $T_i = T_e$. На рис. 13 построена зависимость среднего угла падения ионов от угла наклона магнитного поля. Аналогично случаю равных температур была получена зависимость и коэффициента распыления бериллия и углерода от угла наклона магнитного поля (рис. 14). Коэффициент увеличивается на 17 %. Диапазон изменения среднего угла падения и коэффициента распыления в случае повышенной ионной температуры меньше, чем в случае равных температур из-за уменьшения протяженности приповерхностной области.

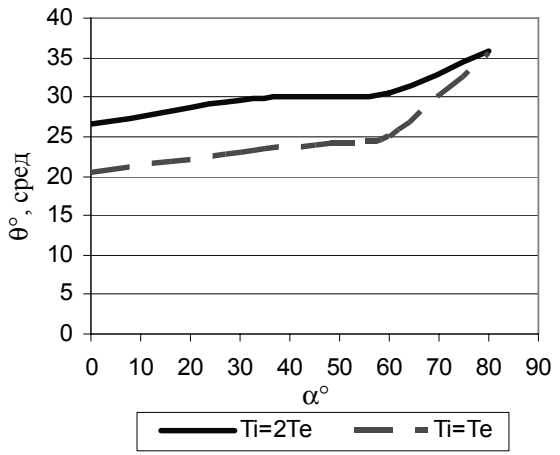


Рис. 13. Зависимость среднего угла падения ионов от угла наклона магнитного поля при $T_i = 2T_e$ и $T_i = T_e$

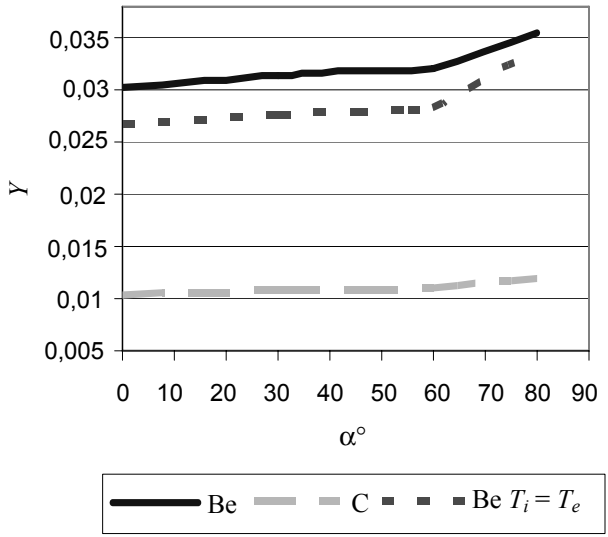


Рис. 14. Зависимость коэффициента распыления бериллия и углерода ионами водорода с $E = 190{,}7$ эВ от угла наклона магнитного поля при $T_i = 2T_e$

Заключение

В работе получена аппроксимационная функция распределения потенциала с учетом магнитного поля, которая описывает зависимость профиля потенциала от величины и угла наклона магнитного поля, а также от параметров плазмы. Рассчитаны энергетические и угловые распределения электронов и ионов при различных углах наклона магнитного поля. Получено, что значения средних энергий падения частиц слабо зависят от изменения угла магнитного поля, а средний угол падения заряженных частиц увеличивается при увеличении угла наклона магнитного поля. Используя значения средней энергии и углов падения электронов и ионов, были рассчитаны зависимости коэффициентов вторичной электрон-электронной эмиссии и распыления от угла наклона магнитного поля для разных материалов ОПЭ. Показано, что коэффициенты вторичной электронной эмиссии и распыления увеличиваются с ростом угла наклона магнитного поля.

Исследование влияния ионной температуры на процессы в приповерхностной области показало, что увеличение температуры ионов относительно температуры электронов ведет к уменьшению общего падения потенциала и сокращению ширины приповерхностной области. При увеличении угла наклона магнитного поля средний угол падения ионов и электронов увеличивается аналогично случаю равных температур электронов и ионов. Количество долетающих из плазмы до поверхности ОПЭ электронов увеличивается при повышенной ионной температуре $T_i = 2T_e$ в среднем на 25 % от количества

прилетающих электронов при $T_i = T_e$. Это приводит к увеличению тепловой нагрузки на поверхность ОПЭ от электронов более, чем на 20 %, и к увеличению интенсивности вторичной электронной эмиссии.

Полученные результаты могут быть использованы при моделировании потоков частиц на поверхность и от поверхности ОПЭ, что можно будет учесть при построении модели рециклинга в приповерхностной области ТЯР.

Список литературы

1. Stangeby P. C. The plasma boundary of magnetic fusion devices, Plasma physics series, 2000, IOP Publishing Ltd.

2. Chodura R. Plasma Flow in The Sheath and Presheath of a Scrape-Off Layer, Physics of Plasma-Wall Interactions in Controlled Fusion, 1986, Plenum, New York. P. 99–134.

3. Chodura R. Phys. Fluids 1982, 25(9), 1628.

4. Kawata J., Nishimura K., Harada A., Ohya K. Monte Carlo Simulation of Secondary Electron Emission From Plasma Facing Materials, Radiation Effects and Defects in Solid, 1996, OPA. Vol. 00. P. 1–13.

5. Inay K., Ohya K., Kawamura G., Tomita Y. Electron Velocity Disytribution at a Sheath Edge in the Presence of Secondary Electron Emission From a Metal Surface, Contrib. Plasma Phys. 50, 2010, N 3–5, 458–463.

6. Morozov D. Kh., Baranova E. O., Senichenkov I. Yu. Plasma Physics Reports, 2007, 33. P. 906.

7. Thomas E. W. «Particle induced electron emission» in Atomic and plasma-material interaction data for fusion, 1991, Vienna. Vol. 1. P. 79.

8. Ertl K., Behrisch R. «Electron emission from solid surface», in Physics of Plasma-Wall Interaction in Controlled Fusion, London, Plenum, New York, 1986. P. 515.

9. Sigmund P. «Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets», Physical Review, 1969. Vol. 184, N 2. P. 383–416.

10. Yamamura Y., Tawara H. «Energy Dependence of Ion Induced Sputtering Yields from Monatomic Solids at Normal Incidence», Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1996. Vol. 62. P. 149–253.

11. Matthews G. F., Pitts R. A., McCracken G. M., Stangeby P. C. Nucl. Fusion, 1991, 31 1495.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ ТРИТИЯ С ЦЕЛЬЮ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЕГО ПРОНИКНОВЕНИЯ В КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ РЕАКТОРА ИТЭР

И. Г. Прыкина, Л. А. Ривкис, А. А. Семенов

Открытое акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара», г. Москва
vvi@bochvar.ru

При разработке, эксплуатации и дезактивации оборудования, контактирующего с тритием, очень важно знать закономерности его взаимодействия с конструкционными материалами. Нержавеющая сталь, инконель и бериллий являются основными материалами при создании первой стенки термоядерного реактора [1]. Особенности взаимодействия трития с этими материалами будут определять количество высокотоксичного трития, выделяющегося при демонтаже оборудования, и категорию образующихся при этом радиоактивных отходов.

1. Механизм диффузии трития в металлах и сплавах

Процесс диффузии водорода в твердый материал из внешней среды можно условно разделить на три стадии: проникновение через приповерхностный слой (определяется состоянием поверхности), классическую диффузию и диффузию по межзеренным границам [2]. Процесс диффузии может быть описан одним из этих механизмов, а в общем случае их комбинацией.

При взаимодействии трития с конструкционными материалами устанавливается профиль его распределения по глубине, который также состоит из трех частей [3–5]. Область 1 на рис. 1 [3] характеризует содержание трития в приповерхностном слое толщиной несколько микрометров. Концентрация трития в этой области может превышать его концентрацию в толще образца более чем на два порядка. Область 2 характеризует классическую диффузию атомарного водорода в кристаллическую решетку металлов. Распределение трития в области 3, находящейся в глубине, демонстрирует результат диффузии по межзеренным границам и имеет форму плато. При высоких температурах скорость диффузии по межзеренным границам превышает скорость классической диффузии [6].

Для количественной характеристики процессов диффузии обычно используют экспоненциальную форму выражения коэффициента диффузии: $D = D_0 e^{-E/RT}$; однако численные значения предэкспоненциального множите-

ля и энергии активации, полученные экспериментально различными исследователями, не всегда совпадают, что в значительной мере объясняется различиями в используемых методах [2].

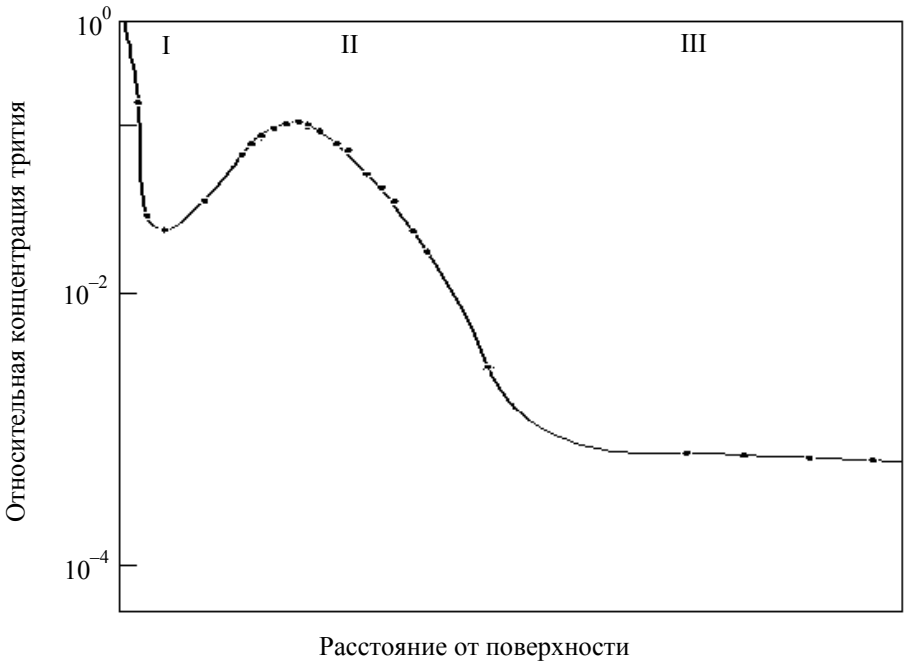


Рис. 1 Профиль распределения трития по глубине для образца нержавеющей стали, экспонированного в водороде, содержащем тритий [3]

Все описанные в литературе математические модели для определения коэффициентов диффузии водорода в металлах [3, 7] отличаются сложностью расчетов, узкой областью применения, а также необходимостью использовать в расчетах параметры, определяемые сложным комплексом исследований (например, измерением частоты колебаний внедренных атомов). В работах [8, 9] приведен обзор результатов измерений и расчетов коэффициентов диффузий для большинства чистых металлов и некоторых сплавов. Опубликованные характеристики не отличаются достаточной систематичностью и взаимосогласованностью. В работе [9] приведены данные различных исследователей по определению температурных зависимостей коэффициентов диффузии и констант Сивертса, но почти все данные лежат в высокотемпературном интервале.

Целью данной работы являлось определение коэффициентов диффузии трития для образцов нержавеющей стали SS316L, инконели 600 и бериллия S-65C, предварительно насыщенных им в широком диапазоне температур. Коэффициенты диффузии определяли по участкам экспериментально полученных профилей распределения трития в образцах конструкционных материалов, соответствующих классическому механизму диффузии (участок II профиля, рис. 1).

2. Приготовление образцов, насыщенных тритием

Для изучения процесса проникновения трития в конструкционные материалы и расчета параметров диффузии были приготовлены образцы металлов и сплавов, нагруженные тритием на специально созданной для этого установке насыщения.

Принципиальная схема установки насыщения приведена на рис. 2.

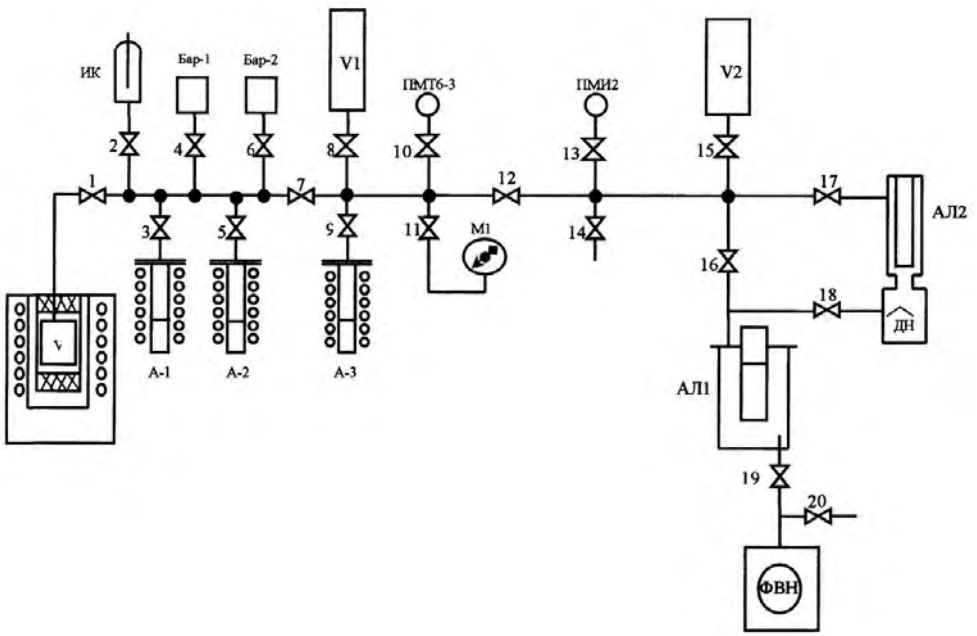


Рис. 2. Принципиальная схема установки: V – объем с образцами; Бар-1 – баротрон VCMH (100–0,01 Торр); Бар-2 – баротрон VCMT (1000–0,l Торр); V1 – объем для сбора и очистки газа; Ал1, Ал2 – азотные ловушки; V2 – объем для сброса отработанного газа; ИК – ионизационная камера; ПМТ-6-3 – термопарная лампа (0,1–0,00l Торр); ПМИ-10-2 – преобразователь манометрический ионизационный (10^{-3}–10^{-7} Торр); Ml – вакуумметр образцовый; ДН – диффузионный насос; ФВН – форвакуумный насос; 1–20 – вакуумные вентили

Установка состоит из нескольких систем и узлов:

– аппарат насыщения с печами сопротивления;

– узел радиометрического контроля, включающий ионизационную радиометрическую камеру эффективным объемом 3,5 $см^3$ с необходимой измерительной аппаратурой;

– аппараты хранения газовых смесей с печами сопротивления;

– емкости;

– высоковакуумная и форвакуумная системы откачки с конденсационными ловушками;

– аппаратура для измерения давления с необходимым набором датчиков, перекрывающих диапазон $1000–10^{-7}$ торр;

– система сильфонных вакуумных вентилей;

– система прогрева технологических коммуникаций.

Пластины прямоугольной формы размером 100×40×6 мм каждого материала использовали в состоянии поставки без какой-либо дополнительной механической обработки. Перед насыщением образцов тритием, проводили их термообработку в вакууме при температуре 770 К в течение 12 ч. Введение трития в пластины было выполнено путем выдержки образцов в тритий-протиевой газовой смеси при температуре от 300 К до 770 К, давлении 0,05 МПа и концентрации трития от 50 ат. % в течение 8 ч.

3. Расчет коэффициентов диффузии для приготовленных образцов

Для всех образцов методом радиолюминографии было измерено распределение трития по глубине образца и рассчитаны их общие активности (табл. 1). На участках профилей распределения трития, соответствующих механизму классической диффузии, по формуле (1) были рассчитаны соответствующие коэффициенты [3].

$$c_z = c_0 erfc \frac{z}{2\sqrt{Dt}}, \qquad (1)$$

где c_z – концентрация трития на глубине z; c_0 – концентрация трития на поверхности; D – коэффициент диффузии; t – время выдержки.

Таблица 1

Влияние температуры насыщения на проникновение трития

Маркировка образца	Температура насыщения, К	Суммарная концентрация трития в образце, МБк/г	$G_{1/2}$, микрон	D, $см^2 \cdot с^{-1}$
Нержавеющая сталь SS316L				
S11	300	1,42	75	$3{,}98 \cdot 10^{-10}$
S9	370	3,74	150	$3{,}98 \cdot 10^{-9}$
S10	470	46,8	425	$2{,}82 \cdot 10^{-8}$
S12	770	924	–	$5{,}01 \cdot 10^{-6}$
Инконель 600				
I5	300	3,34	150	$1{,}78 \cdot 10^{-9}$
I6	370	8,35	75	$3{,}72 \cdot 10^{-9}$
I2	470	53,6	1150	$1{,}45 \cdot 10^{-7}$
I7	570	140	1950	$6{,}92 \cdot 10^{-7}$
I8	770	611	5400	–
Бериллий S-65C				
B1	300	11,6	50	$1{,}23 \cdot 10^{-9}$
B2	470	30,4	60	$1{,}84 \cdot 10^{-9}$
B3	570	25,8	55	$2{,}51 \cdot 10^{-9}$

График зависимости концентрации трития от глубины образца аппроксимировали с помощью пакета математических программ MathCad 2000 по формуле (1). В процессе аппроксимации методом покоординатного спуска находили величины c_0 и D, при которых достигался минимум суммы квадратов отклонения аппроксимированных значений концентраций трития от экспериментально полученных (рис. 3). Коэффициент корреляции между аппроксимированными зависимостями и экспериментальными точками для большинства образцов составил величину более 0,99. Значения коэффициентов диффузии для всех образцов приведены в табл. 1.

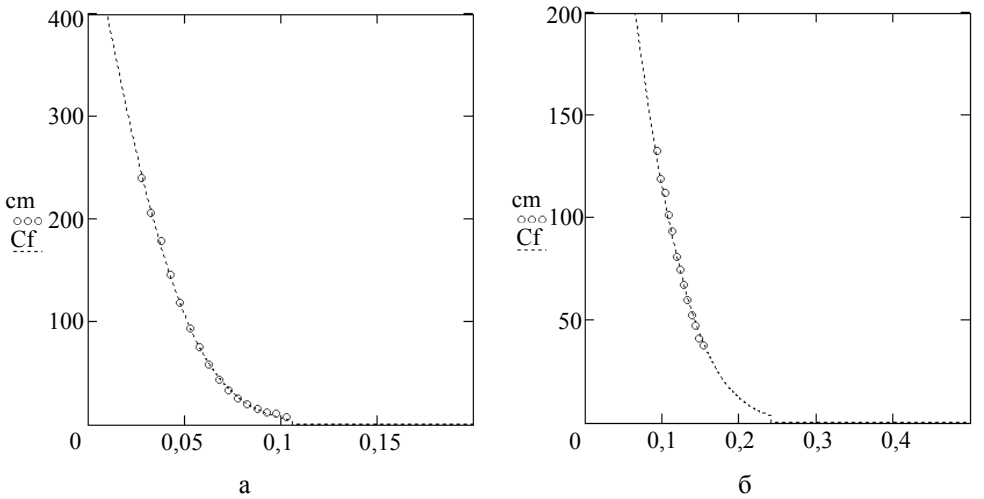


Рис. 3 Фрагмент профиля распределения трития и аппроксимирующая зависимость: а – образец нержавеющей стали S10 (D = 2,82·10^{-8} см^2· с$^{-1}$, $\Sigma_{\Delta 2}$ = 77,63, R = 0,9996); б – образец инконели I2 (D = 1,45·10^{-7} см^2· с$^{-1}$, $\Sigma_{\Delta 2}$ = 62,30, R = 0,9992)

Формула (1) описывает классический механизм диффузии и применима в случае диффузии из поверхностного источника бесконечной мощности, обеспечивающего постоянство поверхностной концентрации c_0 при начальных и граничных условиях: $c_{z,t} = 0$ при $t = 0$ и $c_{0,t} = c_0$ при $t = 0$ и $z = 0$. Данная формула не может адекватно характеризовать диффузию при высокой температуре насыщения, т.к. образец в этих условиях поглощает большое количество трития (например, суммарная концентрация трития в образце I8, насыщенном при 770 К, составляет 125,68 ГБк), из-за чего происходит значительная убыль трития в газовой среде и не обеспечивается постоянство поверхностной концентрации. Помимо этого, при высоких температурах увеличивается вклад межзеренной диффузии [6].

Коэффициенты диффузии, рассчитанные для нержавеющей стали и инконели, хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [9, 10]. Коэффициенты диффузии, полученные для бериллия, значительно отличаются от приведенных в литературных источниках. По-видимому, это связано с тем, что для этого материала вклад диффузии по границам зерен более существе-

нен, чем вклад классической диффузии по причине того, что производство бериллия осуществляется с помощью порошковой металлургии и его образцы всегда имеют ярко выраженную зернистую структуру [11].

По данным табл. 1 были построены графики зависимости коэффициента диффузии от температуры: $\ln D = f\left(\frac{1}{T}\right)$, методом регрессионного анализа были получены уравнения типа: $Y = aX + b$, где $Y = \ln D$; $X = 1/T$.

Для нержавеющей стали уравнение имеет вид $\ln D = 4592,2 \cdot \frac{1}{T} + 6,78$ (для температурного интервала 300–770 К), для инконели $\ln D = 3996,4 \cdot \frac{1}{T} + 7,46$ (300–570 К), для бериллия $\ln D = 442,5 \cdot \frac{1}{T} + 18,99$ (300–570 К).

Данные графики показаны на рис. 4–6.

В экспоненциальной форме температурные зависимости коэффициентов диффузии имеют следующий вид:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right),$$

где D – коэффициент диффузии; D_0 – предэкспоненциальный множитель; E_D – энергия активации процесса диффузии.

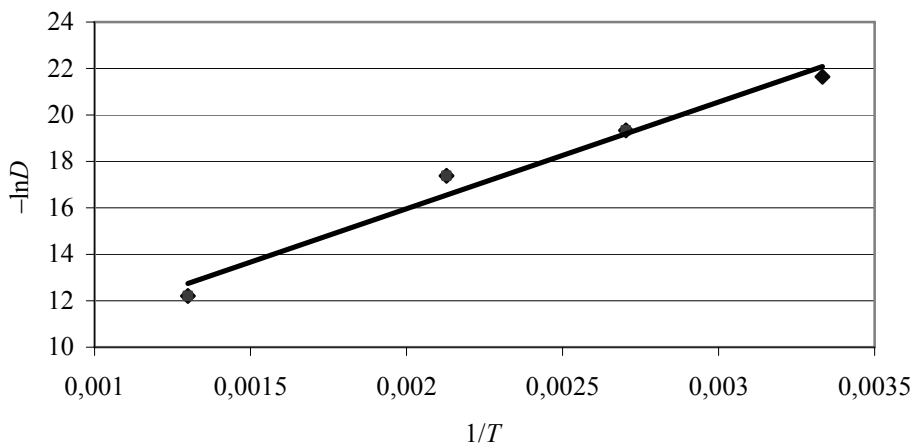


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии ($см^2 \cdot с^{-1}$) от температуры ($К^{-1}$) для образцов нержавеющей стали SS316L: точки – экспериментальные данные; прямая – аппроксимирующая зависимость

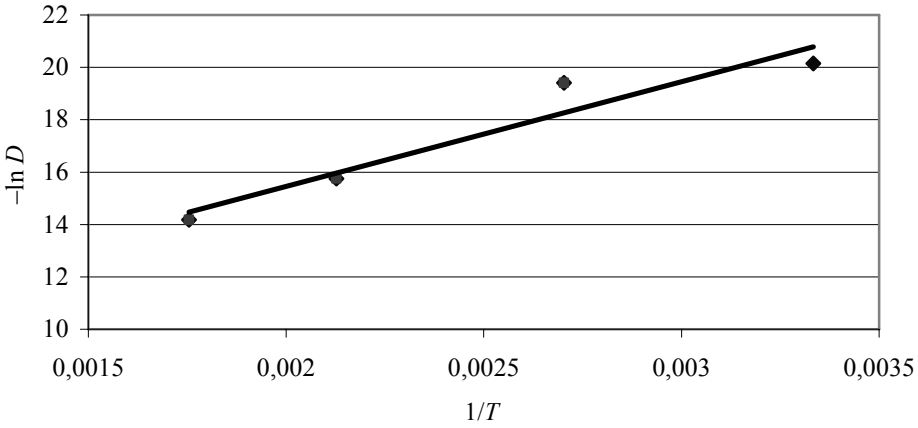


Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузии ($см^2 \cdot с^{-1}$) от температуры ($К^{-1}$) для образцов инконели 600: точки – экспериментальные данные; прямая – аппроксимирующая зависимость

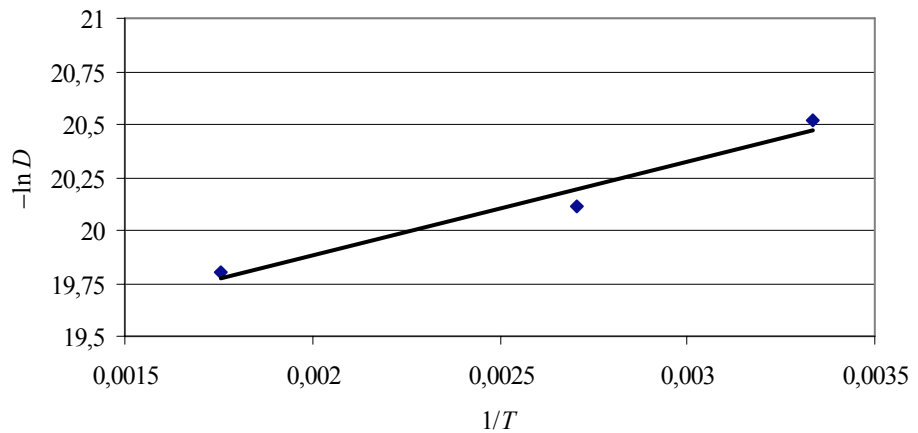


Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузии ($см^2 \cdot с^{-1}$) от температуры ($К^{-1}$) для образцов бериллия S-65C: точки – экспериментальные данные; прямая – аппроксимирующая зависимость

В экспоненциальной форме полученные зависимости имеют следующий вид:

для нержавеющей стали: $D\left[\text{м}^2/\text{с}\right] = 0,00114 \cdot e^{-\frac{38160}{RT}}$ (300–770 К),

для инконели: $D\left[\text{м}^2/\text{с}\right] = 0,00057 \cdot e^{-\frac{33210}{RT}}$ (300–570 К),

для бериллия: $D\left[\text{м}^2/\text{с}\right] = 5,6 \cdot 10^{-9} \cdot e^{-\frac{3677}{RT}}$ (300–570 К).

Было проведено сравнение полученных температурных зависимостей с известными литературными данными (рис. 7 и 8, табл. 2). В работе [9] приведен обзор существующих данных по температурным зависимостям коэффициентов диффузии трития для основных конструкционных материалов, используемых при создании термоядерного реактора. Как и следовало ожидать, температурная зависимость коэффициентов диффузии трития в бериллии имеет большое расхождение с литературными данными, что объясняется микроструктурой бериллия и невозможностью описать диффузию трития в бериллии классическим механизмом диффузии.

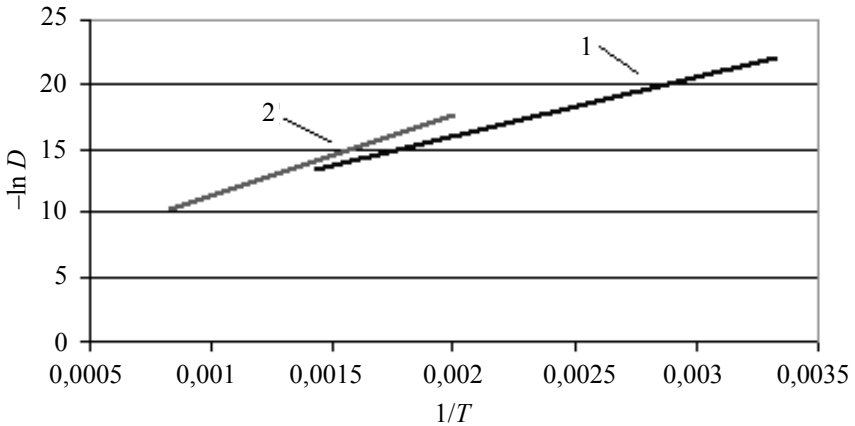


Рис. 7. Зависимость коэффициентов диффузии трития ($см^2 \cdot с^{-1}$) от температуры ($К^{-1}$) в нержавеющей стали: 1 – экспериментальные данные; 2 – литературные данные [9]

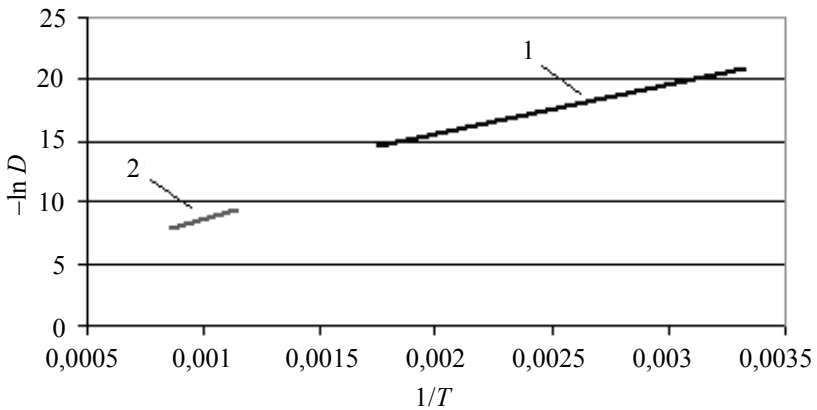


Рис. 8. Зависимость коэффициентов диффузии трития ($см^2 \cdot с^{-1}$) от температуры ($К^{-1}$) в инконели: 1 – экспериментальные данные; 2 – литературные данные [9]

Таблица 2

Сравнение полученных параметров диффузионного процесса с литературными данными

D_0, см$^2 \cdot$с$^{-1}$	E_D, Дж$\cdot$моль$^{-1}$	Температурный диапазон, К	Источник данных
Нержавеющая сталь			
0,00114	38160	300–770	Эксперимент
0,0059	51900	500–1200	[9]
Инконель			
0,00057	33210	300–570	Эксперимент
0,0028	42500	873–1173	[9]
Бериллий			
$5{,}6 \cdot 10^{-9}$	3677	300–570	Эксперимент
$5{,}5 \cdot 10^{-5}$	28400	695–775	[9]

Полученные предэкспоненциальные множители (D_0) и энергии активации (E_D) для нержавеющей стали и инконели несколько меньше, чем приведенные в литературных источниках [9]. Это объясняется тем, что в настоящие время опубликованы данные только для высокотемпературных интервалов (500–1200 К), а в данной работе были исследованы низкотемпературные интервалы (300–770 К). В результате проведенного сравнения принято считать достоверными полученные данные только для нержавеющей стали и инконели, Величины D_0 и E_D, полученные для этих материалов могут быть применены для прогнозирования проникновения трития при эксплуатации термоядерных установок и прочего оборудования, контактирующего с тритием.

5. Выводы

1. Методом радиолюминографии были измерены общая активность и распределение трития по глубине для образцов нержавеющей стали SS613L, инконели 600 и бериллия S-65C.

2. С помощью аппроксимации профилей распределения трития были получены численные значения коэффициентов диффузии для образцов нержавеющей стали SS613L, инконели 600 и бериллия S-65C.

3. Определены зависимости коэффициентов диффузии (см^2/с) от температуры (К$^{-1}$), которые имеют следующий вид:

для нержавеющей стали SS316L $D = 0{,}00114 \cdot e^{-\frac{38160}{RT}}$ (300–770 К),

для инконели 600 $D = 0{,}00057 \cdot e^{-\frac{33210}{RT}}$ (300–570 К).

Полученные зависимости могут быть применены для прогнозирования проникновения трития в нержавеющую сталь и инконель.

4. Достоверность полученных данных подтверждена их сравнением с уже опубликованными данными для других температурных интервалов.

Список литературы

1. Калинин Г. М., Барабаш В. Р. Выбор и обоснование работоспособности материалов внутрикорпусных элементов реактора ИТЭР. Сборник докладов седьмой Российской конференции по реакторному материаловедению (г. Димитровград, 8–12 сентября 2003 г.)

2. Галактионова Н. А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967.

3. Calder R. D., Elleman T. S., Verghese K. Grain boundary diffusion of tritium in 304- and 316-stainless steels. Nuclear Materials. 1973. Vol. 46. P. 46–52.

4. Perevezentsev A., Watanabe K., Matsuyama M., Torikai Y. Contamination of stainless steel type 316 by tritium. Fusion Science and Technology. 2002. Vol. 41. P. 746–750.

5. Hirabayashi T., Saeki M. Sorption of gaseous tritium on the surface of type 316 stainless steel. Nuclear Materials. 1984. Vol. 120. P. 309–315.

6. Зайт В. Диффузия в металлах. М.: Иностранная литература, 1958.

7. Гапонцев А. В., Кондратьев В. В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах. Успехи физических наук. 2003. Т. 173, № 10. С. 1107–1129.

8. Гельд П. В., Рябов Р. А. Водород в металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1974.

9. Reiter F., Forcey K., Gervasini G. Jointr Research Centre. Rept EUR 15217 EN Comission of the European Communities. Ispra, 1993. P. 1–33.

10. Маркин А. И., Азизов Э. А., Сыромятников Н. И., Черковец В. Е. Насыщение, диффузия и распределение водорода в металлах. Доклады академии наук. 2007. Т. 414, № 6. С. 752–755.

11. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Под ред. К. А. Большакова. М.: Высшая школа, 1976.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С ЛИТИЕВОЙ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОЙ СИСТЕМОЙ

А. О. Садвакасова, И.Л. Тажибаева, Е. А. Кенжин, Т. В. Кульсартов, Ю. Н. Гордиенко, Ю. В. Понкратов, Е. Ю. Тулубаев, Н. И. Барсуков, А. В. Кульсартова[1]

Институт атомной энергии НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан
[1]Центр безопасноти ядерных технологий, Алматы, Казахстан
sadvakassova@nnc.kz

В настоящей статье приведены результаты исследования взаимодействия изотопов водорода с литиевой капиллярно-пористой системой и влияния натекания атмосферных газов на основные параметры этого взаимодействия.

Введение

В настоящее время в Казахстане проводятся работы по созданию материаловедческого токамака КТМ, предназначенного для проведения исследований в обоснование выбора конструкции и материалов энергетического термоядерного реактора [1, 2]. Проблемы деградации и разрушения обращенных к плазме материалов, накопления трития и загрязнения плазмы могут быть преодолены путем использования жидких металлов с низким зарядовым числом. Наилучшим кандидатом в качестве контактирующего с плазмой материала приемных пластин дивертора и других внутрикамерных устройств является литий. Одной из задач исследований на токамаке КТМ является изучение возможности использования для защиты внутрикамерных энергонапряженных элементов ТЯР нового типа материала на основе литиевых капиллярно-пористых систем (далее КПС).

Применение лития в токамаке позволяет:

– создать самообновляющуюся приемную поверхность внутрикамерных устройств, обладающих большим ресурсом работы;

– снизить удельные энергетические нагрузки за счет интенсивного переизлучения на атомах лития в периферийной области плазменного разряда, что существенно облегчит проблему отвода тепла от приемных устройств;

– уменьшить эффективное зарядовое число плазмы $Z_{эф}$ до минимально возможного уровня, близкого к единице, что существенно повысит плазменные параметры реактора;

– исключить накопление трития, что обеспечивается отсутствием пылеобразных продуктов эрозии и возможностью активного контроля содержания трития в жидком литии.

– реализация этих преимуществ основана на использовании литиевой КПС – принципиально нового материала, в котором жидкий литий заключен в матрицу из пористого твердого материала.

В данное время совместно с российскими специалистами проводятся работы по созданию литиевого модуля приемного диверторного устройства токамака КТМ [3, 4]. Литиевый модуль будет создан из литиевой КПС с основой из нержавеющей стали и вольфрама. В рамках корректировки предпусковых режимов напуска рабочих газов необходимо было провести оценки параметров взаимодействия изотопов водорода с литиевыми КПС в условиях, моделирующих рабочие режимы токамака.

Экспериментальная установка ВИКА

Эксперименты по исследованию взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС проводились на модернизированной установке ВИКА. Принципиальная схема установки показана на рис. 1.

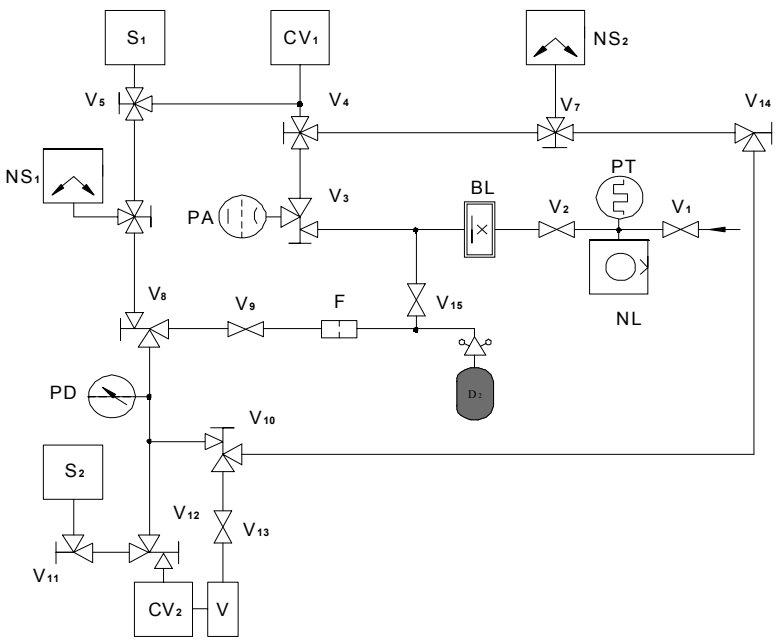


Рис. 1. Принципиальная схема установки ВИКА

Установка ВИКА включает в себя:

– вакуумные тракты и арматуру, обеспечивающие возможность проведения двухступенчатой вакуумной откачки экспериментального устройства: форвакуумная на базе насоса 2НВР-5ДМ и высоковакуумная безмаслянная на базе насоса НОРД-250;

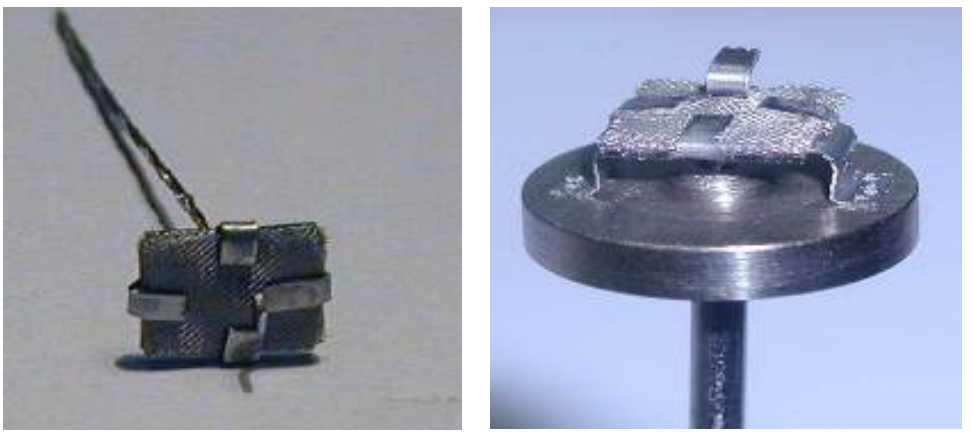
– экспериментальное устройство, содержащее исследуемый образец литиевой КПС;

– систему напуска водорода и дейтерия, на базе диффузионного палладий-серебряного фильтра;

– измерительную систему, состоящую из датчиков давлений и 2 масс-спектрометров (квадрупольного масс-спектрометра RGA-100 и масс-спектрометра омегатронного типа на базе РМО-13).

Исследуемый образец и методика заполнения литием

Для изготовления матрицы образца использовали сетку из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т толщиной 0,1 мм и размером ячейки около 0,1 мм. Из сетки было вырезано восемь одинаковых квадратов размером 10×10 мм. На подложку, изготовленную из стали марки 12Х18Н10Т, через отверстие был установлен фитиль длиной около 30 мм, свитый из 10 фрагментов нержавеющей проволоки диаметром не более 0,1 мм. Квадраты из сетки были уложены на подложку и закреплены зажимами, в результате чего получился мат (рис. 2, а) с пористостью 30–40 %. Изготовленная матрица КПС была установлена и закреплена на дне экспериментального устройства (рис. 2, б). Фитиль, предназначенный для заполнения матрицы КПС жидким литием (за счет капиллярных сил), был соединен с трактом, по которому осуществлялась подача лития при заливке КПС. После чего проведена аргонно-дуговая сварка всех подготовленных узлов экспериментального устройства.



а б

Рис. 2. Элементы образца КПС: а – КПС с фитилем в сборе; б – КПС, установленная в экспериментальное устройство КПС перед сваркой

После окончательной сборки и стандартной процедуры проверки на герметичность экспериментального устройства (рис. 3) на установке ВИКА была проведена вакуумная заливка матрицы образца жидким литием.

Процедура заливки литиевой КПС проводились следующим образом: в предварительно отожженное экспериментальное устройство было загружено около 3 г металлического лития. В соответствии с разработанной технологией

образец КПС и заливное устройство с загруженным в него литием были отожжены в течение двух часов при температуре 700 °С в условиях высоковакуумной безмаслянной откачки. Проведенный отжиг был необходим для дегазации лития и очистки его от гидрида лития, температура плавления которого составляет 692±2 °С. Прогрев образца КПС обеспечил очистку матрицы от оксидных пленок. При проведении отжига литий не подавался в тракт заливки образца, так как контейнер с жидким литием находился в положении ниже уровня расположения фитиля, через который проводится заполнение матрицы КПС. После завершения подготовительных работ была проведена процедура вакуумной заливки литием образца КПС, далее был проведен нагрев контейнера с литием до 400 °С и тракта подачи лития до 350 °С. После этого при температуре основы КПС 400 °С за счет капиллярных сил через фитиль было осуществлено заполнение основы КПС литием. За процессом заливки велось визуальное наблюдение через смотровое окно, расположенное в верхней части камеры экспериментального устройства, что позволило зафиксировать полное заполнение жидким литием всего объема основы КПС.

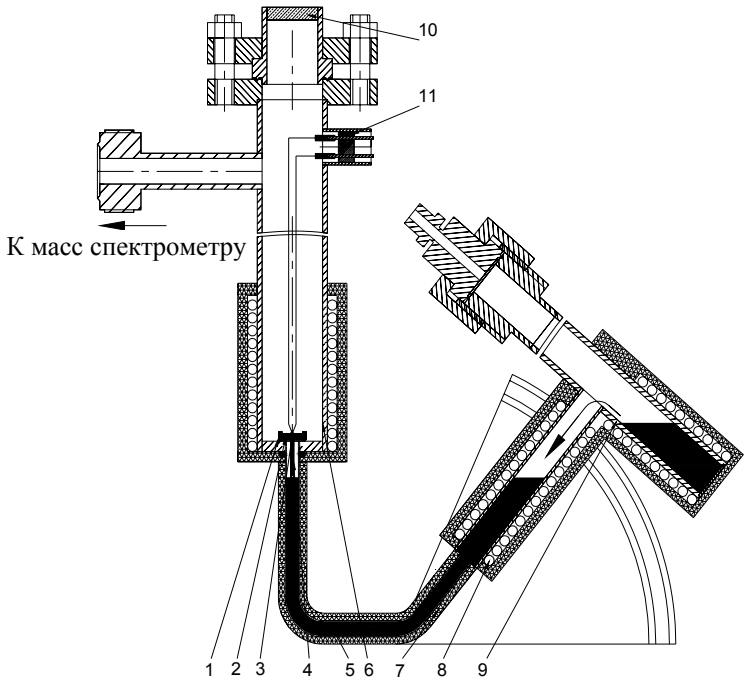


Рис. 3. Схема экспериментального устройства для заливки литиевой КПС:
1– крепления; 2 – КПС; 3 – термопары; 4 – фитиль; 5 – жидкий литий;
6 – корпус камеры; 7 – теплоизоляция;8 – нагреватели; 9 – емкость слитием;
10 – смотровое окно; 11 – гермоввод для термопары

Методика проведения эксперимента

Для проведения исследований по взаимодействию изотопов водорода с образцом литиевой КПС использовался простой и информативный метод – метод газовой абсорбции.

Суть метода заключается в следующем: при исследуемой температуре в камеру с литиевой КПС производится напуск газа и измеряется кинетика изменения давления газа в камере с частотой регистрации 1 с. В течение эксперимента контролировался газовый состав в камере насыщения.

Условия проведения экспериментов были следующими:

– изотопы водорода H_2, D_2;
– исследуемые температуры 200, 250, 300, 350 °С;
– входное давление изотопов водорода 100 – 550 Па;
– калиброванная течь с атмосферы $1{,}192 \cdot 10^{-10}$ моль/с.

Эксперимент по оценке влияния атмосферных газов на параметры взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС

Первый этап экспериментов был посвящен оценке влияния атмосферных газов на параметры взаимодействия водорода с литиевой КПС. В результате проведенных экспериментов были получены временные зависимости давления водорода над образцом при различных вакуумных условиях – без натекания и с натеканием атмосферных газов через калиброванную течь. Температура литиевой КПС составляла 200 °С. Первоначальное давление, подаваемое в экспериментальное устройство с образцом составляло 100 Па (рис. 4) и далее 100 – 550 Па (рис. 5).

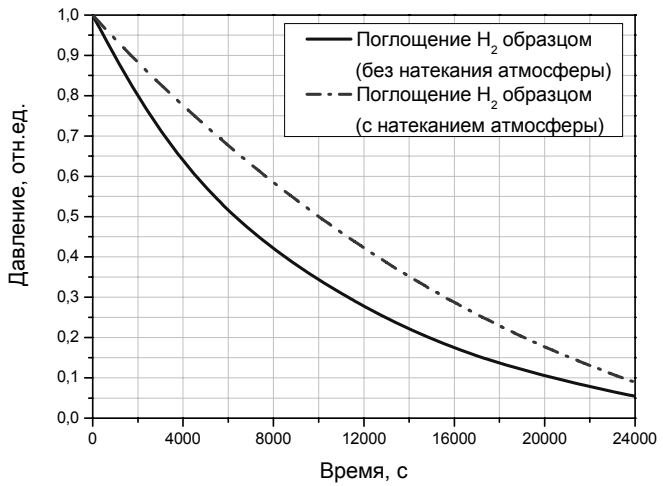


Рис. 4. Нормированный график изменения давления водорода в экспериментальном устройстве при температуре образца 200 °С

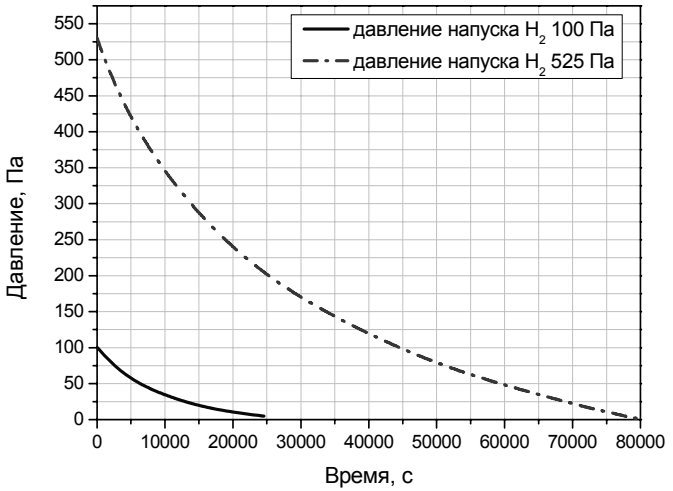


Рис. 5. График изменения давления водорода в экспериментальном устройстве при температуре образца 200 °С

Из графика на рис. 4 видно, что скорость поглощения водорода образцом литиевой КПС при наличии натекания атмосферных газов меньше, чем при отсутствии течи. На рис. 5 показан график поглощения водорода образцом при различном начальном давлении в экспериментальном устройстве.

На рис. 6 приведены масс-спектры остаточных газов в камере при различных температурах КПС в интервале от 20 до 250 °С. Как видно из рис. 6, наличие литиевой КПС в вакуумной камере существенным образом снижает парциальные давления остаточных газов

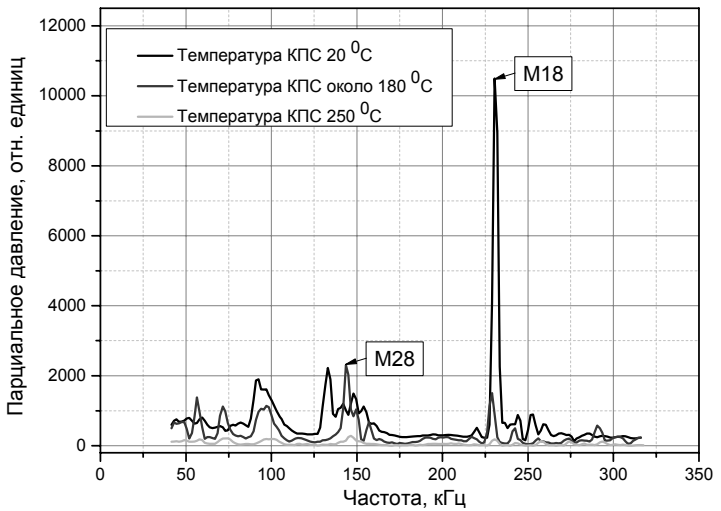


Рис. 6. Масс-спектры при различной температуре исследуемого образца КПС в вакуумной камере

Эксперимент по определению сорбционных свойств литиевой КПС по отношению к атмосферным газам

Для корректной оценки влияния натекания атмосферных газов на параметры взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС был проведен дополнительный эксперимент, в котором была получена временная зависимость изменения давления в экспериментальном устройстве при наличии течи, температура образца составляла на начальном этапе 20 °С (рис. 7) и на стадии сорбции 200 °С (рис. 8). Были определены спектры газов в камере с образцом литиевой КПС без натекания и с натеканием. Полученные спектры приведены на рис. 9. Наличие в спектре газов ярко выраженных пиков с массовыми числами 14, 28, 32, 40 свидетельствует о стандартном атмосферном составе течи. В ходе экспериментов с атмосферной течью был определен газовый состав в камере насыщения при температуре литиевой КПС 200 °С.

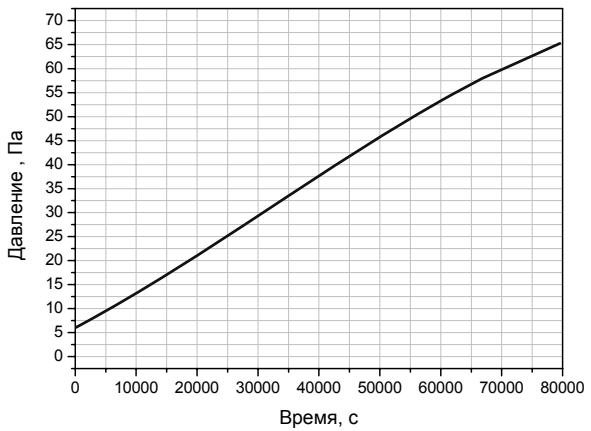


Рис. 7. График натекания атмосферных газов в экспериментальное устройство через калиброванную течь

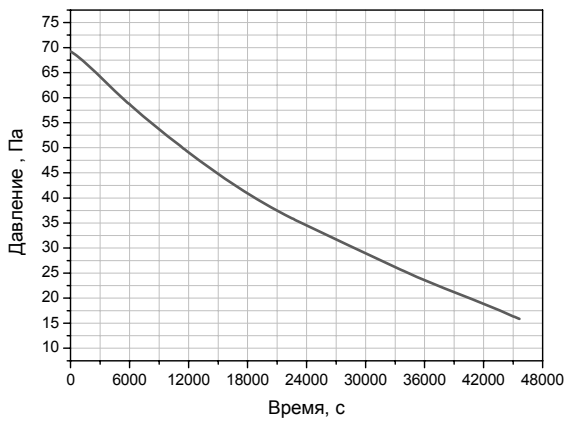


Рис. 8. График изменения давления атмосферных газов в экспериментальном устройстве при температуре образца 200 °С

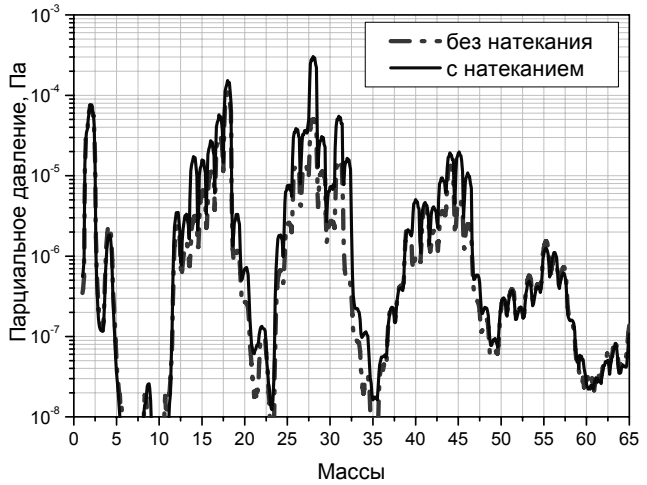


Рис. 9. Спектры остаточных газов в экспериментальном устройстве. Температура КПС 20 °С

На втором этапе исследований были проведены эксперименты с дейтерием при наличии натекания атмосферных газов при температурах образца литиевой КПС 250 и 350 °С и первоначальном давлении дейтерия 450–520 Па. Нормированная временная зависимость давления дейтерия в экспериментальном устройстве приведена на рисунке рис. 10.

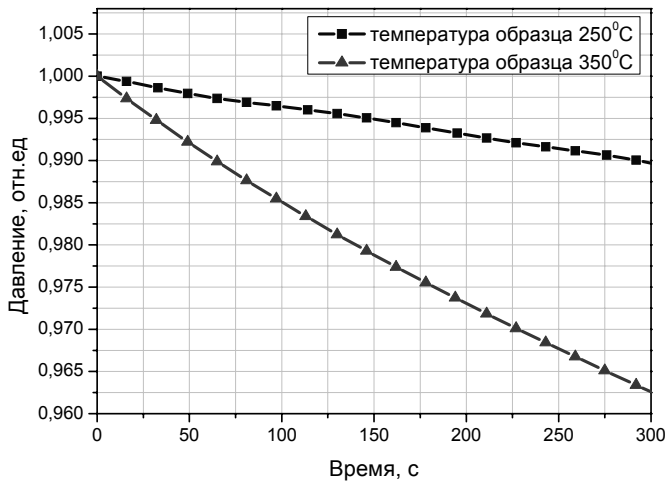


Рис. 10. Нормированный график изменения давления дейтерия в экспериментальном устройстве с учетом натекания атмосферных газов

Определение констант скоростей взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС

По полученным экспериментальным кривым были рассчитаны константы скорости взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС. Расчет проводился по схеме, приведенной ниже.

Для экспериментов, проведенных в условиях без натекания атмосферных газов из графика, приведенного на рис. 4 по формуле (1), используя соотношение для идеального газа, была рассчитана k – константа взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС

$$k = -\frac{dv}{dt}\frac{1}{S_{cps}P(t)} = -\frac{\frac{dP(t)}{dt}}{P(t)}\frac{V}{RTS_{cps}}, \quad (1)$$

где dv – количество молей провзаимодействовавшего газа с литиевой КПС за время dt; V – объем экспериментального устройства с литиевой КПС; R – универсальная газовая постоянная; T – температура газа; P – скорость изменения давления газа в экспериментальном устройстве; S_{cps} – площадь поверхности литиевой КПС [5].

Для определения константы взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС при наличии натекания атмосферных газов в экспериментальное устройство в процессе проведения экспериментов были проведены расчеты, приведенные ниже.

На первом этапе из графика (рис. 7) по формуле (1) была рассчитана скорость натекания атмосферных газов в экспериментальное устройство через калиброванную течь

$$\upsilon_{\text{нат.}} = -\frac{dv_{\text{нат.}}}{dt} = \frac{< \frac{dP(t)}{dt} > \cdot V}{RT}, \quad (1)$$

Далее по формулам (3) и (4) определена константы взаимодействия атмосферных газов с литиевой КПС при температуре образца 200 °С

$$k_{\text{ат.}} = \left(\frac{dv_s}{dt} + \frac{dv_{\text{нат.}}}{dt}\right)\frac{1}{S_{cps}P(t)} = -\frac{\left(\frac{dP(t)}{dt} + f\right)}{P(t)}\frac{V}{RTS_{cps}}, \quad (2)$$

где dv_s – изменение количества газа в камере с литиевой КПС за время dt, $v_{\text{нат.}}$ – количество атмосферного газа которое поступило в камеру за счет натекания за время dt.

$$f = \frac{\upsilon_{\text{нат.}} RT}{V}. \quad (3)$$

Далее, по формуле (5) была рассчитана константа взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС при натекании в экспериментальное устройство атмосферных газов со скоростью $1,2 \cdot 10^{-10}$ моль/с

$$k_I = -\left(\frac{dv_s}{dt} - \frac{dv_{\text{атм}}}{dt} + \frac{dv_{\text{нат.}}}{dt}\right) = -\left(\frac{\dfrac{dP(t)}{dt}}{P_I(t)} - \frac{k_{\text{ат.}}\left(P(t) - P_I(t)\right)}{P_I(t)} - \frac{\upsilon_{\text{нат.}}}{P_I(t)}\right)\frac{1}{S_{cps}}, \quad (4)$$

где $dv_{\text{атм}}$ – изменение (уменьшение – за счет сорбции) количества атмосферного газа в камере с литиевой КПС за время dt; $P_I(t)$ – давление изотопа водорода в камере при насыщении. Все расчеты проводились с учетом ошибки регистрации.

В ходе проведения расчетов было определено, что для получения наиболее правдоподобных значений константы взаимодействия целесообразно использовать начальный период экспериментов порядка 250–1000 с, когда ошибка не превышает 2 %, так как далее при снижении давления в экспериментальном устройстве ошибка регистрации может составлять от 45 % и выше. Кроме того для начального момента сорбции когда $P(t) \sim P_I(t)$ формула (5) переходит в выражение (3).

Рассчитанные значения константы взаимодействия водорода или дейтерия по начальным участкам сорбционных кривых приведены в таблице.

Константы взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС

Температура КПС, °С	$k_{\text{н}}$, $P_0 = 100$ Па, моль/(с · Па · м^2)	$k_{\text{н}}$, $P_0 = 100$ Па + + атм., моль/(с · Па · м^2)	$k_{\text{н}}$, $P_0 = 550$ Па + + атм., моль/(с · Па · м^2)	k_D, $P_0 = 550$ Па + + атм., моль/(с · Па · м^2)
200	1,68E-7	1,09E-7	0,96E-7	–
250	–	–	–	6,61E-8
350	–	–	–	1,34E-7

Литературные данные по определению константы взаимодействия водорода с литием [6]	Температура лития, °С	520	485	455	200
	$k_{\text{н}}$, моль/(с · Па · м^2)	(4,9E-6)	(4,4E-6)	(3,9E-6)	(8,8E-7)

Из построенного графика температурной зависимости константы взаимодействия дейтерия с литиевой КПС определена энергия активации процесса взаимодействия, равная 19,23 кДж/моль. Отсюда можно записать

$$k_D = 5{,}5 \cdot 10^{-7} \exp\left(-19{,}23/RT\right). \quad (5)$$

Термодесорбционные эксперименты с литиевой КПС

Последним этапом исследования было проведение термодесорбционных экспериментов с литиевой КПС. В ходе линейного нагрева литиевой КПС до 350 °С со скоростью 13 С/мин были определены зависимости выделения

различных газов из литиевой КПС. Оказалось что до 350 С присутствуют пики различных газов (рис. 11), причем интегральное количество выделившегося газа составляет менее 1 % от общего количества поглощенного в процессе экспериментов по сорбции, и по всей видимости определяется количеством газа не связанного в гидриды (для водорода и дейтерия) и в нитридные соединения (для азота).

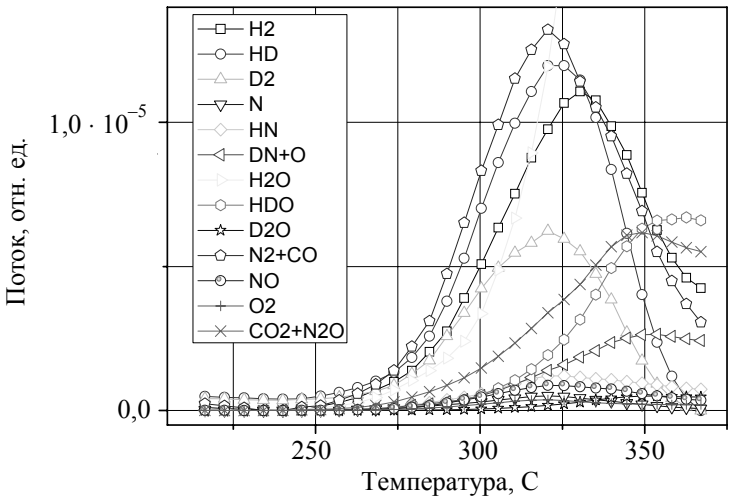


Рис. 11. График зависимости выделения остаточных газов из литиевой КПС (скорость нагрева 13 С/мин)

На рис. 12 приведен термодесорбционный спектр выделения молекул H_2, D_2, HD. В предположении, что потоки водородных молекул определяются концентрациями атомов H, D и их реакциями взаимодействия на поверхности лития, можно определить температурную зависимость этих концентраций.

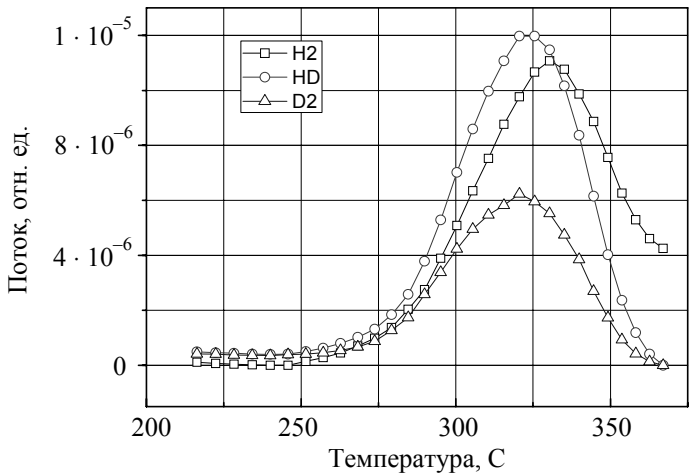


Рис. 12. График зависимости выделения изотопов водорода из литиевой КПС (скорость нагрева 13 С/мин)

Как видно из рис. 13, 14 скорости изменения концентрации атомов водорода и дейтерия на поверхности лития от температуры одинаковы, так как положение пиков для концентраций атомов водорода и дейтерия совпадают

Данные пики изменения концентрации атомов водорода и дейтерия были промоделированы в классическом диффузионном приближении для задачи пластины толщиной $l = 1$ мм. Полученная энергия активации массопереноса для атомов дейтерия и водорода оказалась в районе 100 – 130 кДж/моль, предэкспоненциальный фактор D_0 в аррениусовской зависимости в диапазоне $1 - 100$ м^2/с.

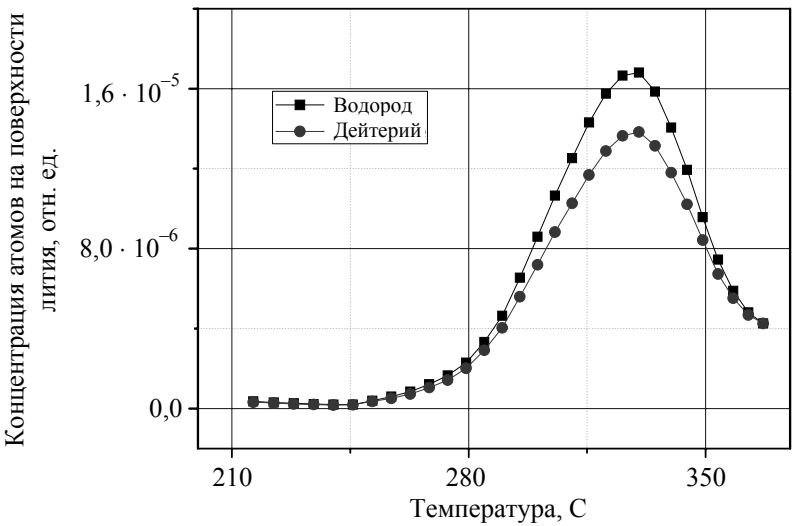


Рис. 13. Зависимость изменения концентрации водородных атомов на поверхности литиевой КПС

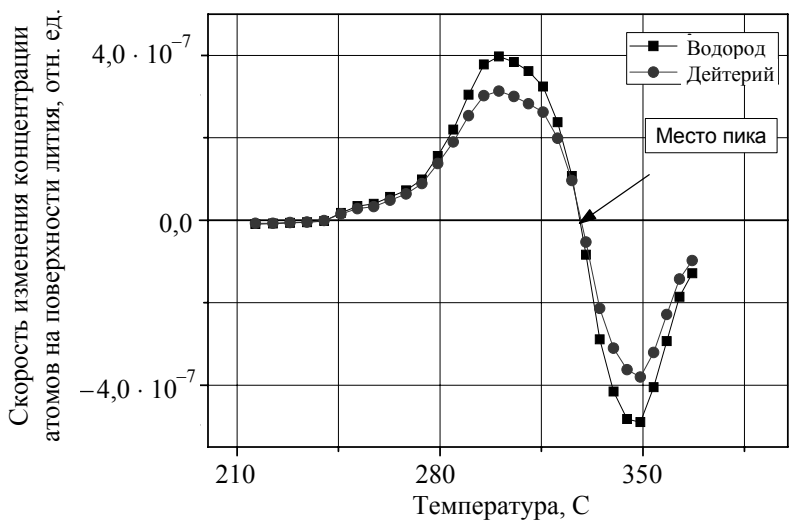


Рис. 14. Скорость изменения концентрации атомов на поверхности лития

Заключение

В результате проведенных исследований были рассчитаны основные параметры взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС. Был выявлен эффект влияния натекания атмосферных газов $\left($для уровня допустимой течи $\left(\sim 1{,}77 \cdot 10^{-12}\ \text{Па} \Big/ \left(\text{м}^3 \cdot \text{с}\right)\right)\right)$ на скорость взаимодействия литиевой КПС с изотопами водорода, который выражен в снижении скорости поглощения изотопов водорода и уменьшении константы взаимодействия более чем 1,5 раза. Данный эффект предположительно можно объяснить тем, что при взаимодействии атмосферных газов с поверхностью жидкого лития происходит образование на поверхности слаборастворимых в литии пленок.

Полученные параметры взаимодействия изотопов водорода с литиевыми КПС были использованы для расчета скоростей напуска дейтерия (водорода) в камеру КТМ, в предпусковом режиме. Рекомендовано, что при использовании МЛД в камере КТМ, необходимо на предпусковой стадии непрерывно поддерживать поток (натекание) дейтерия/водорода в вакуумную камеру на уровне 1Е-10 моль/с.

Список литературы

1. Azizov E. A., Dokuka V. N., Shestakov V., Shkolnik V., Tazibayeva I., Velikhov E. et al. Kazakhstan Tokamak for Material Testing. Plasma Devices and Operations. Vol. 11 (1). 2003. P. 39–55.

2. Азизов Э. А., Велихов Е. П., Тажибаева И. Л., Школьник В. С. и др. Казахстанский материаловедческий токамак КТМ и вопросы управляемого термоядерного синтеза. Алматы: Glory K. 2006, 284 с.

3. Tazhibayeva I., Lyublinski I., Vertkov A., Lazarev V., Azizov A., Mazzitelli G., Agostini P. Mock-up divertor of KTM tokamak on the base of lithium CPS. Las Vegas, CA, USA: Book of abstracts for 19 ANS Technical Meeting on technology of fusion energy, TOFE-19. 8-11 November 2010, p. 93.

4. Lyublinski I., Apicella M. L., Azizov E., Balakirev V., Evtikhin V., Ionov D., Mazzitelli G., Mirnov S., Tazhibayeva I., Vertkov A. Main Results and Prospects of Lithium Capillary-Porous System Investigation as Tokamak Plasma Facing Material. Geneva: Book of Abstracts of 22-nd IAEA Fusion Energy Conference. 13–18 October 2008, p. 121.

5. Кульсартов Т. В., Тулубаев Е. Ю., Понкратов Ю. В., Барсуков Н. И., Гордиенко Ю. Н. Исследование сорбционных характеристик литиевой КПС. Вестник НЯЦ РК. Вып. 3. 2011. С. 54–58.

6. Gardner M. P., Altermatt R. E. Kinetics of the Reaction of Hydrogen and Nitrogen with molten Lithium. N.-Y.: Lithium. Current Applications in Science, Medicine and Technology Ed. R. O. Bach. 1985.

СЕКЦИЯ 2

ПРОБЛЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ С ТРИТИЕМ

МИГРАЦИЯ ТРИТИЯ В КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ ТЯР. ОБЗОР И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

И. Л. Тажибаева, Е. А. Кенжин, Т. В. Кульсартов, И. Н. Бекман

ИАЭ НЯЦ РК, г. Курчатов, Казахстан МГУ им. Ломоносова, г. Москва, Россия

Для обоснования использования перспективных конструкционных материалов в ядерных и термоядерных установках обязательным условием является их испытание в условиях комплексного воздействия факторов эксплуатации. Наибольший интерес для прогнозирования поведения конструкционных материалов ТЯР представляют исследования взаимодействия изотопов водорода с металлами в процессе нейтронного облучения. Нейтронное излучение вызывает смещение атомов в кристаллической решетке и ядерные реакции трансмутации, которые изменяют состав материалов.

Мотивацией исследований является установление корреляции и синергетических эффектов между воздействием реакторов деления и синтеза на материалы; определение философии и методики реакторных экспериментов (методы, аппаратура, дизайн облучательных устройств) для будущих разработок и испытаний материалов и технологий ядерного синтеза.

В качестве примера в работе приводится обзор и анализ результатов по взаимодействию трития (дейтерия) с некоторыми основными материалами, которые планируются использовать в реакторе ИТЭР и других реакторах термоядерного синтеза, в частности, с бериллием как перспективным материалом защиты первой стенки ИТЭР и керамикой на основе метатитана лития для твердотельного бланкета ТЯР.

1. Введение

Создание экономичного и безопасного термоядерного реактора требует разработки специальных конструкционных материалов для первой стенки и бланкета, для компонент, работающих в условиях высоких тепловых потоков, для сверхпроводящих магнитов, систем нагрева плазмы, драйверов для инерционного синтеза и пр.

Основная задача исследований в этом направлении – это подбор и испытание материалов и их соединений, имеющих максимальное сопротивление к нейтронным повреждениям, совместимых с теплоносителями и удовлетворяющих требованиями по радиационной безопасности.

Специфическими требованиями к материалам первой стенки и бланкета являются:

1) Материалы первой стенки и бланкета должны работать в течение нескольких десятков лет в условиях высокой температуры и нейтронного облучения с полным флюенсом 14,1 МэВ-ных нейтронов до 15 МВт лет/м^2.

2) Сплавы и композитные материалы не должны содержать элементов, которые под действием нейтронов превращаются в долгоживущие радиоактивные изотопы.

3) Материалы должны быть химически совместимы с теплоносителем и материалами, воспроизводящими тритий, такими как литий.

В настоящий момент в реакторе ИТЭР планируется применить следующие основные материалы: стали SS 316L(N)-IG, SS 304 – материал вакуумной камеры, материал первой стенки – Be-CuCrZr, сплав-SS, материал дивертор-ных тайлов – W. Кроме того, кандидатными материалами облицовки первой стенки и дивертора могут быть (Mo, -Re, W-Ta, W-V, CFC, SiC). Для реактора ДЕМО (высокие дозы облучения) рассматриваются:

– низкоактивированные стали (F82H, EUROFER, ODS, ODS RAF), ванадиевые сплавы (V-Cr, V-Ti, V-Cr-Ti), керамика на основе лития для твердого бланкета (Li_2TiO_3, Li_2SiO_4 и др),

– эвтектика на основе лития для эвтектического бланкета (LiPb).

В процессе эксплуатации ядерно-энергетических установок под воздействием интенсивного излучения изменяются структура и физико-механические свойства конструкционных материалов, что приводит к изменению их рабочих характеристик. Поэтому для обоснования использования перспективных конструкционных материалов в ядерных и термоядерных установках обязательным условием является их испытание в условиях комплексного воздействия факторов эксплуатации.

Увеличение скорости поверхностной диссоциации водорода, скорости объемной диффузии в металлах и сплавах, обусловленные эффектами облучения, могут обострить проблему контроля миграции трития в первой стенке и защитных оболочках камер термоядерного реактора. Наибольший интерес для прогнозирования поведения конструкционных материалов ядерно-энергетических установок представляют исследования взаимодействия изотопов водорода с металлами в процессе нейтронного облучения. Нейтронное излучение вызывает смещение атомов в кристаллической решетке и ядерные реакции трансмутации, которые изменяют состав материалов. В последнем типе повреждений основную роль играют реакции (n, α), которые приводят к появлению микропузырьков гелия и, как следствие, вызывают радиационное распухание материала, его охрупчивание и потерю прочности. В условиях, в которых находится первая стенка термоядерного реактора, гелий образуется в больших количествах во всех материалах. Обзор литературных данных свидетельствует о недостаточном количестве внутриканальных экспериментов по одновременному насыщению изотопами водорода в процессе облучения и экспериментов по длительной наработке трития в реакторах деления. Тем не менее, анализ результатов позволяет сделать следующие выводы:

– Свеллинг при малой скорости набора дозы больше, чем при быстрой – эффект скорости набора дозы очень существенен для ферритно-мартенситной стали.

– Нет научного обоснования экспериментов по ионному облучению предварительно облученных на реакторе материалов.

– Влияние нейтронного облучения на удержание трития в материалах более существенно, чем ионного (объемный эффект).

– Экспериментально установлено, что при облучении важнейшим фактором является не доза, а интенсивность облучения (скорость набора дозы). Именно этот фактор играет значительную роль в накоплении трития в материалах.

– Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о синергетическом характере процесса массопереноса и накопления водорода при одновременном воздействии нескольких факторов, например, температуры и облучения. Эффект последовательного воздействия не приводит к аддитивным результатам.

Цель исследований – создание базы данных по параметрам взаимодействия трития (дейтерия) с материалами ТЯР в условиях, приближенных к реальным условиям эксплуатации (потоки плазмы, нейтронного, гамма- и ионного излучения, тепла).

Мотивация исследований:

– Установить корреляцию и синергетические эффекты между воздействием реакторов деления и синтеза на материалы.

– Определить философию и методику облучательных экспериментов (методы, аппаратуру, дизайн облучательных устройств) для будущих разработок и испытаний материалов и технологий ядерного синтеза.

Рассмотрим в качестве примера обзор и анализ результатов по взаимодействию трития (дейтерия) с некоторыми основными материалами, которые планируется использовать в реакторе ИТЭР и других реакторах термоядерного синтеза, в частности, бериллий как перспективный материал защиты первой стенки ИТЭР и керамику на основе метатитана лития для твердотельного бланкета ТЯР.

1. Взаимодействие изотопов водорода с бериллием

1.1. Постановка задачи и общие проблемы

Задача исследований – изучение накопления трития в бериллии за счет взаимодействия с плазмой и за счет ядерных реакций, определение диффузионных параметров трития в различных сортах бериллия.

При облучении бериллия в реакторе происходит образование гелия и трития по реакциям (n, $2n$), (n, α) и (γ, n). Отрицательную роль в изменении характеристик бериллия при его облучении вносит накопление в нем ^{6}Li и ^{3}He, которые имеют высокое сечение поглощения нейтронов. Большую роль среди них играет ^{6}Li, поскольку ^{3}He появляется после распада сравнительно долгоживущего трития.

Бериллий будет использоваться в качестве материала, обращенного к плазме, в первой стенке и порт лимитере ИТЭР. Исходные марки бериллия

S-65C (США, Brush Wellman) и ДШГ-200 (РФ, Институт Бочвара) были выбраны в качестве материала защитной оболочки первой стенки ИТЭР в результате работ по автоматизации проектирования ИТЭР. Недавно в Российской Федерации в качестве материала защиты был предложен бериллий марки TGP-56FW (измененный аналог ДШГ с усовершенствованными свойствами). Основным преимуществом марки TGP-56FW по сравнению с маркой ДШГ-200 является более высокий уровень прочности и пластичности и постоянство физико-технических свойств в поперечном и продольном направлениях относительно осей прессования.

Существует несколько проблем использования Be в качестве материала, контактирующего с плазмой:

– разброс в экспериментальных данных по удержанию, растворимости, параметрам диффузии изотопов водорода;

– перепыление и захват дефектами;

– высокая токсичность и содержание трансурановых элементов;

– наработка гелия и трития по реакциям (n, $2n$), (n, α) и (γ, n) вследствие присутствия продукта трансмутации ^{6}Li;

– детритизация (900 °C);

– переработка и повторное использование.

Остановимся на проблеме разброса экспериментальных данных.

2.2. Экспериментальные данные и анализ

Впервые проблему сильного разброса экспериментальных данных по определению параметров диффузии изотопов водорода в различных сортах бериллия поднял R. Causey на международном семинаре в Лиссабоне [1]. Результаты экспериментов у различных авторов сильно зависят от сорта бериллия, методики и условий проведения экспериментов. Например, Jones and Gibson [2] в своих экспериментах нагревали бериллий в среде трития, затем перемещали образцы в другую комнату для проведения термодесорбционных исследований. Наблюдаемое ими выделение было нетипичным для диффузионного процесса. E. Abramov et al. [3] определял диффузионную подвижность дейтерия методом проницаемости и использовал многослойное приближение для расчета проницаемости с учетом наличия оксидной пленки на поверхности. Тот же метод проницаемости был применен в наших экспериментах для исследования проникновения дейтерия через бериллий марки ТВ-56 [4]. В результате экспериментов по проницаемости были измерены эффективные коэффициенты проницаемости и диффузии в многослойной системе (Be-BeO). Коэффициенты диффузии дейтерия в бериллии были рассчитаны по методу, предложенному Янгом и др. [8] в соответствии с формулой (1):

$$D_{\text{эфф}} = \frac{1}{\dfrac{1}{D_{\text{Me}}} + \left(\dfrac{\delta}{l}\right)^2 \dfrac{1}{D_{\text{оксид}}}}, \qquad (1)$$

где $D_{\text{эфф}}$ – эффективный коэффициент диффузии дейтерия в многослойной системе; D_{Me} – коэффициент диффузии дейтерия в бериллии; $D_{\text{оксид}}$ – коэф-

фициент диффузии в оксиде бериллия; l – толщина металла; δ – толщина оксидного слоя. Используя данные для коэффициента диффузии водорода в монокристалле Be (пересчитанные для дейтерия), оценочную толщину слоя BeO, равную 5 нм, по формуле (1) были рассчитаны коэффициенты диффузии дейтерия в бериллии. В нашем случае чистота используемого бериллия была 98 %, в отличие от бериллия, используемого Э. Абрамовым – 99 %, а различие в коэффициентах диффузии – два порядка. Может ли чистота бериллия повлиять на параметры диффузии дейтерия (трития) в бериллии на два порядка величины? В тоже время полученные нами результаты близки к результатам Джонсона и Гибсона [2], особенно по энергии активации диффузии трития в бериллии (рис. 1). Сильный разброс в экспериментальных данных требует дальнейших исследований.

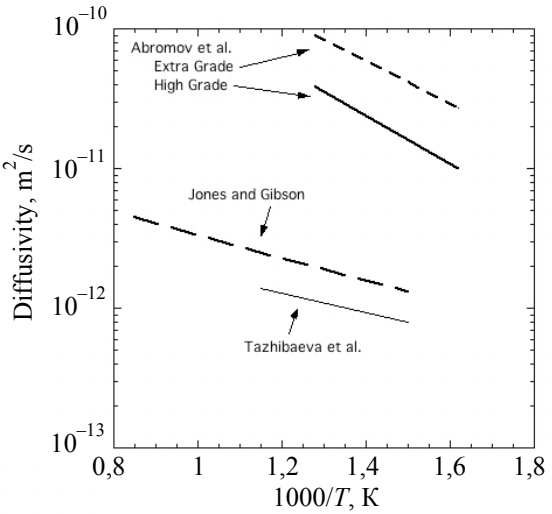


Рис. 1. Коэффициенты диффузии изотопов водорода в бериллии [1]

Исследования влияния реакторного облучения на параметры взаимодействия водорода и дейтерия с бериллием ТВ-56 представлено в наших ранних работах [5–7]. Облучение проводили в среде водорода и дейтерия на реакторах ИВГ.1М и РА при различных потоках нейтронов, спектрах нейтронов, скорости набора доз, но при одинаковых температурах и давлении газа.

– Обнаружен эффект совместного воздействия водорода, температуры и реакторного облучения, состоящий в значительном увеличении содержания водорода в образцах, что подтверждено ТДС измерениями.

– Облучение малыми дозами способствует захвату трития (дейтерия) в вакансии, выделение водорода из этих вакансий начинается при температуре 1000 К. При больших дозах облучения преобладает низкотемпературная десорбция (620–820 К).

– Облученный BeO имеет значительно больший коэффициент диффузии трития, чем необлученный BeO.

– Температура облучения и плотность бериллия (эффективная площадь поверхности) являются важными факторами, ответственными за удержание и выделение трития и гелия. В реакторных условиях эффективная площадь увеличивается за счет образования пустот. Чем выше температура облучения и пористость бериллия, тем меньше трития и гелия удерживается в Be.

– Не замечено существенной разницы в коэффициентах диффузии изотопов водорода в Be при облучении малыми флюенсами и в контрольных образцах (при аналогичных условиях эксперимента)

– Показано, что за удержание и газовыделение отвечает сравнительно тонкий поверхностный слой бериллиевых образцов. Впервые показано, что реакторное облучение низкими флюенсами при одновременном воздействии водорода и высокой температуры может привести к растрескиванию поверхности бериллия, что приводит к увеличению удержания водорода.

– Предположено образование в процессе реакторного облучения в молекулярном водороде гидридов и гидроксида бериллия в поверхностном слое образцов.

Были сделаны выводы (применимые только к монокристаллу), что оксид не оказывает воздействия и что коэффициент диффузии и растворимость дейтерия в бериллии намного ниже, чем общепринятые, такие, как данные [3] или [9]. Все работы с поликристаллическим бериллием, например работы [8, 10], показывают, однако, важность влияния оксида, при учете которого эффективные коэффициенты диффузии трития в бериллии довольно высоки и составляют $10^{-12}...10^{-10}$ $м^2/с$ при $700-900$ К. Данные тех же авторов по монокристаллу Be показывают, что обе точки зрения могут быть правильными: эффективная растворимость трития в бериллии может быть больше, чем общепринятые значения, а эффективный коэффициент диффузии в монокристалле намного меньше, чем значение, определенное Э. Абрамовым [3]. При меньшем коэффициенте диффузии в монокристалле бериллия эффект поверхностного оксида, как барьера проницаемости, должен быть менее важным. Также очевидно, что облученный BeO имеет значительно больший коэффициент диффузии водорода, чем необлученный BeO. Объяснением явного несоответствия между поведением монокристалла и поликристаллического бериллия могут быть короткие пути диффузии по границам зерен.

В работе [11] наблюдался необычайно широкий интервал значений коэффициентов диффузии при изучении синтезированного BeO (монокристалл) и порошков, с энергиями активации от 0,7 эВ до 2,3 эВ. Значение для синтезированного BeO, $7\cdot10^{-6}$ $м^2/с$ (–2,1 эВ/kT), обычно используется для BeO на поверхности бериллия. Это приблизительно в 10^4 раз больше, чем в более ранней работе [12] по порошкам BeO.

Эксперименты по удержанию трития [13] в облученном бериллии показали, что температура облучения и плотность бериллия являются важными факторами, ответственными за удержание и выделение трития и гелия. Можно ожидать, что, чем выше температура облучения и пористость бериллия, тем меньше трития и гелия удерживается в Be.

В работе [14] показано, что дегазация из тайлов реактора JET определялась рекомбинацией с сильным влиянием оксида. Они обнаружили, что значения коэффициентов рекомбинации отличаются на 8 порядков и равны $10^{-27}...10^{-35}$ $м^4/с$. Будет или не будет рекомбинация определять дегазацию трития из реактора синтеза, может сильно зависеть от состава поверхности, концентрации трития и температуры. Другим важным фактором является эффективная площадь поверхности, определяемая пористостью бериллия. Все это будет определять эффективную толщину слоя бериллия. В условиях ТЯР эта эффективная толщина будет изменяться по мере эрозии поверхности при взаимодействии с плазмой.

При температурах < 800 К, облученный бериллий может удержать 0,1 ат. % трития или несколько больше, в зависимости от его структуры и содержания BeO. Это может вызвать серьезные проблемы при повышении температуры бериллия, контактирующего с плазмой, выше 900 К. Обзор экспериментальных результатов по взаимодействию водорода с облученным и необлученным бериллием приведены в работах Р. Андерла, Г. Лонхерста, А. Писарева [15, 16]. Как правило, расчеты захвата изотопов водорода, вызванного нейтронами, проводятся с использованием программ DIFFUSE и TMAP4. Помимо этого, для анализа влияния на захват и высвобождение трития таких параметров как температура, плотность ловушек, энергия высвобождения водорода и т. д., используется приближенное решение простой модели Мак Набба-Фостера.

Большинство данных по дегазации изотопов водорода из бериллия получено на предварительно облученных образцах. Эти данные не могут быть применены для предсказания поведения бериллия для температур, представляющих интерес для конструкции. Для целей моделирования также необходимо лучшее описание распределения пористости и примесей BeO, а также распределения пустот для облученного бериллия. Казалось бы, желательно снижение примесей BeO и размера зерен для улучшения механических свойств необлученного бериллия, но очень мало известно о последствиях такого снижения для взаимодействия с изотопами водорода, свеллинга, вызванного гелием, и механических свойств облученного бериллия. Повышение пористости при изготовлении улучшает выделение трития и может понизить скорость свеллинга, но при этом возникают проблемы совместимости (например, взаимодействие Be с водяным паром), поэтому такой способ может оказаться неприменим.

Использование предварительно облученных образцов бериллия имеет ряд недостатков, связанных с тем, что облучение бериллия, используемого в экспериментах, проводилось при низких температурах, нехарактерных для реактора синтеза и, как правило, при низких интенсивностях потока. Исключение составляет относительно недавняя работа И. Куприянова, В. Чакина и др. [17]. В этой статье приводятся результаты исследований кинетики выхода трития из облученных в реакторе СМ до высоких флюенсов $\left(0{,}9\cdot10^{22}\ n/sm^2\right)$ образцов бериллия ТВ-56 и ТШГ-56 при температурах 70 – 100 и 650 – 700 °С. Анализ кинетики выхода осуществлялся масс-спектрометром в процессе ступенчатых изотермических отжигов от 250 °С до температуры плавления бе-

риллия. На основании полученных данных были рассчитаны коэффициенты диффузии трития в бериллии, которые представлены на рис. 2.

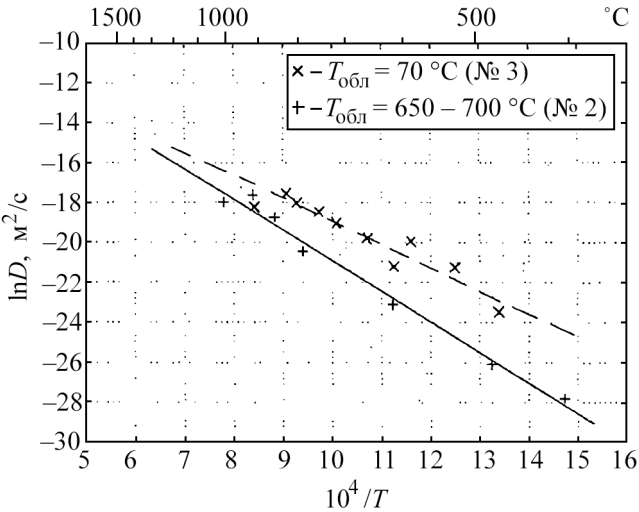


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии трития в бериллии [17]: образец 2 – Бериллий марки ТШГ-56, флюенс $(0{,}37-0{,}59)\cdot10^{22}$ н/см^2 ; образец 3 – Бериллий марки ТВ-56, флюенс $0{,}9\cdot10^{22}$ н/см^2

Результаты показывают, что при $T < 900$ °С диффузионная подвижность трития в образцах бериллия марки ТШГ-56, облучавшихся при более высокой температуре (650–700 °С), ниже, чем в образцах ТВ-56 после низкотемпературного облучения (70–100 °С). Эти результаты согласуются с представленными ранее в работе [13]. Но, на наш взгляд, существенным фактом является также способ изготовления бериллия и содержание оксида BeO (ТВ-56, горячепрессованный, выдавленный, содержание BeO – 1,48 %; ТШГ-56, штампованный горячепрессованный с содержанием BeO – 0,95 %). Образцы с большим содержанием BeO больше удерживают изотопы водорода.

На рис. 3 представлена температурная зависимость коэффициентов диффузии изотопов водорода в различных сортах бериллия при различных условиях эксперимента.

В наших последних исследованиях использовались образцы бериллия марки ДВ-56 диаметром 9 мм и различной толщины (1 и 2 мм), механически вырезанные из фрагмента бериллий-сурьмяного источника нейтронов реактора БН-350, изготовленного на Ульбинском машиностроительном заводе из спеченного дистиллированного бериллия марки ДВ-56 и облученного на реакторе БН-350 в течение 300 суток до флюенса по быстрым нейтронам порядка $5\cdot10^{21}$ н/см^2 . Исследуемые образцы нагревались до температуры 1250 °С с регистрацией выделяющихся газов с массовыми числами 2 (H2); 3 (3He); 4 (4He и HT); 6 (T2); 18 (H2O); 20 (HTO) и 22 (T2O). Интегральные количества наработанного гелия и трития, выделенные из бериллия реактора БН-350, со-

ставили соответственно 600 ppm и 15 ppm. Похожие результаты получены в работе [18], в которой описывается процесс газовыделения гелия и трития из бериллия с наработанным значением газа: 480 appm 4He и приблизительно 12 appm 3H на конец облучения. Согласно результатам этих экспериментов выделение гелия и трития из образцов происходит также в двух температурных областях. Наиболее интенсивное выделение наблюдалось при резком высвобождении газа из пузырьков при температуре около 1227 °C, которое связано с очевидным формированием пористости рядом с поверхностью при температурах, близких к температуре плавления. В наших экспериментах показано, что в области низких температур основное выделение в спектре газовыделения (более 90 % процентов) составляет водород, а в области высоких температур основное выделение (80 %) составляет гелий. Тритий выделяется как в виде молекулы T2 (~ 25 %), так и в виде молекулы HT (~ 60 %).

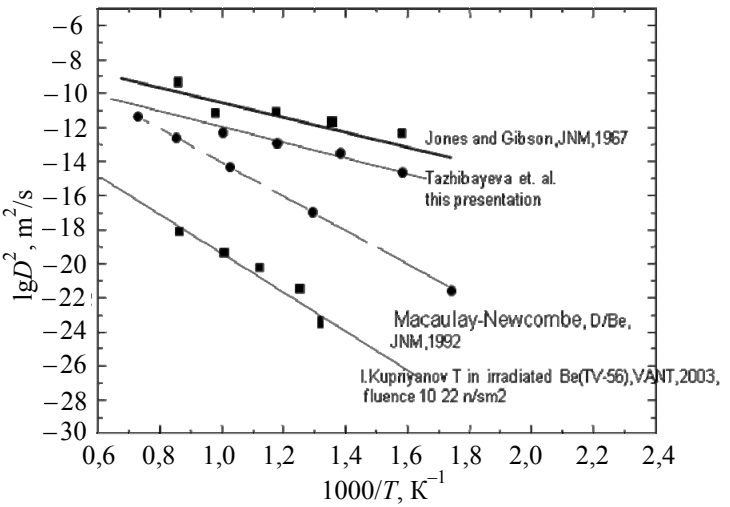


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов диффузии изотопов водорода в различных сортах бериллия при различных условиях эксперимента

Для описания процесса выделения трития применялась модель диффузии в дефектных средах (модель Мак Набба и Фостера), на основе которой были расчитаны параметры выделения трития и гелия из облученного берилия, приведенные на рис. 4.

По результатам проведенных исследований отмечено, что количество наработанного при облучении трития и гелия в образце существенно влияет на кинетику их выделения из образца при его линейном нагреве. Показано, что увеличение времени облучения (флюенса) приводит к заметному снижению температур эффективного выделения трития из облученного бериллия, кроме того, происходит изменение процентного отношения в составе выделяющегося газа, содержащего тритий.

Если поместить на один график (рис. 3 и 4) наши результаты, данные И. Куприянова с соавторами и некоторые ранее упомянутые результаты, то мы также можем констатировать большой разброс в определении коэффици-

ентов диффузии изотопов водорода в бериллии, который объясняется различными условиями облучения, методами анализа, содержанием оксида бериллия, способом изготовления образцов и пр.

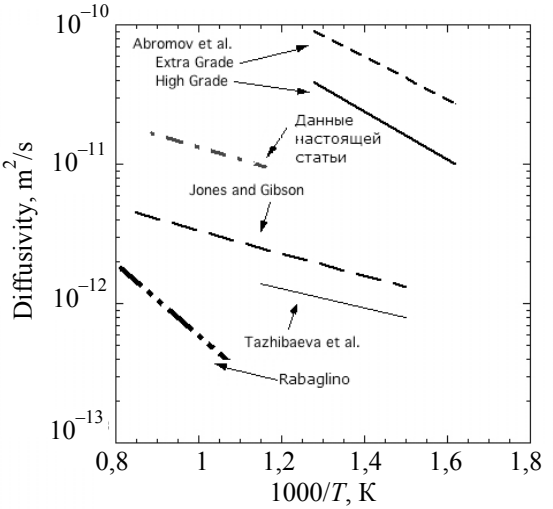


Рис. 4. Коэффициент диффузии трития в бериллии

Причем в наших экспериментах и в экспериментах И. Куприянова был исследован один и тот же сорт бериллия с одним содержанием оксида, различие было только в условиях облучения – поток, доза и среда облучения. В нашем случае исследования были проведены на образцах, облученных в среде водорода при низких флюенсах. В случае экспериментов И. Куприянова – были проведены исследования влияния наработки гелия и температуры облучения на выход трития из облученного до высоких доз бериллия той же самой марки ТВ-56.

Из рис. 3 и 4 следует, что разница между нашими данными и Куприянова в значении коэффициента диффузии трития в бериллии ТВ-56 составляют 9 порядков, а наши собственные экспериментальные данные по исследованию параметров диффузии в облученном тепловыми нейтронами при низких флюенсах бериллия [5–7] и облученном быстрыми нейтронами до высоких доз бериллии той же марки ТВ-56 также отличаются друг от друга на порядок величины. Что повлияло на результаты больше, спектр нейтронов или доза облучения – это предмет дальнейших исследований.

2.3. Обсуждение и выводы

Имеется большой разброс данных в параметрах растворимости и диффузии изотопов водорода. Например, значение коэффициентов диффузии изотопов водорода в Be различных марок при $T = 700$ К варьируется от 10^{-19} $м^2/с$ to 10^{-10} $м^2/с$, а энергия активации от 0,04 эВ до 2,5 эВ. Спорным моментом является механизм диффузии и определение лимитирующей стадии – объем-

ная (включая дефектные среды) рекомбинация на поверхности или взаимодействие с окислом на поверхности. Можно констатировать, что тритий, наработанный в процессе трансмутации, будет выходить предположительно по диффузионному механизму. Механизм же проникновения трития из газовой фазы и из плазмы не столь однозначен. Необходимы дополнительные эксперименты по установлению зависимости параметров диффузии изотопов водорода от условий облучения и сорта бериллия (особенно, от содержания окисла). Другим важным фактором является эффективная площадь поверхности, определяемая пористостью бериллия. Все это будет определять эффективную толщину слоя бериллия. В реакторных условиях эта эффективная толщина будет изменяться по мере эрозии поверхности при ионном травлении и образовании пустот. Это может вызвать серьезные проблемы при повышении температуры бериллия, контактирующего с плазмой, выше 900 К. Проблема может быть еще более значительной для бериллия с высокой степенью открытой пористости и, таким образом, с большой площадью поверхности. Одним из методов преодоления этого может быть усиление захвата трития и гелия использованием высокоплотного бериллия с добавкой определенных примесей, чтобы закрепить микропустоты с гелием. Это уменьшит рост пустот и задержит дегазацию трития и гелия во время скачков температуры. Кроме того, высокоплотный бериллий действует как барьер проникновения трития, в то время как Be с пористой структурой может пропускать существенное количество трития к конструкционным материалам. В настоящий момент рассматривается возможность изготовления наноструктурированного бериллия.

2.4. Генерация и миграция трития в литиевой керамике. Обзор результатов и задачи исследований

Оксидные керамики на основе лития рассматриваются в качестве кандидатного материала для твердых бридеров в бланкетах будущих термоядерных реакторов. Задача бридера – эффективное, безопасное и надежное производство трития из лития за счет ядерных реакций с тепловыми нейтронами. Исследование изменения основных физико-механических свойств бридерных материалов в процессе выгорания лития является одной из важных задач. Для этой цели требуется материал с высокой температурной, радиационной и механической стойкостью. Не менее важны и диффузионные характеристики материала, обеспечивающие высокую подвижность трития и, как следствие, хорошую эффективность извлечения трития из бридерного материала при сравнительно низких температурах. Керамика на основе лития Li_2TiO_3 в последнее время привлекла к себе наибольшее внимание из-за многообещающей скорости высвобождения трития при сравнительно низких температурах (от 200 до 400 °C) и химической стойкости. Изменение свойств бридерных материалов в процессе реакторного излучения в основном связано с выгоранием лития и, соответственно, с наработкой трития и гелия, их диффузией, накоплением в исследуемом бридерном материале.

Эксперименты по исследованию выделения трития из литиевых керамик в условиях реакторного облучения проводились: по программе BEATRIX (Breeder Materials Experimental Matrix) Канада, США, Япония [19], на реакторе

JMTR (Japan Material Test Reactor) (Япония) [20], по программе EXOTIC (EXtraction Of Tritium In Ceramics) на высокопоточном исследовательском реакторе г. Петтен, Голландия [21], на реакторе ИВВ2-М (Россия, Димитровград) [22], на реакторе SPRR-300 (Китай) [23].

Основные выводы из проведенных экспериментов:

1) объектом исследования были различного рода керамики, в основном, с натуральным обогащением по литию 6, только в одном эксперименте исследовалась керамика (Li_2O) с обогащением по 6Li 95 %;

2) выгорание по литию-6 за время облучения в большинстве экспериментов составляло около 1 – 3 % (в одном из экспериментов было достигнуто выгорание 5 %);

3) выделение трития первые несколько часов (иногда дней) после начала облучения происходило в виде окиси трития (около 10 – 50 % для разных экспериментов), далее в виде молекул HT и T_2 (95 – 100 %);

4) скорость выделения трития повышалась вместе с температурой керамики;

5) выделение трития при долговременном облучении после некоторого периода от начала облучения незначительно зависело от скорости продувки газом-носителем;

6) среди всех литиевых керамик выделение трития при низких температурах происходило только из керамики Li_2TiO_3 (начиная с температур около 100 – 140 °C);

7) во всех экспериментах существовал значительный градиент по засыпке (таблеткам) из литиевой керамики, который составлял в некоторых случаях около 700 °C (минимально 150 °C), что существенно усложняло интерпретацию кинетики выделения трития из всей сборки в целом;

8) во многих проведенных экспериментах информация о распределении температуры по керамике была недостаточной;

9) эксперименты с использованием системы регистрации трития посредством ионизационных камер зачастую содержали значительную ошибку (до 50 %) в определении трития (для систем, где использовался в качестве продувочного газа гелий). Они требовали разработки специальных ионизационных камер (с прогревом) и ряда дополнительных методических экспериментов по оценке корректирующих коэффициентов калибровки ионизационных камер;

10) эксперименты с использованием системы регистрации трития посредством масс-спектрометра обязательно должны включать в себя фильтры для разделения гелия и трития либо масс-спектрометры, которые в состоянии разрешить молекулы HT и гелия.

В связи с этим, задачами наших исследований являлось:

– Добиться в реакторных экспериментах высокой степени выгорания по литию-6 (выше 20 %).

– Провести реакторные исследования для керамик с обогащением около 96 % по литию 6 (известно только одно такое исследование с керамикой Li_2O в виде таблеток, но с меньшей степенью выгорания).

– Провести исследования при температурах 400–900 °С. Керамика Li_2TiO_3 исследовалась лишь при температурах до 500 °С, в то время как диапазон ее рабочих температур почти для всех концепций бланкета лежит в пределах от 400 до 900 °С.

2.5. Экспериментальные результаты

Цель работы: проведение радиационных испытаний литиевой керамики Li_2TiO_3 с уровнем выгорания по $^6Li \sim 20$ % и с регистрацией «in situ» выделяющегося трития при различных температурах (до 900 °С) для оценки перспектив использования титаната лития, высокообогащенного по изотопу ^6Li, в качестве бридерного материала для установок управляемого термоядерного синтеза с точки зрения возможности длительного эффективного генерирования трития.

2.5.1. Изучение кинетики выделения трития в процессе облучения литиевой керамики

В работах [24–29] проведены исследования генерации и выделения трития в литиевой керамике Li_2TiO_3 и (Li_2TiO_3 + 5mol %TiO_2) с 96 % обогащением по изотопу литий-6 в процессе длительного (5350 ч, 15 кампаний, длительность эксперимента около 2-х лет) облучения тепловыми нейтронами в реакторе ВВР-К, Казахстан, при температурах от 400 до 900 °С. При этом, степень выгорания по литию составила 23 %. В ходе эксперимента автоматически и непрерывно измеряли температуру образца и поток трития, выделяющегося из титаната лития. Шесть облучательных ампул с образцами литиевой керамики в виде шариков и таблеток были объединены в две ампульные сборки, из которых три «активные ампулы» снабжены системой непрерывного контроля выхода трития в процессе облучения, а остальные «пассивные ампулы» – устройством сбора трития. Контроль и регулирование давления и температуры образцов в ампулах, а также исследование кинетики выделения трития в процессе облучения осуществлялись с использованием систем универсальной петлевой установки (УПУ).

Результаты предварительных комплексных материаловедческих исследований литиевой керамики Li_2TiO_3+5mol%TiO_2 до и после длительного (5350 ч) облучения в реакторе ВВР-К при температурах 490 и 650 °С показали значительное влияние радиационно-термического воздействия и остаточного трития на структуру и свойства керамических образцов. Показано, что после реакторного облучения шарики становятся темными, соответственно в них возрастает количество темной составляющей структуры, обладающей меньшей плотностью и микротвердостью. На основании анализа элементного состава керамики сделан вывод, что наблюдаемые в облученной керамике темные вкрапления – это окись лития, тогда как светлая составляющая соответствует окиси титана. Установлено, что в результате облучения литиевая керамика разупрочняется, причем этот эффект больше для меньшей температуры облучения. Величина предельно допустимой нагрузки (по достижении которой

шарик разупрочняется) невелика и составляет ~ 40 Н. При этом керамика, в которой превалирует светлая составляющая, прочнее, чем керамика с темной структурой. Наиболее вероятной причиной этого является остаточный тритий ^{3}H, количество которого больше в образцах, облученных при меньшей температуре. С другой стороны, измерения содержания трития в исследуемых образцах показали, что содержание (активность) трития больше в керамике, облученной в ампуле Р1 при температуре 490 °С, и равна $(6,6\pm0,6)\cdot10^{11}$ Бк/кг, чем в образцах, облученных в ампуле А3 при температуре 657 °С, равная $(1,7\pm0,3)\cdot10^{11}$ Бк/кг. Рентгеноструктурный анализ показал радиационное изменение фазового состава литиевой керамики с образованием новых фаз.

Масс-спектрометрическим методом регистрировалось изменение потока трития при термоциклировании образца литиевой керамики в процессе реакторного облучения. Рассматривались случаи ступенчатого нагрева и охлаждения, а также генерация трития при постоянной температуре. В качестве примера на рис. 5 приведена кинетика выделения трития, наработанного в процессе реакторного эксперимента в 10-ой кампании. Продолжительность облучения в этом эксперименте составила 20 суток.

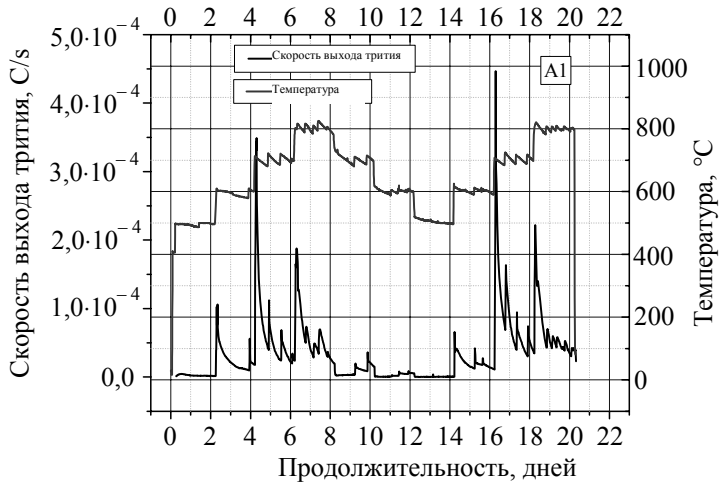


Рис. 5. Диаграмма изменения температуры образцов литиевой керамики и скорости выхода трития из активной ампулы А1 за 10 кампанию

2.5.2. Термодесорбционные эксперименты по исследованию выделения остаточного трития из литиевой керамики и расчет баланса наработанного трития

Определение остаточного трития и гелия из образцов Li_2TiO_3 проводилось методом термодесорбции. Количества остаточного трития были определены для образцов облученной литиевой керамики из всех ампул и приведены в табл. 1. Результаты в пределах ошибки измерений совпали с данными, полученными методом жидкостной сцинтилляции. Данные по интегральному ко-

личеству трития, наработанного в керамике за все время облучения, приведены в табл. 2.

Таблица 1

Баланс остаточного трития в шариках из различных партий шариков облученной литиевой керамики

Ампула	Удельная активность трития (T_2) Бк/кг
А1	$(1,3\pm0,1)\cdot 10^{11}$
А2	$(1,4\pm0,1)\cdot 10^{11}$
А3	$(1,5\pm0,2)\cdot 10^{11}$
П1	$(1,2\pm0,1)\cdot 10^{11}$
П2	$(1,3\pm0,1)\cdot 10^{11}$
П3	$(1,3\pm0,1)\cdot 10^{11}$

Таблица 2

Общее количество наработанного (выделившегося) трития за все время облучения в ампулах А1, А3 (кюри)

Расчет	Эксперимент	
	Ампула А1	Ампула А3
250±40	265±20	255±20

На рис. 6 и 7 приведены два типичных ТДС спектра выделения трития и гелия из шариков облученной керамики ампулы А3, полученные при скорости нагрева 6 °С/мин.

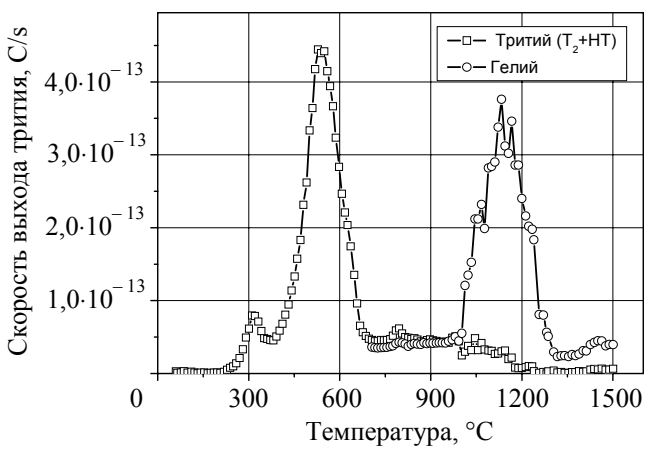


Рис. 6. ТДС спектр из «серых» шариков ампулы А3

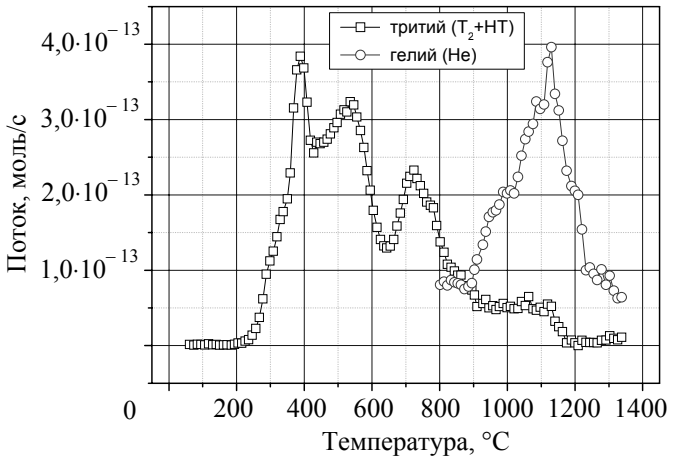


Рис. 7. ТДС спектр из «темных» шариков ампулы А3

Анализ данных ТДС спектров позволяет сделать следующие выводы:

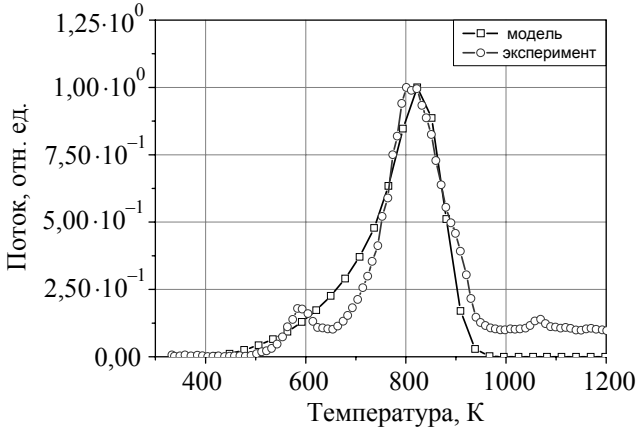
В ТДС спектрах разных типов шариков из различных ампул наблюдается пик выделения трития при температуре гранул примерно 550 °С; для темных шариков «вес пика» составляет около 50 % от общего количества выделяемого трития; для светло-серых более 90 %; пик выделения гелия наблюдался при температуре около 1150 °С.

Полученные ТДС кривые были описаны диффузионными пиками выделения газа. Результаты наилучшего приближения экспериментальных ТДС пиков к расчетным диффузионным пикам приведены на рис. 8 и в табл. 3. Они удовлетворительно совпали со значениями эффективного коэффициента диффузии трития, рассчитанного для этой керамики из кинетических кривых выхода трития в процессе реакторного облучения [28] (на момент его окончания).

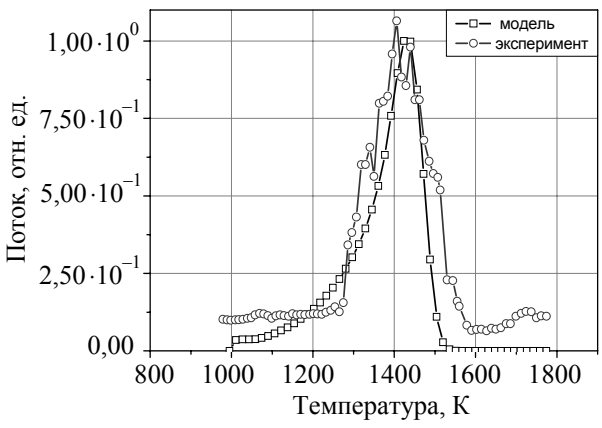
Таблица 3

Результаты моделирования выделения трития и гелия из облученной литиевой керамики

	D_0, м^2/с	E_D, кДж/моль
Тритий	$(1{,}6\pm0{,}2)\cdot10^{-6}$	63 ± 3
Гелий	$(1{,}5\pm0{,}2)\cdot10^{-2}$	215 ± 8
Тритий (из кинетических кривых выхода [28])	$6\cdot10^{-7}$	69 ± 3



а



б

Рис. 8. Результаты моделирования выделения трития и гелия из облученной литиевой керамики: а – выделение трития; б – выделение гелия

2.6. Определение эффективных коэффициентов диффузии трития в литиевой керамике

Дегазация образца в виде сферы рассмотрена в рамках классического механизма диффузии (т. е. подчиняющегося законам диффузии Фика и закону растворимости Генри), с учетом наличия источников (генерация за счет ядерной реакции) и стоков (радиоактивный распад трития), при граничных условиях 1-го рода.

При использовании 2-го закона Фика для решения задачи выделения трития из твердого тела за счет диффузии следует учитывать наличие нескольких осложняющих обстоятельств: образование трития в ходе ядерной реакции (наличие источника); радиоактивный распад трития (сток); обеднение тритием приповерхностного слоя (толщина которого равна пробегу отдачи

атомов трития) образца за счет эффекта отдачи (отдача эффективно уносит тритий из приповерхностного слоя сферической гранулы).

Данные по выделению HT и T_2 по данным ступенчатого охлаждения от высоких температур (при которых дегазация гранул была достаточно большой) были пересчитаны в коэффициент диффузии тритона (T^+) по кристаллической решетке метатитаната лития, а затем уточнены по данным ступенчатого нагрева.

Обработка полученных в работе данных в рамках модели классической диффузии показала, что за год облучения литиевой керамики в реакторе энергия активации диффузии существенно уменьшилась, что свидетельствует об уменьшении глубины потенциальных ям, по которым осуществляется диффузия тритона (T^+) по матрице твердого тела и выделение трития (в виде HT и T_2) из образца. При этом величина предэкспоненциального (энтропийного) множителя тоже уменьшилась, что свидетельствует об уменьшении числа диффузионных путей, доступных для диффузии, вероятно, вследствие создания радиационных дефектов, действующих как ловушки диффундирующего трития. Оценки параметров аррениусовской зависимости коэффициента диффузии T^+ дали значения: $D_{01} = 0{,}1$ см^2/с и $E_{D1} = 130$ кДж/моль для начальной стадии выгорания лития (в начальных кампаниях реакторного эксперимента) и $D_{02} = 0{,}006$ см^2/с и $E_{D2} = 69$ кДж/моль в последних кампаниях. Таким образом, облучение тритиевой керамики в реакторе привело к уменьшению энергии активации диффузии трития почти в два раза и уменьшению предэкспоненциального (энтропийного) множителя диффузии более, чем на порядок. В графическом виде температурные зависимости коэффициента диффузии трития для двух стадий выгорания лития представлены на рис. 9.

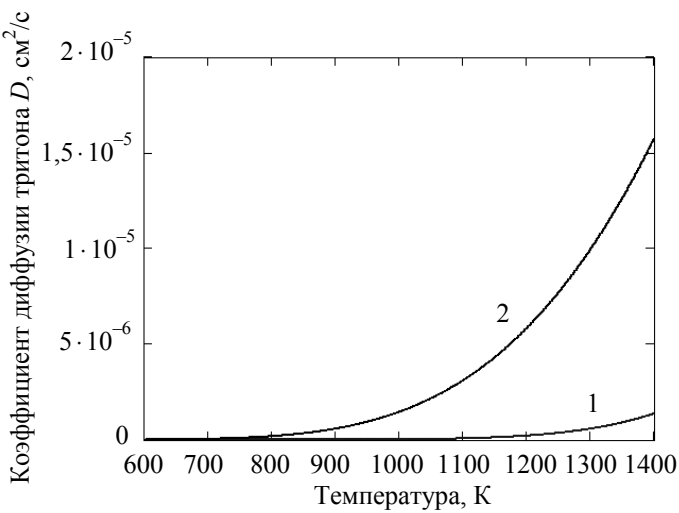


Рис. 9. Температурная зависимость коэффициента диффузии трития по объему литиевой керамики для различных стадий выгорания ^{6}Li: 1 – начальные кампании реакторного облучения; 2 – конечные кампании реакторного облучения

Для полуколичественной оценки характера изменения коэффициента диффузии трития при постоянной температуре, например, 500 °С, в ходе реакторного эксперимента (выгорания лития) была предложена эмпирическая формула:

$$D(t_r) = 1{,}59 \cdot 10^{-10} + 1{,}28 \cdot 10^{-7} \cdot \left[1 - e^{-0{,}018 \cdot t_r}\right], \qquad (2)$$

где t_r – время облучения литиевой керамики.

График этой функции $D(t_r)$ представлен на рис. 10. Из полученной зависимости следует, что коэффициент диффузии трития активно увеличивается только первые 10 месяцев реакторного облучения метатитаната лития, затем эффективный коэффициент диффузии стабилизируется на значении примерно $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ см^2/с и в дальнейшем не меняется или меняется очень слабо.

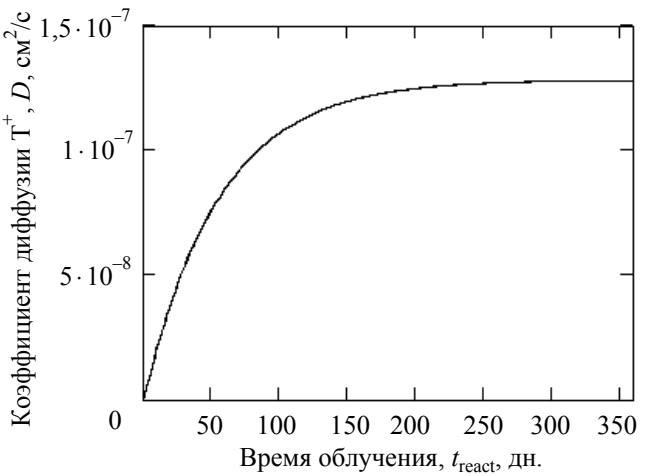


Рис. 10. Примерная зависимость, описывающая изменение коэффициента диффузии трития в метатитанате лития во время реакторного эксперимента

2.7. Сравнительный анализ полученных результатов

В детальном эксперименте Беатрис II [19] не было обнаружено какого-либо изменения коэффициента диффузии трития в Li_2O вплоть до степеней выгорания лития 5 %. В работе [30] методом термодесорбционной спектроскопии, изучен процесс выделения трития из титаната лития с природным содержанием изотопов ^{6}Li и ^{7}Li в режиме линейного нагрева образца. Гранулы облучали в вакуумированной ампуле потоком нейтронов $(2 \div 3{,}4) \cdot 10^{13}$ н·см$^{-2}$·с$^{-1}$ в течение 20÷24 ч. После облучения образцы переносили в установку для термодесорбционной спектроскопии и ионизационной камерой измеряли временную зависимость потока трития из образца в условиях его линейного нагрева. На 90 % поток из образца представлял собой водород (в виде молекул T_2 и HT), при высоких температурах превалировало выделение молекул воды (в виде молекул HTO). По мнению авторов работы, полученные ими данные свидетельствуют о том, что процесс выделения трития из титаната лития лимитиру-

ется процессом молизации (т. е. образованием молекул HT или T_2) на поверхности литиевой керамики. Анализ кривых ТДС в рамках модели десорбции, формально подчиняющейся химической кинетике 2-го порядка, дал среднее значение энергии активации десорбции 92 кДж/моль. Полученное значение попадает в интервал энергий активации объемной диффузии трития, измеренных в нашей работе для различных стадий выгорания лития-6: $69 < E_D < 130$ кДж/моль. Частотный множитель десорбции, измеренный в работе $k_0 = 3 \cdot 10^{15}$ с$^{-1}$, что в пересчете на коэффициент диффузии (с учетом постоянной решетки метатитаната лития 0,415 нм) дает величину D_0 = 5,2 см^2/с, что заметно превышает измеренные в настоящей работе значения D_0 = 0,1 для начальной стадии облучения и D_0 = 0,006 см^2/с для конечной стадии облучения.

Можно также сравнить наши результаты с постреакторным выделением трития из монокристалла Li_2TiO_3 [31]. В этой работе показано, что энергия активации выделения трития не является постоянной величиной, а увеличивается при росте температуры от 92 кДж/моль в интервале 493–533 K до 139 кДж/моль при 543–583 K. По мнению авторов, процессом, ответственным за кинетику термостимулированного газовыделения является выделение трития из радиационных дефектов, служащих центрами захвата трития. Отжиг таких радиационных дефектов способен существенным образом повлиять на динамику выделения трития из облученной тритием литиевой керамики. Каких либо эффектов, связанных с пористостью образцов Li_2TiO_3, в работе [31] не обнаружено.

В работе [32] методом ступенчатого нагрева было показано, что энергия активации диффузии трития в $LiAlO_2$ равна 141,5 кДж/моль, $D_0 = 0{,}13$ см^2/с, а время удержания трития в Li_2O с ростом температуры падает с энергией активации 56 кДж/моль [33]. Отметим, что полученные в этой работе значения D_0 практически совпадают с рассчитанными нами из данных по ступенчатому охлаждению титаната лития.

Состояние трития в литиевых керамиках разного состава изучались во многих работах, например [34, 35]. Было показано, что тритий в кристаллических решетках может находиться в трех видах: T^+, T^0 и H^-, причем каждый вид характеризуется собственным коэффициентом диффузии. Тритий способен к обмену с ионом лития в решетке, причем обычно он располагается в литиевой вакансии, хотя способен мигрировать и по междоузлиям. Важное значение имеет недавно открытый эффект восстановления T^+ до T^0 при его попадании в литиевую вакансию. В макродефектах типа микропор и дислокаций тритий, по-видимому, находится в молекулярной форме. Выделение трития происходит в виде молекул HT и T_2, а при высоких температурах – в виде HTO.

Наиболее близкой к нашим исследованиям, по-видимому, является работа [31], в которой было изучено изотермическое выделение трития из монокристаллов титаната лития с различными размерами граней (1–2 мм), предварительно облученных в реакторе тепловыми нейтронами до дозы $4 \cdot 10^{18}$ н/см^2. Показано, что в интервале температур 250–1100 °C газовыделение контролируется объемной диффузией трития. Параметры температурной зависимости

коэффициента диффузии: $D_0 = 0{,}1$ см^2/с и $E_D = 104$ кДж/моль. Наши данные, пересчитанные на аналогичную дозу, очень хорошо согласуются с результатами данной работы.

3. Общие выводы и заключение

Анализ экспериментальных результатов по миграции трития в материалах на примере бериллия и литиевой керамики позволяет сделать следующие выводы:

– Разброс в экспериментальных данных по параметрам взаимодействия изотопов водорода с материалами (растворимость, удержание, диффузия, проницаемость), особенно для бериллия, является существенной и решающей проблемой термоядерного материаловедения.

– Мало или практически отсутствуют экспериментальные данные по высокодозному облучению материалов и накоплению трития.

– Мы должны понимать механизм удержания и проникновения трития в плазмообращенных материалах для предсказания накопления и утечек трития в реакторе ИТЭР и др. ТЯР.

– Необходимо продолжить исследования по имитации влияния плазменных потоков и излучения на материалы с использованием исследовательских установок: токамаков, реакторов и ускорителей – ввиду отсутствия высокоинтенсивных источников термоядерных нейтронов для выбора материалов будущих ТЯР.

– Целесообразно продолжить изучение синергетических эффектов одновременного воздействия различного вида излучения, температуры, механических нагрузок и пр. на параметры взаимодействия трития с материалами.

– Необходимо разработать специальные технические условия для внутриканальных экспериментов, включая интервал температур, среду облучения, конструктивные особенности облучательных устройств, сертифицированную аппаратуру и методику измерений, например, аналогичную сертификационному тесту для материалов ИТЭР.

– Необходимо создание базы данных для выбора конструкционных и функциональных материалов будущих реакторов термоядерного синтеза.

– Необходимо проведение международного эксперимента по аттестации методик измерения параметров взаимодействия изотопов водорода с материалами ТЯР с унифицированными образцами.

– НУЖНЫ НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ (на основе лития или другого материала с самовосстанавливающейся поверхностью, нано-структурированные и низко-активированные материалы для будущих ТЯР).

Список литературы

1. Causey R. Hydrogen isotope permeation through beryllium, International Workshop on Beryllium technology (BeWS-8), Lisbon, Portugal, December 5–7, 2007, presentation and book of Abstract, S6-0001, 2007.

2. Jones P. M., Gibson R. Hydrogen in beryllium, J. Nucl. Mater. 1967. Vol. 21. P. 353–361.

3. Abramov E., Riehm M. P., Thompson D. A., Smeltzer W. W. Deuterium permeation and diffusion in high purity beryllium, J. Nucl. Mater, 175, 90–95, 1990.

4. Tazhibaeva I. L., Shestakov V. P., Chikhray E. V., Romanenko O. G., Klepikov A. Kh., Saksaganskiy G. L., Prokofiev Yu. G., Mazaev S. N. Deuterium permeation through beryllium with surface element composition control, Proceedings of the 18-th Symposium on Fusion Technology, Karlsruhe, Germany, 1994, J. Fussion Engi-neering and Design. 1995. Vol. 30, N 1/2. P. 427–430.

5. Tazhibaeva I. L., et al. Study of hydrogen retention and release in irradiated samples of beryllium and graphite, VANT, Fusion Series, 1996, issue 1. P. 29–36.

6. Klepikov A. Kh., Tazhibaeva I. L., Shestakov V. P., Romanenko O. G. et al. Hydrogen release from reactor irradiated beryllium, J. Nucl. Mater. 1996. Vol. 233–237. P. 837–840.

7. Tazhibaeva I. L., Shestakov V. P., Chikhray E. V., Romanenko O. G., Klepikov A. Kh. Simulation of Hydrogen Transfer Processes in Structural Materials in Thermodesorption and Permeation Experiments, VANT, Fusion Series, 1996, issue 1. P. 42–45.

8. Yang K., Xian X. P., Can M. Z., Wan X. I. Tritium diffusion in beryllium oxide, Scripta Metal. 1988. Vol. 22. P. 355–359.

9. Swansiger G. Summary Abstract: tritium solubility in high purity beryllium, J. of Vac. Sci. And Tech. (1986) A4. P. 1216–1217.

10. Macaulay-Newcombe R., Thompson D. A. The effects of surface contamination on absorption and desorption of deuterium properties in beryllium and beryllium oxide. Journ. of Nucl. Mat. 212–215 (1994) 942–947.

11. Fowler, D., Chandra, Elleman T. S., Payne A. W., Vergese K. Tritium diffusion in Al_2O_3 and BeO, J. Am. Ceram. Soc., 60, 1977. P. 155–161.

12. Palmer A. R., Roman D., Whitfield H. J. The diffusion of tritium from irradiated beryllium oxide powder. J. Nucl. Mater. 14 (1964) 141–146.

13. Roux N., Abassin J. J., Briec M., Cruz D., Flament T., Schuster I. Compatibility behaviour of Beryllium with $LiAlO_2$ and $LiZrO_3$ ceramics and 316L and 1.4914 steels in SIBELLIUS. J. Nucl. Mater. 191–194 (1992) 168–172.

14. Hsu W., Causey R., Mills B., Ehrenberg J., Phillips V. Transient release of deuterium from beryllium after plasma ion implantation, J. Nucl. Mater. 1990. Vol. 176–177. P. 218–225.

15. Anderl R. A., Longhurst G. R., Oates M. A., Pawelko R. J. Tritium and helium retention and release from irradiated beryllium, 3-rd Inter. Workshop on beryllium Tech. for Fusion, 1997, Mito City, Japan.

16. Pisarev A. A. Tritium solubility in beryllium, Fusion Technology. 1995. Vol. 28, № 3, part 2. P. 1262–1267.

17. Kupriyanov I., et al. Influence of Irradiation Conditions on Tritium Release from Irradiated Beryllium, VANT, Fusion Series, 1996, issue 4, 2003. P. 55–61.

18. Rabaglino E. Recent progress in the modelling of helium and tritium behaviour in irradiated beryllium pebbles / E. Rabaglino, C. Ronchi, A. Cardella // Fusion Engineering and Design. 2003. Vol. 69. P. 455–461.

19. Hollenberg G., Watanabe H., Hastings I., Berk S. BEATRIX II: a multinational solid breeder materials experiments // J. Nucl. Mater. 1992. Vol. 191–194. P. 23–29.

20. Tīliksa J., Vītiņš A., Ķizānea G. Effects of external energetic factors on tritium release from the EXOTIC 8-3/13 neutron-irradiated beryllium pebbles // J. Fusion Engineering and Design. 2009. Vol. 58–59.P. 842–1846.

21. Hegeman J., van der Laana J., Kawamura H., Möslang A. The HFR Petten high dose irradiation programme of beryllium for blanket application // J. Fusion Engineering and Design. 2005. Vol. 75–79. P. 769–773.

22. Капышев В., Демидов В., Животнов С. Исследование свойств литийсодержащих керамик, предполагаемых к использованию в бланкетах российских проектов термоядерных реакторов, и оценка их влияния на технологические системы этих реакторов // ВАНТ. С. Термоядерный синтез. 2003. Вып. 2. С. 17–24.

23. Cao X., Shen W., Wan J, Tan H. In situ tritium release experiment from solid breeder $LiAlO_2$ in swiping // J. Fusion Technol. 1995. Vol. 28. P. 550–555.

24. Chikhray Y., Shestakov V., Kulsartov T., Tazhibayeva I., Kawamura H., Kuykabayeva A. Measurement System for In-pile Tritium Monitoring from Li_2TiO_3 Ceramics at WWRK // J. Nuclear Materials 367–370. 2007. P. 1028–1032.

25. Тажибаева И., Кенжин Е., Чакров П., Аринкин Ф., Гизатулин Ш., Бекмухамбетов Е., Шестаков В., Чихрай Е., Кульсартов Т., Куйкабаева А., Kawamura H., Tshuchiya, K. Использование реактора ВВР-К для длительных радиационных испытания литиевой керамики Li_2TiO_3 для бланкета ТЯР // ВАНТ, С. Термоядерный синтез. 2007. Вып. 2. С. 3–10.

26. Maksimkin O., Kulsartov T., Tazhibayeva I., Kawamura H. Study of Li2TiO3+5mol% TiO_2 lithium ceramics after long-term neutron irradiation // J. Nuclear Materials. Vol. 386–388. 2009. P. 286–289.

27. Тажибаева И., Кульсартов Т., Кенжин Е., Максимкин О., Доронина Т., Сильнягина Н., Турубарова Л., Цай К., Желтов Д., Каширский В., Чихрай Е., Шестаков В., Куйкабаева А., Kawamura H., Tsuchiya K. Структура, состав и свойства облученной в реакторе ВВР-К литиевой керамики и Li_2TiO_3 + 5% мол. TiO_2 для твердотельного керамического бланкета термоядерного реактора // ВАНТ, Серия Термоядерный синтез. 2008. Вып. 1. С. 3–12.

28. Тажибаева И., Шестаков В., Кенжин Е., Чихрай Е., Кульсартов Т., Куйкабаева А., Бекман И., Чакров П., Гизатулин Ш., Kawamura H., Tsuchiya K. Наработка трития в литиевой керамике Li_2TiO_3 для бланкета термоядерного реактора // ВАНТ. Спец. выпуск. 2008, С. 100–108.

29. Tazhibayeva, Beckman I., Shestakov V., Kulsartov T., Chikhray E., Kenzhin E., Kiykabaeva A., Kawamura H., Tsuchiya K. Mechanism of Tritium accumulation and release from Li2Tio3 ceramics during long-term irradiation at WWR-K reactor, J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 411. P. 121–126.

30. Oyaidzu M., Morimoto Y., Sasaki M., Kimura H., Munakata, K., Nishikawa M., Kawamoto K., Okada M., Okuno K. ESR Study on Annihilation Process of Radiation Defects Induced in Solid Tritium // Breeding Materials by Neutron Irradiation. 2004. Vol. 108. P. 42–45.

31. Botter F., Mougin J., Rasneur B., Tistchenko S., Kopasz J. Mechanism of tritium release from lithium ceramics irradiated with neutrons // 16th Symp. on Fusion Technology. Chile. 1990. C. 23–27.

32. Raffray A. R., Cho S., Abdou M. A. Modeling of tritium transport in ceramic breeder single crystal // J. Nucl. Mater. 1994. Vol. 210. P. 212–220.

33. Badawi A., Raffray A. R. Analysis of tritium release from $LiA1O_2$ in the TEQUILA experiment, using the MISTRAL code // Fus. Eng. Des. 1991. Vol. 17. P. 73–78.

34. Kawamura H., Tsuchiba K, Nakamichi M., Fujita J., Sagawa H., Nagao Y., Gohar Y., Ikeajima Y., Saito T., Sakurai S., Hisa I., Kumahara H., Nemoto N. Tritium release behavior from lithium titanate pebbles at low irradiation temperature // Proceeding of the 20^{th} Symposium on Fusion technology. France, 1998. P. 1289–1292.

35. Tanufuji T., Yamak I. D., Jitsukawa S. Tritium release from neutron-irradiated Li_2O sintered pellets: isothermal annealing of tritium traps // J. Nucl. Mater. 2004. P. 1266–1269.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

Э. П. Магомедбеков, И. Л. Растунова, М. Б. Розенкевич

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
Москва, 125047, Миусская пл., 9,
e-mail: rozenkev@rctu.ru

В статье изложен основной материал, положенный в основу лекции, прочитанной для молодых ученых, принимавших участие в работе школы-конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» в г. Звенигороде в 2011 году. Приводится обзор используемых в настоящее время в мире и России методов и технологий на их основе разделения изотопов водорода для бинарных (протий-дейтерий, протий-тритий, дейтерий-тритий) и тройных (протий-дейтерий-тритий) изотопных смесей. Рассматриваются задачи как получения практически моноизотопных продуктов, так и имеющие экологическую направленность защиты окружающей среды от выбросов радиоактивного изотопа водорода – трития. Поскольку обзор касается только самых общих вопросов рассматриваемых технологий, многочисленные литературные источники, относящиеся к ним, в статье не указываются.

1. Введение

Практические задачи разделения изотопов водорода появились примерно 70 лет назад. Первоначально их появление была связано с рождением атомной эры и возникшей в связи с этим потребностью в тяжелой воде (D_2O). В этот период был разработан целый ряд технологий, некоторые из которых были реализованы в промышленных масштабах. Следует отметить, что среди всех технологий разделения изотопов легких элементов производство тяжелой воды является самым крупномасштабным. На пике потребности в ней объем годового мирового производства достигал нескольких тысяч тонн. Для сравнения отметим, что объем производства изотопов других легких элементов (бора, углерода, кислорода, азота) не превышает сотен кг/год. Необходимость в производстве большого количества тяжелой воды связана, в первую очередь, с широким использованием во многих странах мира энергетических ядерных реакторов типа CANDU, отличительными особенностями которых является то, что в них в качестве топлива используется уран природного изотопного состава, а тяжелая вода выполняет роль замедлителя нейтронов и теплоносителя. При этом для первоначальной загрузки реактора с электрической мощностью 750 МВт требуется около 350 т тяжелой воды. Следует отметить, что с практической точки зрения разница в объемах производства тяжелой воды и изотопов других легких элементов связана и с величиной однократного изо-

топного эффекта, достижимого в процессе разделения исходной смеси изотопов на обогащенную и обедненную целевым изотопом фазы. Эта величина, называемая коэффициентом разделения α, для изотопов водорода может достигать 3–5, в то время, как для других изотопов не превышает 1,1. Учитывая, что в процессе со значением $\alpha = 1$ разделения изотопов между фазами не происходит, разделительный эффект удобнее характеризовать величиной $(\alpha - 1)$, и это означает, что однократные эффекты в процессах разделения изотопов водорода в десятки и сотни раз выше.

С 80-х годов прошлого века в странах, использующих ядерные технологии, все более актуальной становилась задача разделения тритийсодержащих изотопных смесей. Радиоактивный изотоп водорода тритий, образующийся при эксплуатации всех ядерных реакторов, с точки зрения обращения с радиоактивными отходами (РАО) имеет свои особенности. В большинстве случаев в состав РАО он входит в химической форме воды или водорода, причем, в зависимости от источника возникновения отходов, его концентрация в них может колебаться на 5–7 порядков величины, а максимальная концентрация за редким исключением не превышает уровня ppm. Из-за близости химических свойств изотопозамещенных форм воды или водорода процесс разделения таких смесей является сложным. Поэтому на практике во всем мире до недавних пор тритийсодержащие отходы предпочитали направлять на долговременное хранение. Однако в последние годы в результате большого объема исследований, как в России, так и за рубежом, появились разработки, позволяющие достаточно эффективно решать ряд практических задач обращения и с тритийсодержащими отходами.

Таким образом, в настоящей работе будут рассмотрены основные технологии, использующиеся в настоящее время в мире для решения следующих задач:

1. производство тяжелой воды,
2. детритизация и депротизация тяжеловодных и тритийсодержащих водных отходов,
3. детритизация вентиляционных и технологических газовых потоков на предприятиях ядерной отрасли,
4. разделение бинарных и тройных газовых смесей изотопов водорода,
5. перевод газовых изотопных смесей водорода в жидкую фазу.

2. Технологии, используемые для разделения изотопов водорода при получении тяжелой воды

В табл. 1 приведены основные технологии, использующиеся в разное время для решения тех или иных задач разделения изотопов. Сокращения, содержащиеся в таблице: ХИО – химический изотопный обмен, ДТ – двухтемпературный процесс, ОТ – однотемпературный процесс. Пояснения, необходимые для понимания существа каждого процесса, будет приведены ниже.

Таблица 1

Используемые технологии разделения изотопов водорода

Метод	Рабочая температура, K	α_{HD}	α_{HT}	Используется для:
Электролиз воды	313–333	1,5–10	2–15	Производство D_2O
ДТ-ХИО Система H_2S-H_2O	303/403	2,34/1,82	3,34/2,36	Производство D_2O
ДТ-ХИО Система NH_3-H_2*	248/338	5,16/2,87	–	Производство D_2O
ДТ-ХИО Система $CH_3NH_2-H_2$*	248/333	6,12/3,12	–	Производство D_2O
Ректификация H_2*	23	1,47	1,90	Производство D_2O Детритизация потоков
Ректификация NH_3	253	1,036	–	Производство D_2O
Ректификация H_2O	333	1,047	1,055	Производство D_2O
ОТ-ХИО Система H_2O-H_2*	328	3,22	5,40	Переработка отходов Детритизация воды

* – системы, требующие использования катализаторов активации водорода.

Электролиз воды исторически был первым методом получения тяжелой воды. В его основе лежит изотопный эффект разделения, имеющий место при разложении воды на водород и кислород под действием электрического тока:

$$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2\,O_2.$$

Однократный эффект разделения повторяется в последовательно соединенных электролизерах, в каждый следующий из которых подается электролит с увеличенной концентрацией дейтерия из предыдущего, в то время, как образующийся обедненный по дейтерию водород после превращения его в воду подается в один из предыдущих электролизеров (рис. 1).

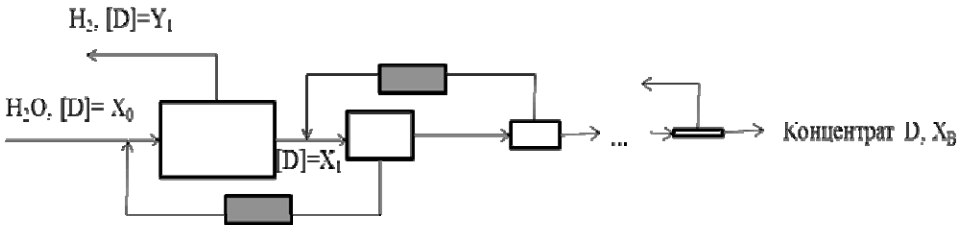


Рис. 1. Принципиальная схема электролитического каскада получения тяжелой воды. X_i – концентрации дейтерия, ат. доли

Закономерности работы каждого электролизера и каскада в целом характеризуются следующими уравнениями:

$\alpha_i = X_i(1-Y_i)/\left[Y_i(1-X_i)\right]$ – коэффициент разделения при электролизе воды;

$K_i = X_i\left(1-X_{i\text{-}1}\right)\Big/\left[X_{i-1}\left(1-X_i\right)\right]$, $K_\Sigma = K_i^n$ – степень разделения изотопов в электролизере и каскаде в целом;

$\Gamma_i = L_1X_1/L_0X_0$, $\Gamma_\Sigma = L_BX_B/L_0X_0 = \Gamma_i^n$ – степень извлечения дейтерия в отдельном электролизере и каскаде в целом.

В качестве примера приведем расчет расхода электроэнергии для получения 1 кг тяжелой воды этим методом при следующих условиях: X_0 = 0,015 ат.% (концентрация дейтерия в природной воде), X_B = 99,75 ат.%, α_i = 5, $K_i = \alpha_i^{0,5} =$ = 2,24, $K_\Sigma = 2,66\cdot10^6$. Для этого необходимо повторить процесс электролиза 18,3 раза при величинах Γ_i = 0,692, Γ_Σ = 0,0012. Следовательно, для получения 1 кг/ч D_2O нужно разложить 5540 т/ч воды. Учитывая, что для электролиза 1 кг воды тратится 5–6 кВт-ч электроэнергии, требуемая электрическая мощность составляет 28–30 МВт.

Как видно из приведенных цифр, электролитический метод получения тяжелой воды является чрезвычайно энергозатратным. Поэтому он использовался только на начальном этапе производства D_2O, когда в период разработки ядерного оружия потребность в ней была очень острой, техника электролиза воды для производства водорода была уже развита, а других технологий разделения изотопов водорода пока не существовало. Отметим, однако, что и в настоящее время процесс электролиза используется в целях разделения изотопов водорода, но уже как вспомогательный в составе других технологий.

Другим методом, который был применен для концентрирования дейтерия, был хорошо известный процесс ректификации. Принцип этого метода разделения иллюстрирует рис. 2.

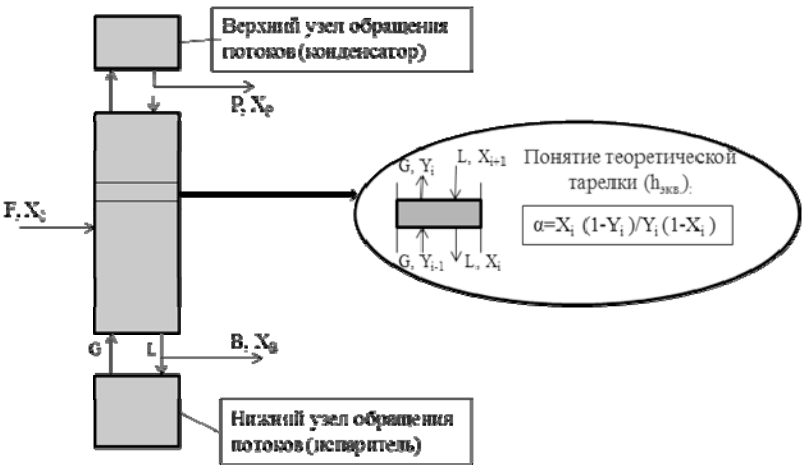


Рис. 2. Принципиальная схема процесса ректификации и понятие теоретической тарелки

Как видно из табл. 1, в качестве рабочих веществ при этом используются водород, вода и аммиак. Процесс разделения основан на протекании изо-

топного обмена между различными фазами рабочего вещества, например, в случае воды:

$$H_2O_{ж} + HDO_{пар} \leftrightarrow HDO_{ж} + H_2O_{пар}.$$

Для всех трех рабочих веществ тяжелый изотоп водорода концентрируется в жидкой фазе, а равновесная разница в концентрациях характеризуется значением коэффициента разделения α. Из рис. 2 следует, что чем больше величина α, тем меньшее количество теоретических ступеней разделения *n*, и, как следствие высоты колонны, требуется для получения продукта В с заданной концентрацией X_B: $H_{кол.} = nh_{экв.}$ (для справки, в колоннах с насыпной насадкой величина $h_{экв.}$ лежит в пределах 2–20 см). Для повышения степени извлечения тяжелого изотопа из исходного сырья обычно колонна ректификации состоит их двух частей: концентрирующей (ниже точки ввода питания *F*) и исчерпывающей (выше точки ввода питания). Закономерности работы колонны характеризуются очевидными уравнениями:

$F = P + B$ и $FX_0 = BX_B + PX_P$ – уравнения материального баланса;

$K_{конц.} = X_B(1 - X_0)/\left[X_0(1 - X_B)\right]$ – степень разделения в концентрирующей части колонны;

$K_{исч.} = X_0(1 - X_P)/\left[X_P(1 - X_0)\right]$ – степень разделения в исчерпывающей части колонны.

При этом минимально необходимое количество ступеней можно рассчитать по уравнению Фенске: $K_{i,\lim} = \alpha^n$, справедливое при условии F, P, $B = 0$ (безотборный режим). Как видно из табл. 1, наибольшее значение α наблюдается при ректификации водорода. Однако этот процесс требует для своего осуществления низких температур (температура кипения жидкого водорода при атмосферном давлении – около 23 К) и использования катализатора для осуществления реакции $H_2 + D_2 \leftrightarrow 2HD$ (реакция гомомолекулярного изотопного обмена).

Кроме того, исходный водород требует очень глубокой степени очистки от примесей, особенно, примесей кислорода, наличие которого делает процесс чрезвычайно взрывоопасным. Тем не менее, несмотря на такие жесткие технологические требования, метод разделения изотопов водорода низкотемпературной ректификацией водорода достаточно широко используется и в настоящее время. Заметим, что первая в мире промышленная установка, основанная на этом процессе, была пущена уже в 1957 году в СССР.

Крупная установка получения тяжелой воды методом ректификации аммиака была построена во второй половине 20-го века в СССР. Расход энергии на получение тяжелой воды при этом составлял около 5 МВт/кг D_2O, т. е. примерно в 6 раз меньше, чем в электролитическом методе. Однако в связи с последующим появлением более эффективных методов разделения, технология, основанная на ректификации аммиака, в дальнейшем не использовалась.

Что касается ректификации воды, то вследствие своей простоты эта технология широко используется и в настоящее время как для получения тяжелой

воды, так и для решения различных задач детритизации водных потоков. Ограничения на ее применение связано с большой теплотой испарения воды и, следовательно, больших энергетических затратах в нижнем узле обращения потоков (см. рис. 2). Поэтому применительно к производству тяжелой воды этот метод используется на стадии ее конечного концентрирования (начиная с 10 – 15 ат.%).

В основе метода химического изотопного обмена лежит различие в энергии нулевых колебательных уровней изотопнозамещенных молекул одного и того же вещества:

$$E_{\text{кол.},0} = hc\,\omega_e/2 \quad \text{и} \quad \omega_e = 1/2\pi\left(K/\mu\right)^{0,5},$$

где h – постоянная Планка; c – скорость света; ω_e – собственная частота колебания молекулы; K – ее силовая постоянная; μ – приведенная масса (для двухатомной молекулы $\mu = (m_1 m_2)/(m_1 + m_2)$, m_1 и m_2 – массы атомов в составе молекулы). Для изотопнозамещенных молекул, содержащих водород, разница в величинах μ велика (например, для молекул H_2 и HD $\mu_{HD}/\mu_{H_2} = 1{,}33$). В химической реакции, например,

$$H_2O + HD \leftrightarrow HDO + H_2$$

равновесие устанавливается при достижении минимума суммы энергий всех реагирующих веществ. При этом для написанной реакции константа равновесия, равная коэффициенту разделения, при температуре 328 К $\alpha = 3{,}22$. Такая большая величина коэффициентов разделения в реакциях с участием различных водородсодержащих веществ стала причиной того, что процессы ХИО стали основными в современных технологиях получения тяжелой воды.

Для реализации процесса ХИО используются две основные технологические схемы (рис. 3). Первая из них – так называемый однотемпературный процесс (рис. 3,а). Как видно из рисунка, принципиальная схема процесса ничем не отличается от схемы, приведенной на рис. 2. Однако, принципы работы узлов обращения потоков в последней схеме совершенно иные. Задача нижнего узла – количественный перевод всего потока жидкости, выходящего из колонны, в поток газообразного рабочего вещества химобменной системы (воды в водород для реакции выше). В верхнем узле этот процесс необходимо провести в обратном направлении (водород в воду).

В схеме двухтемпературного процесса узлы обращения потоков отсутствуют (рис. 3,б). Разделительная установка состоит из двух колонн, работающих при разных температурах – низкой $T_{\text{хол.}}$ и высокой $T_{\text{гор.}}$. Значение коэффициента разделения зависит от температуры, причем $\alpha_{T_{\text{хол.}}} > \alpha_{T_{\text{гор.}}}$. Поэтому направления переноса тяжелого изотопа в колоннах различны: в холодной колонне – из газа в жидкость, в горячей колонне – из жидкости в газ, причем концентрация тяжелого изотопа X_P меньше, чем X_0. Таким образом, горячая колонна выполняет роль, аналогичную нижнему узлу обращения потоков в схеме на рис. 3,а.

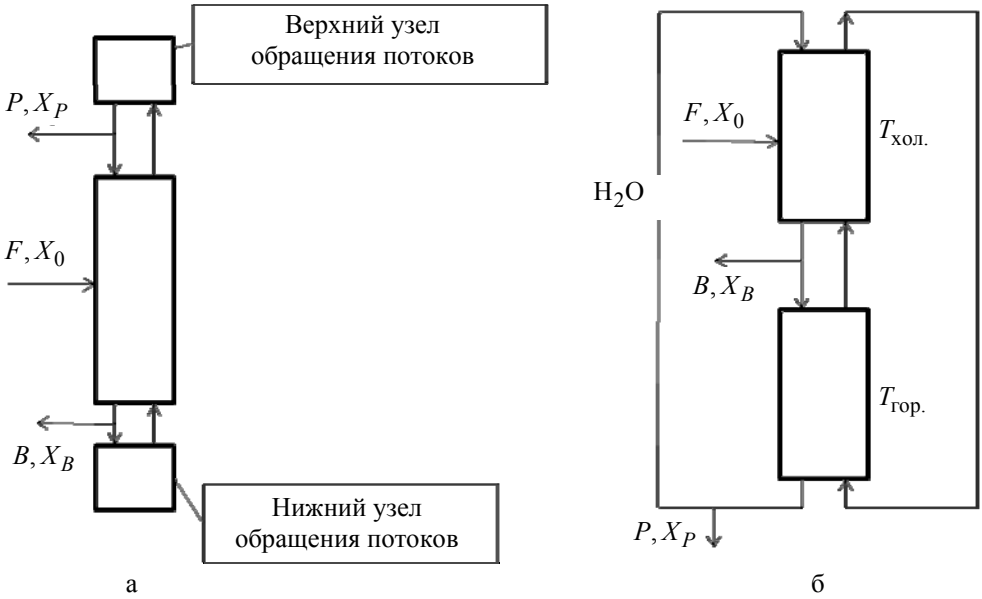


Рис. 3. Схема одно- (а) и двухтемпературного (б) процесса ХИО

Из сравнения схем ясно, что двухтемпературный процесс имеет преимущества по сравнению с однотемпературным, т. к. не требует затрат энергии на обращение потоков. Однако, он не свободен и от недостатков. Максимальная степень извлечения тяжелого изотопа из сырья для однотемпературного процесса выражается следующим уравнением:

$$\Gamma_{1,\max} = (\alpha - 1)/\alpha ,$$

а для двухтемпературного – уравнением

$$\Gamma_{2,\max} = 1 - \alpha_{T_{гор.}} / \alpha_{T_{хол.}} .$$

Например, величины $\Gamma_{1,\max}$ и $\Gamma_{2,\max}$ для системы «аммиак-водород» с использованием коэффициентов разделения, приведенные в табл. 1, составляют 0,81 и 0,51 соответственно. Это означает, что при одинаковой производительности количество исходного сырья, которое нужно переработать в двухтемпературном процессе, как минимум в 1,6 раза больше. Не вдаваясь в подробности теории двухтемпературного процесса, добавим, что различие в степени извлечения не является единственной причиной, приводящей к необходимости увеличения размера двухтемпературной разделительной установки, и в конечном итоге ее размеры при решении одинаковых задач превышают размеры однотемпературной как минимум на порядок.

Тем не менее, примерно 90 % мирового производства тяжелой воды было осуществлено по технологии двухтемпературного ХИО в системе «вода-сероводород». Причиной этого является большой выигрыш в энергетических затратах, а также сложность осуществления процесса обращения потоков

в этой системе, т. к. превращение воды в сероводород и обратно связано с дополнительным использованием химических реактивов.

Для системы «вода-водород» узлы обращения потоков значительно проще (электролиз для нижнего узла и сжигание или каталитическое окисление водорода в верхнем). Однако недостатком этой системы является необходимость использования катализатора активации водорода, способного эффективно работать в системе с жидкой водой. Такой катализатор, обладающий свойством гидрофобности, впервые был разработан только в семидесятых годах 20-века в Канаде (вслед за этим в России, Японии, Бельгии, Румынии и ряде других стран), когда острая потребность в производстве тяжелой воды уже была решена за счет строительства крупных производств, работающих по технологии двухтемпературного ХИО в системе «вода-сероводород». Поэтому эта система начала находить свое промышленное применение для решения различных задач разделения тритийсодержащих изотопных смесей.

Что касается процесса ХИО в системах «аммиак-водород» и «метиламин-водород», то наряду с их достоинством, связанным с большими значениями коэффициента разделения, обе они требуют использования катализатора, в качестве которого предложено применять амид или метиламид калия. В присутствии таких катализаторов процесс становится чрезвычайно взрывоопасным. Поэтому их использование на сегодняшний день ограничено созданием лишь небольших опытных установок, большинство из которых после непродолжительной эксплуатации были закрыты.

3. Использование методов разделения изотопов водорода для решения других задач

3.1. Детритизация тяжеловодных и легководных тритийсодержащих отходов, кондиционирование тяжелой воды

Выше уже отмечалось, что длительная эксплуатация ядерных объектов привела к появлению большого количества различных тритийсодержащих водных отходов. Их наличие в технологических циклах, во-первых, увеличивает дозовую нагрузку на обслуживающий персонал, а, во-вторых, приводит к значительным затратам, связанным с долговременным хранением больших объемов отходов. Поэтому в последние годы все более широкое применение для снижения концентрации трития и уменьшения количества отходов начал находить процесс ХИО в системе «вода-водород» в однотемпературном варианте. На рис. 4 приведены принципиальные схемы установок, целью использования которых является либо снижение концентрации трития в тяжелой воде (рис. 4,а), либо уменьшение количества тритийсодержащих отходов за счет получения тритиевых концентратов.

Отличие этих схем заключается в том, что в первом случае целевой продукт – тяжелая вода с пониженным содержанием трития – отбирается из верхнего узла обращения потоков, а во втором – концентрат трития в легкой воде – из нижнего узла обращения потоков. В обоих случаях в качестве нижнего узла обращения потоков используется электролизер.

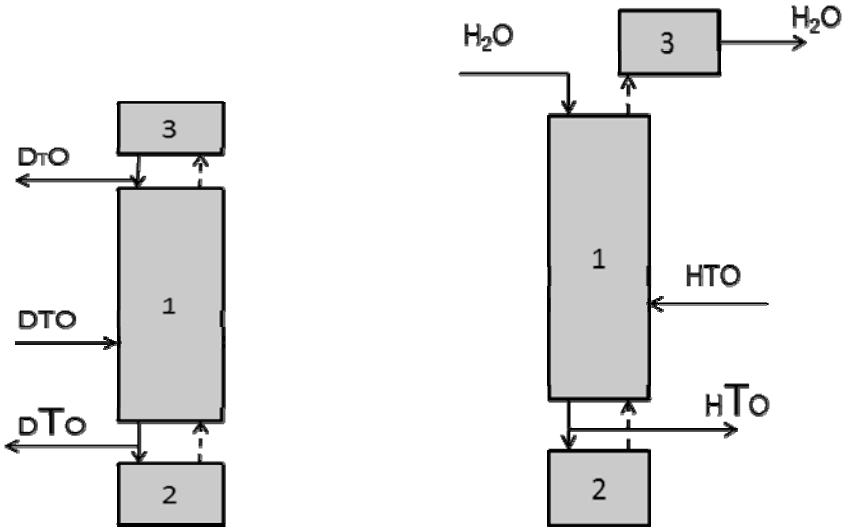


Рис. 4. Схемы установок детритизации тяжелой воды (а) и получения легководных тритиевых концентратов (б): 1 – колонна ХИО; 2 – электролизер; 3 – узел окисления водорода

Процесс по схеме 4,а в настоящее время реализован в Канаде, Корее, России. Особенно большое внимание ему уделяется в Канаде, т. к. предполагается использовать его как штатный для детритизации тяжеловодного теплоносителя реакторов CANDU. Использование процесса по схеме 4,б планируется в Канаде, Великобритании и Франции для переработки отходов тритрованной воды, возникающих при эксплуатации бассейна выдержки ТВЭЛ ядерного реактора (Канада) или опытных термоядерных реакторов – существующего реактора JET (Великобритания) и проектируемого ITER (Франция).

В России в течение уже 15 лет в ПИЯФ им. Б. Константинова (г. Гатчина) работает установка кондиционирования тяжеловодных отходов, работающая по схемам 4,а и 4,б. Для получения тяжелой воды с концентрацией 99,8–99,9 ат.% используются отходы, содержащие не ниже 40 ат.% дейтерия. Первоначально из сырья извлекается протий (схема 4,б), а затем – тритий (схема 4,а).

Следует отметить, что при разделении трехкомпонентной изотопной смеси (протий-дейтерий-тритий) необходимо принимать во внимание концентрационную зависимость коэффициентов разделения, особенно резкую для процесса детритизации (табл. 2).

Как видно из таблицы, если в области малых концентраций дейтерия коэффициент разделения для смеси протий-тритий значительно больше, чем для смеси протий-дейтерий, то в области высоких концентраций дейтерия картина обратная. Отсюда следует, что с термодинамической точки зрения процесс ХИО в системе «вода-водород» особенно выгоден в случае детритизации легкой воды.

Таблица 2

Зависимость коэффициентов разделения в трехкомпонентных изотопных смесях от концентрации дейтерия. $T = 328$ К

D, ат.%	0	10	50	99,9
α_{HD}	3,22	3,07	2,84	2,78
α_{T}	5,40	5,01	3,40	1,57

Ранее уже отмечалось, что процесс ХИО в этой системе является каталитическим и использует гетерогенный гидрофобный катализатор. По существу процесс изотопного обмена между жидкой водой и водородом проходит в две стадии (X – D или T):

$H_2O_{пар} + HX_{газ} \leftrightarrow HXO_{пар} + H_{2,газ}$ – каталитический изотопный обмен (КИО),

$HXO_{пар} + H_2O_{ж} \leftrightarrow H_2O_{пар} + HTO_{ж}$ – фазовый изотопный обмен (ФИО).

Для реализации такого двухстадийного процесса колонны изотопного обмена заполняются смесью гидрофобного катализатора и металлической гидрофильной насадки, имеющей развитую поверхность контакта между жидкой водой и ее паром. При этом наличие гидрофобных элементов в колонне приводит к нарушению гидродинамического режима при противоточном движении парогазовой смеси и жидкой воды, что приводит к уменьшению пропускной способности колонны (площадь сечения колонны должна быть увеличена как минимум вдвое по сравнению с заполнением колонны только гидрофильной насадкой).

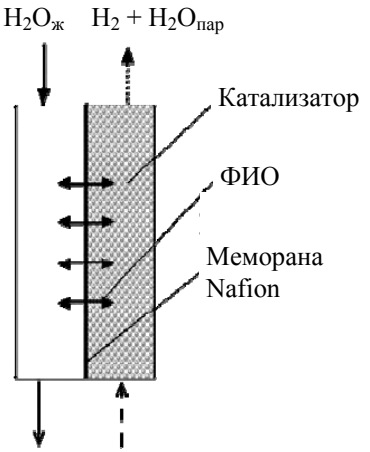


Рис. 5. Принципиальная схема контактного устройства мембранного типа

В связи с этим в России проводится разработка контактных устройств принципиально другого типа, в которых парогазовый и жидкий поток физически разделены (рис. 5). В этом контактном устройстве процесс ФИО проходит через проницаемую для паров воды, но непроницаемую для водорода мембрану, а реакция КИО протекает на катализаторе, который в таком устройстве может быть и гидрофильным.

Разделительные установки, использующие такие контактные устройства, пока не выходят за рамки укрупненных лабораторных.

3.2. Детритизация вентиляционных и технологических газовых потоков

На сегодняшний день на крупных объектах, имеющих дело с большим количеством трития, реализуется комплексная схема детритизации газовых потоков, приведенная на рис. 6.

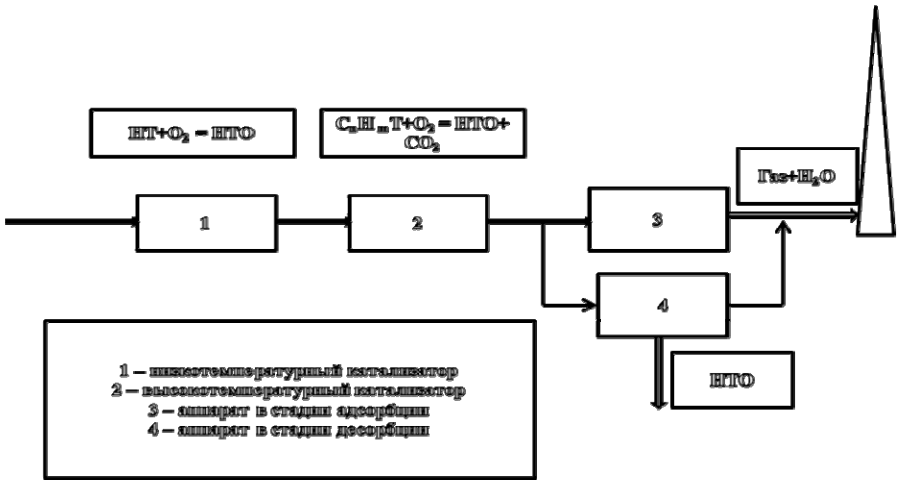


Рис. 6. Комплексная схема детритизации газов

Эта схема предусматривает первоначальное каталитическое окисление тритированных водорода и органических соединений до воды (реакторы 1 и 2) с последующим удалением паров тритированной воды методом адсорбции на молекулярных ситах (адсорберы 3 и 4). Очищенный таким образом газ либо возвращается в технологический цикл, либо сбрасывается в атмосферу.

Однако процесс детритизации газов адсорбционным методом имеет ряд недостатков, связанных, прежде всего, со значительными затратами энергии на стадию десорбции воды из адсорбента. В России, начиная с 2000 года, разрабатывается альтернативная технология удаления тритированных паров из газов. Эта технология основана на процессе фазового изотопного обмена воды (рис. 7).

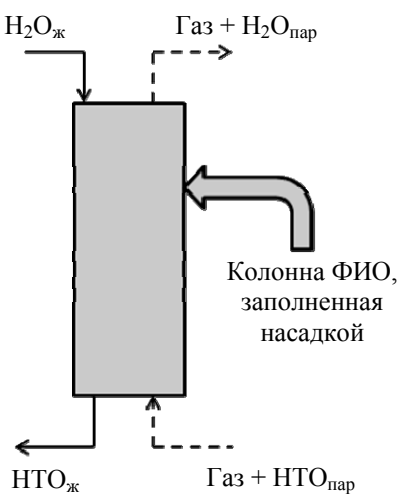


Рис. 7. Схема процесса удаления паров тритированной воды из газов методом ФИО

Достоинство этого метода заключается, в частности, в том, что процесс ФИО сопровождается изотопным эффектом, при котором равновесная концентрация трития в воде выше, чем в паре (при $T = 298$ К $\alpha = 1{,}09$). Это означает, что принципиально при его использовании количество образующихся вторичных радиоактивных отходов может быть даже меньше, чем количество тритированных паров воды в очищаемом газе:

$$G_{\text{НТО,пар}} = G_{\text{газ}}\left[P_{\text{H}_2\text{O}}\Big/\left(P_{\text{атм}} - P_{\text{H}_2\text{O}}\right)\right],$$

$$L_{\text{НТО,min ФИО}} = G_{\text{НТО,пар}}/\alpha_t \le \left(L_{\text{НТО,min}}\right)_{\text{адсорб.}}.$$

Проведенные исследования показали, что процесс ФИО эффективно проходит при температуре, не выше комнатной, следовательно он практически не требует энергетических затрат, а степень очистки газа может быть получена любой за счет изменения высоты колонны. На рис. 8 приведена расчетная зависимость степени очистки газа $\left(\text{DF} = [\text{T}]_{\text{исх.}}/[\text{T}]_{\text{кон.}}\right)$ от отношения потоков пара в газе и потока жидкой воды на орошение колонны $\lambda = G_{\text{НТО,пар.}}/L_{\text{H}_2\text{O}}$, построенная на основе экспериментальных данных по эффективности масообмена в колонне ФИО. Расчетное уравнение приведено ниже:

$$\text{DF} = \left[\lambda/(\alpha - \lambda)\right]\left[(\alpha/\lambda)^n - 1\right].$$

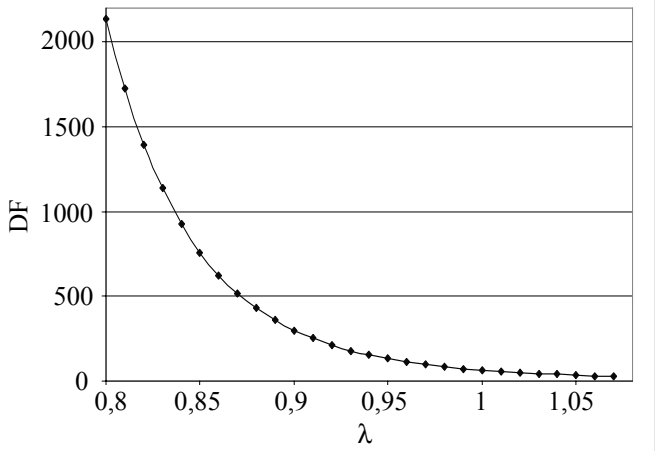


Рис. 8. Зависимость степени очистки газа от отношения потоков пара и воды. $T_{\text{кол.}}$ =20 °С, $H_{\text{кол.}}$ = 2

В табл. 3 проведено сравнение метода ФИО с адсорбционной очисткой газов.

Таблица 3

Сравнение методов удаления паров тритированной воды из газов

	Адсорбция	ФИО
Рабочий режим	Периодический	Непрерывный
Технологическая схема	Сложная	простая
Затраты энергии	Большие (десорбция воды проводится при температуре около 350 °С)	Незначительные (рабочая температура – комнатная)
Количество вторичных РАО	$= G_{\text{НТО,газ}}$	$< G_{\text{НТО,газ}}$

Учитывая несомненные преимущества метода ФИО по сравнению с адсорбционным, в настоящее время этот процесс принят для проектирования системы очистки вентиляционных газов реактора ITER.

3.3. Разделение двойных и тройных газовых смесей изотопов водорода

Для решения разнообразных задач разделения газовых изотопных смесей водорода для случаев переработки больших потоков чаще всего используется уже рассмотренный выше метод криогенной ректификации водорода. В настоящее время совершенствование этой технологии ведется по пути решения ряда инженерных задач и разработки компьютерных программ для управления процессом разделения многокомпонентных изотопных смесей и его оптимизации.

При малых перерабатываемых потоках используются также методы хроматографии и термодиффузии. Первый из них основан на различной адсорбционной способности изотопнозамещенных молекул водорода на различных адсорбентах (цеолитах, углях, специально синтезированных сорбентах), второй – на различной скорости диффузии молекул в градиентном температурном поле. Следует также упомянуть реализованный в 80–90 годах в России метод, основанный на противоточном процессе разделения в системе «гидрид металла (например, палладия) – водород». Его оригинальность заключается в том, что в разделительной установке реализован псевдо противоток фаз: твердая фаза остается неподвижной, а зоны сорбции-десорбции водорода перемещаются относительно нее.

3.4. Перевод газовых изотопных смесей водорода в жидкую фазу

Задачи перевода газообразного водорода в воду возникают при необходимости утилизации газообразных дейтерийсодержащих отходов с целью сокращения их объема или последующего разделения методом, в котором сырьем является вода. Для осуществления этого процесса в России разработан каталитический конвертор, использующий отечественный гидрофобный катализатор. Схема конвертора приведена на рис. 9.

В реактор 1 загружена смесь катализатора и гидрофильной насадки. Насосом 2 из емкости в реактор подается вода. Газовая изотопная смесь подается в реактор в его средней части, а сверху в реактор вводится окислитель (кислород или воздух). На катализаторе осуществляется реакция окисления водорода, причем все тепло этой реакции снимается циркулирующей через реактор водой. Температура в реакторе поддерживается за счет передачи тепла реакции, охлаждающей воду в теплообменнике 3. Вода, образовавшаяся при окислении водорода, накапливается в емкости.

Созданный в РХТУ реактор с производительностью по водороду 3,5 $м^3$/ч прошел опытно-промышленные испытания и продемонстрировал надежность своей работы. Помимо задачи перевода газовых изотопных смесей водорода в воду, реактор рекомендуется для использования в качестве верхнего узла обращения потоков в установках, работающих по технологии ХИО в системе вода-водород (рис. 4,а и б), а также как высокоэффективного источ-

ника низкопотенциального тепла (температура воды в реакторе может изменяться в диапазоне 50–90 °C).

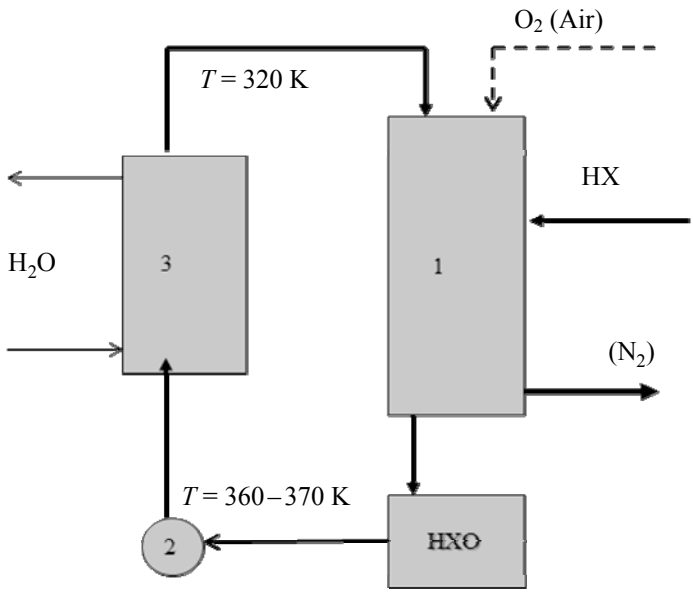


Рис. 9. Схема низкотемпературного каталитического конвертора водорода в воду

4. Заключение

Таким образом, спектр проблем, связанных с разделением изотопов водорода, связан не только с современным этапом развития ядерной энергетики, но и с перспективами освоения управляемого термоядерного синтеза. При этом задача как получения дейтерия, так и извлечения и концентрирования трития может быть решена только с использованием технологий, основанных на физико-химических методах разделения. В настоящее время в мире продолжаются работы, направленные на создание новых и совершенствование существующих технологий разделения, и Россия сегодня располагает современными технологиями, позволяющими проводить работы по разделению изотопов водорода для решения широкого круга практических задач.

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТРИТИЯ

А. Б. Сазонов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, absazonov@mail.ru

В лекции приведен аналитический обзор публикаций разных лет, посвященных химической активности трития, индуцированной его собственным излучением. Особое внимание уделяется реакциям, приводящим к образованию органически связанного трития в техногенных средах. Предлагаются методы исследования тритий содержащих систем без использования высокоактивных открытых источников излучения.

Введение

Развитие ядерной, а в будущем и термоядерной энергетики связано с необходимостью решения проблемы глобального загрязнения биосферы радионуклидами, образующимися в реакторе при делении или получаемыми путем активации мишеней в потоке нейтронов. Одним из таких радионуклидов является тритий, принадлежащий к группе генетически значимых радионуклидов. Повышенная опасность трития обусловлена тем, что он, являясь изотопом водорода, способен обмениваться с водородом воды и других соединений, входящих в состав живого организма; в частности, он может быть усвоен молекулами ДНК [1].

Тритий, поступающий в организм человека, существует в виде двух химических форм: свободной тритийсодержащей воды (НТО) и органически связанного трития (ОСТ) [2]. При одинаковом количестве трития ОСТ представляет более серьезную угрозу для организма человека, чем НТО, по двум основным причинам. Во-первых, ОСТ с большей вероятностью войдет в состав ДНК, чем лабильный тритий, поступающий в организм с молекулами воды. Поскольку β-частицы трития имеют малый пробег (~ мкм), разница в повреждениях, нанесенных тритием, который содержится в ядре клетки, и тем, который находится в цитоплазме, будет велика. Вторая причина – в разной скорости выведения. Эффективный период полувыведения трития из свободной воды организма составляет около 10 суток. ОСТ выделяется с двумя периодами полувыведения: 30 и 450 суток. Очевидно, что в последнем случае доза облучения будет в десятки раз выше.

Как известно, к образованию ОСТ из НТО, попадающей в окружающую среду с выбросами предприятий, приводит к ее усвоению растениями и микроорганизмами [3]. Однако органические соединения, в которых атом трития связан с атомом углерода, способны образовываться уже на стадии операций с тритием и его соединениями, особенно в тех звеньях технологических цепо-

чек, где концентрация трития высока. Далее эти соединения способны вместе с воздухом и водой поступать в организм (через кожу, легкие, желудочно-кишечный тракт), создавая повышенный риск для работающего персонала и населения, проживающего вблизи объектов, где ведутся работы с тритием.

Загрязнение органических соединений тритием в техногенных средах происходит, главным образом, в результате их контакта с тритий содержащими смесями изотопов водорода (T_2, HT и DT) или с тритий содержащей водой. При этом имеют место быстрый изотопный обмен с образованием, как правило, лабильного трития, медленный (каталитический) изотопный обмен с образованием непосредственно ОСТ, радиационно-индуцированный изотопный обмен, а также радиолиз основных соединений, приводящий к образованию побочных продуктов (примесей в основном веществе), в которых водород замещается на тритий путем изотопного обмена. Наконец, тритий способен встраиваться в молекулы продукта в ходе реакций его образования. Высокая удельная активность трития в сочетании с малым пробегом β-частиц приводит к тому, что по мощности дозы, поглощенной в среде, содержащей радионуклид, он стоит наравне с ^{239}Pu. В связи с этим радиолитическая составляющая во всех процессах с участием трития не является пренебрежимо малой. Следует также учитывать, что в реальных системах с газообразным тритием в том или ином количестве присутствует воздух, являющийся источником кислорода, азота, а также углерода в форме CO_2. Следовательно, органические тритийсодержащие молекулы способны образоваться уже на стадии контакта T_2 с воздухом. Другие пути образования тритийсодержащих продуктов – контакт органических жидкостей с тритием и тритиевой водой.

Для решения проблемы техногенного ОСТ необходимо иметь по возможности наиболее полную картину эволюции химических форм трития как радиоизотопа водорода в техногенных средах. При этом следует подчеркнуть, что получение количественных оценок (прогнозов, рисков и т. п.) связано с изучением кинетики реакций образования ОСТ. В связи с этим в круг настоящего обзора литературы попадают реакции трития, индуцированные его излучением, т. е. протекающие вследствие 1) радиолиза компонентов системы с тритием; 2) химической активности тритийсодержащих фрагментов отдачи, образующихся при радиоактивном распаде.

1. Источник энергии. Первичные реакционноспособные частицы

Тритий (Т) – β-радиоактивный изотоп водорода с периодом полураспада 12,3 года, что соответствует скорости распада примерно 5,5 % в год. Распад происходит до стабильного ^{3}He с испусканием антинейтрино и электрона (β-частицы). Максимальная энергия β-частиц E_β равна 18,6 кэВ, средняя – около 5,6 кэВ. Радиоактивный β^--распад сопровождается увеличением электрического заряда ядра, что приводит к соответствующим химическим превращениям. Так, например, если атом трития до распада был связан с электрически нейтральным органическим радикалом R, β^--распад приводит к появле-

нию катионов $R–{}^3He^+$; последние в подавляющем большинстве случаев распадаются на нейтральный атом ^3He и карбокатион R^+. Такой механизм образования реакционноспособных частиц называют *нуклеогенным*.

Различают несколько источников химического возбуждения вследствие β^--распада: 1) увеличение атомного номера элемента; 2) положительный заряд образующегося дочернего иона; 3) энергия отдачи – следствие закона сохранения импульса; 4) возбуждение электронной подсистемы – следствие «мгновенного» изменения заряда ядра; 5) искаженная геометрия дочернего иона. Обычно все эти эффекты приводят не только к разрыву связи между дочерним атомом и остатком молекулы, но и к вторичным молекулярным процессам, например, многократной ионизации, электронному и колебательному возбуждению и т. п. [4].

Непосредственным и наиболее заметным следствием β-распада является изменение атомного номера элемента, определяющее способность или неспособность дочернего атома сохранять старые химические связи и образовывать новые. Если радиоактивный атом первоначально был химически связан с другими атомами, изменения его атомного номера часто уже достаточно для разрыва межатомных связей. В частности, это наблюдается при распаде трития, так как дочерним атомом является атом инертного газа – гелия. Важную роль при разрыве химических связей играет и другой эффект – образование положительного иона нуклеогенного происхождения. Таким образом, атомно-молекулярные процессы в первичных нуклеогенных частицах будут определяться, главным образом, свойствами атома, первоначально связанного с атомом трития. Например, ион $^3He–H^+$, если он образовался в основном электронном состоянии в результате распада трития в молекуле HT, будет вести себя как стабильная, недиссоциирующая частица, поскольку межатомное взаимодействие в данном случае сводится к притяжению (энергия связи $He–H^+$ равна 1,85 эВ). И, наоборот, при образовании иона $(CH_3–{}^3He)^+$ из-за отталкивающего характера взаимодействия между атомами гелия и углерода связь C–He будет существовать лишь в течение времени, сравнимого с периодом соответствующего колебания.

Судьба нуклеогенных частиц, образовавшихся в результате распада, зависит также от степени их колебательного и электронного возбуждения. Для начала рассмотрим распад свободного атома трития. В данном случае существует два источника возбуждения: 1) передача импульса дочернему иону $^3He^+$ при испускании электрона и антинейтрино и 2) «встряхивание» электронной оболочки при мгновенном увеличении заряда ядра. Вклад прочих процессов, приводящих к возбуждению (каскадное испускание характеристического рентгеновского излучения, внутренняя конверсия тормозного излучения, захват β-частицы на электронную оболочку дочернего иона и т. п.), при распаде трития не столь существенен.

Энергетический спектр дочерних ионов $^3He^+$, как и спектр β-частиц, непрерывен. Максимальная энергия отдачи $^3He^+$ определяется следующим выражением:

$$T_{\mathrm{He(max)}} = \frac{E_\beta \left(E_\beta + 2m_e c^2 \right)}{2M_{\mathrm{He}} c^2}, \qquad (1)$$

где m_e – масса электрона, M_{He} – масса ^{3}He. Она составляет примерно 3,6 эВ. Средняя энергия отдачи – около 1 эВ, что ниже большинства значений энергии химической связи (2–6 эВ).

В случае, когда атом трития химически связан с другими атомами в составе молекулы, для разрыва связи оказывается доступна лишь часть энергии отдачи. Оставшаяся часть отдачи тратится на поступательное и вращательное движение дочернего иона как целого. Максимальная доступная для разрыва связи энергия

$$E_{(\max)} = T_{\mathrm{He(max)}} \frac{M_{\mathrm{R}}}{M_{\mathrm{He}} + M_{\mathrm{R}}}, \qquad (2)$$

где M_{R} – масса остатка молекулы. Выражение (2) точно выполняется для двухатомных молекул, однако в первом приближении может использоваться и для многоатомных.

Как следует из выражений (1) и (2), энергии отдачи оказывается недостаточно для разрыва связи в ионе $^3\mathrm{He}-\mathrm{H}^+$, так как $E_{(\max)}$ = 1,8 эВ < 1,85 эВ. Однако для других, более тяжелых молекул $E_{(\max)}$ увеличивается вплоть до 3,6 эВ. В случае тритированного ацетилена (энергия связи $\mathrm{He}-\mathrm{R}^+$ равна 1 эВ) примерно в половине случаев наблюдается диссоциация образующихся нуклеогенных ионов $^3\mathrm{He}-\mathrm{C}\equiv\mathrm{C}-\mathrm{H}^+$. Для молекул еще более сложного строения статистическое рассмотрение приводит к следующему правилу: вероятность локализации энергии на «нужной» химической связи уменьшается с ростом числа атомов и химических связей, вследствие чего вероятность *удержания* дочернего атома увеличивается. Однако для углеводородов, не принадлежащих к ацетиленовому ряду, удержание отсутствует благодаря отталкивающему характеру взаимодействия C–He.

Помимо эффекта отдачи, дополнительное электронное возбуждение или ионизация нуклеогенных частиц может иметь место из-за неадиабатической природы радиоактивного распада. Мгновенное изменение заряда ядра вследствие испускания им β-частицы возмущает электронные оболочки атома («встряхивание» электронов). Образовавшаяся β-частица покидает пределы атома в течение $< 10^{-16}$ с, т. е настолько быстро, что электронная оболочка не успевает адиабатически перестроиться под кулоновское поле нового ядра с большим, нежели ранее, зарядом. Вследствие этого часть энергии распада, которая в гипотетическом случае адиабатического перехода была бы унесена β-частицей, становится энергией электронного возбуждения иона $^3\mathrm{He}^+$.

Рассматривая эффект «встряхивания» с чисто химической точки зрения, можно сказать, что орбитали 1*s* атома T и иона $^3\mathrm{He}^+$ не перекрываются полностью. Следовательно, в результате мгновенного изменения атомного номера электрон имеет ненулевую вероятность оказаться в состоянии ином, нежели

основное состояние 1*s*, то есть образуется возбужденный нуклеогенный ион. Согласно Мигдалу, вероятность образования иона $^3He^+$ в состоянии (*n*, *l*) равна квадрату интеграла перекрывания соответствующих волновых функций:

$$P_{n,l} = \left| \int \Psi^*_{n,l} \Psi_{1s} dv \right|^2; \quad (3)$$

(здесь *n* и *l* – главное и орбитальное квантовые числа, *dv* – элемент объема). Сумма вероятностей переходов во все связанные состояния сходится к некоторому пределу P_Σ. Величина $1 - P_\Sigma$ дает вероятность попадания электрона в энергетический континуум, то есть образования иона $^3He^{2+}$. В случае изолированных атомов трития около 70 % распадов приводят к образованию иона $^3He^+$ в основном состоянии и около 25 % к образованию первого возбужденного состояния (40,5 эВ); 2,5 % распадов дают остальные возбужденные состояния, а еще 2,5 % – ионы $^3He^{2+}$. Вычисления по формуле (3) и эксперимент дают хорошо согласующиеся друг с другом результаты.

Дополнительным источником возбуждения служит образование нуклеогенных ионов, имеющих «неправильную» геометрию, оставляемую в наследство электрически нейтральным предшественником. Для примера рассмотрим распад трития, входившего в состав молекулы метана (тетраэдрическая равновесная геометрия). После распада трития и диссоциации первичного нуклеогенного иона образуется метил-катион CH_3^+ (плоская равновесная геометрия). Несмотря на то, что некоторая доля энергии уносится атомом гелия, релаксация тетраэдрической структуры к плоской приводит к переходу оставшейся энергии деформации (в случае метана это около 0,3 эВ, в случае этилена 0,5 эВ) в энергию колебаний и вращений. Колебательное возбуждение нуклеогенных ионов может сниматься при их столкновениях с химически инертными молекулами; в некоторых случаях, представляющих наибольший интерес, взаимодействие при столкновениях может приводить и к химическим реакциям [5].

Таким образом, нуклеогенные частицы, образующиеся при распаде трития в составе молекул, обладают химической активностью. Если материнская молекула первоначально содержала более одного атома трития (например T_2, CT_4 или T_2O), то атомы трития, остающиеся в составе нуклеогенных частиц, вовлекаются в химические реакции. В случае приведенных выше примеров полностью тритированных метана и воды первичными реакционноспособными частицами будут CH_3^+ и OT^+ соответственно. Отдельно следует рассмотреть распад трития в составе T_2. Как было показано выше, в этом случае образуется недиссоциирующий $^3HeT^+$. Родство атома гелия к протону (тритону) – самое низкое среди всех других атомов и молекул, поэтому его столкновения с молекулами приводят к образованию тритированных ониевых ионов: водорода, метана, воды и т. д. (см. рис. 1).

Вторым источником появления реакционноспособных частиц в тритийсодержащих средах являются испускаемые при распаде β-частицы. Взаимодействие их с веществом приводит к образованию электрон-ионных пар (а также возбужденных молекул) и дает начало процессам, получившим название *радиолитических*. Воздействие ионизирующего излучения на вещест-

во, материал, химическую систему принято называть облучением, а химические эффекты, вызываемые облучением – радиационно-химическими эффектами. Мерой этих эффектов служит *радиационно-химический выход* G – число изменившихся (возникших, распавшихся, перестроившихся) частиц (молекул, ионов, радикалов) на 100 эВ поглощенной энергии.

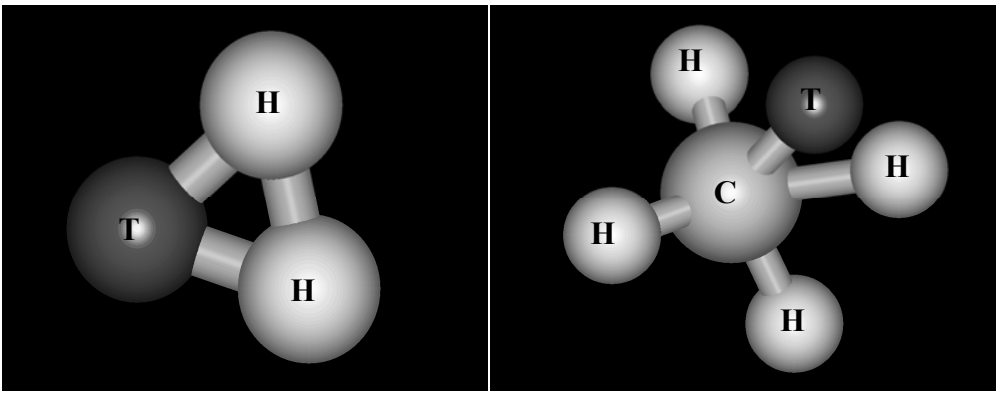


Рис. 1. Структура тритированных ониевых ионов водорода и метана

Радиационно-химический эффект для каждой системы зависит от большого числа факторов – концентрации компонентов системы, температуры, массопереноса и др., которые меняются со временем, поэтому в общем виде выход будет функцией поглощенной дозы D. Различают *начальный* и *текущий* выходы. Под начальным понимают выход, экстраполированный к нулевой дозе. Текущий выход – выход при данной дозе, который определяют дифференцированием выражения, описывающего зависимость $G = f(D)$.

При действии ионизирующего излучения на вещество начальный выход промежуточных продуктов радиолиза (электронов, ионов, возбужденных молекул) чаще всего имеет значение порядка 10. Промежуточные высокореакционноспособные частицы (ионы, электроны, возбужденные молекулы) либо взаимодействуют между собой, либо распадаются, либо реагируют с исходным веществом или находящимися в нем примесями, так что возможны три основные ситуации.

1) Промежуточные продукты в основном взаимодействуют между собой, регенерируя исходное вещество. Тогда наблюдаемый выход превращения исходного вещества будет мал по сравнению с выходом промежуточных продуктов.

2) Промежуточные продукты, взаимодействуя между собой или распадаясь, дают стабильные продукты радиолиза, отличные от исходного вещества. В таком случае выход превращения облучаемого вещества будет порядка выхода промежуточных продуктов. То же самое будет, если промежуточные продукты реагируют с присутствующими в веществе примесями.

3) Промежуточные продукты способны вести цепную реакцию превращения исходного вещества или растворенного соединения. В этих условиях выходы конечных продуктов будут существенно превышать выходы промежуточных продуктов.

Весь ход радиолиза от начального момента воздействия ионизирующего излучения на вещество до окончания процесса образования стабильных про-

дуктов принято делить на три последовательные стадии. Первая стадия – взаимодействие ионизирующего излучения с веществом и образование промежуточных продуктов первого поколения. Ее обычно называют *физической* стадией радиолиза. Вторая стадия – процессы, протекающие за время существования треков заряженных частиц. Эту стадию обычно называют *физико-химической*, или негомогенной. Третья стадия – процессы, протекающие в объеме системы после «размывания» трековых структур в результате диффузии. Ее принято называть *химической*, или гомогенной [6].

При небольшой концентрации трития радиолитические процессы затрагивают, главным образом, молекулы второго реагента (субстрата), приводя к накоплению продуктов радиолиза, не содержащих тритий. Расчет, основанный на использовании данных о радиационно-химическом выходе и оценке дозы, получаемой системой, показывают, что скорость образования тритированных продуктов радиолиза в алканах является пренебрежимо малой при удельной активности менее 0,5 мКи/моль. Данное заключение было подтверждено и экспериментально [7]. Таким образом, при малой концентрации трития действие его на субстрат сводится к реакциям активной нуклеогенной формы, образующейся в результате распада. Вероятность взаимодействия продуктов радиолиза с тритийсодержащими частицами пропорциональна их концентрации и, таким образом, вклад радиолитических процессов в реакции с участием трития пропорционален квадрату его концентрации. В то же время вклад нуклеогенных процессов прямо пропорционален концентрации трития. Как показывают оценки, оба процесса вносят одинаковый вклад в образование тритийсодержащих продуктов реакции при концентрации трития около 100 Ки/моль (рис. 2). При еще более высоких концентрациях трития радиолиз начинает играет основную роль.

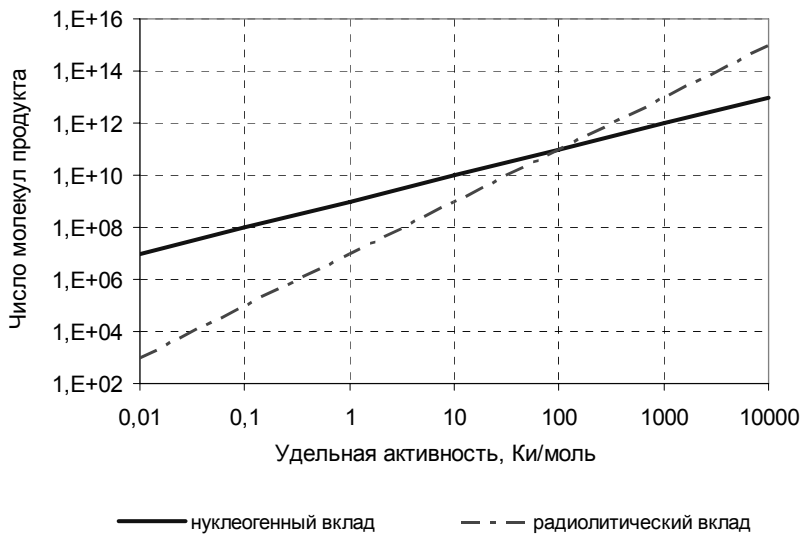


Рис. 2. Соотношение вклада нуклеогенных и радиолитических процессов в реакции $AH_2 + AT_2 \rightarrow AHT$

Ниже будут подробно рассмотрены несколько важных процессов, происходящих в системах с тритием под действием его собственного излучения. Их перечень и основные характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химические превращения, инициированные распадом трития в двухкомпонентных системах

Реагент	Химическая форма трития	
	HT, T_2	**HTO, T_2O**
H_2, D_2	Радиационно-индуцированный изотопный обмен	Радиолиз воды в присутствии водорода
O_2	Радиационное автоокисление	Радиолиз воды в присутствии кислорода
RH	Образование меченых органических соединений, крекинг, полимеризация √	Образование меченых органических соединений, крекинг, полимеризация, радиационное окисление √

√ – набор тритийсодержащих продуктов зависит от концентрации трития.

2. Радиационно-индуцированный обмен в молекулярном водороде

Исследования радиационно-индуцированного изотопного обмена в молекулярном водороде начались еще в середине XX века [8]. Довольно скоро были установлены основные особенности этой реакции: ион-молекулярный механизм, в котором основную роль играют положительно заряженные кластеры с нечетным числом атомов (рис. 3), цепной характер процесса и, как следствие, высокая чувствительность к примесям [9]. Последнее обстоятельство привело к тому, что значения радиационно-химического выхода, константы скорости или длины цепи долгое время оставались определенными весьма неточно. Например, в работе Терао и Бека [10] максимальный выход реакции радиационно-индуцированного H-D обмена при атмосферном давлении составил $1{,}3\cdot10^8$ молекул HD на пару ионов (использовалось мягкое рентгеновское излучение, H_2 и D_2 очищались пропусканием через палладиевый фильтр). Тальрозе с сотр. получили в аналогичных условиях выход $4\cdot10^{10}$ [11].

Известны попытки теоретических расчетов скорости установления равновесия в смеси изотопов водорода, содержащей тритий [12, 13]. Согласно [13], механизм изотопного обмена включает следующие элементарные реакции: ассоциацию (4), вызванную столкновением, диссоциацию (5, 7) и изомеризацию (6) ионных кластеров H_5^+, H_7^+ и т. д.

$$H_{n-1}T^+ + H_2 \xrightarrow{k_{1n}} \left(H_{n+1}T^+\right)^*, \qquad (4)$$

$$\left(H_{n+1}T^+\right)^* + H_2 \xrightarrow{k_{-1n}} H_{n-1}T^+ + 2H_2, \qquad (5)$$

$$\left(\mathrm{H}_{n+1}\mathrm{T}^{+}\right)^{*} \xleftrightarrow{k_{2n}} \left(\mathrm{H}_{n+1}\mathrm{T}^{+}\right)^{*}_{iso}, \qquad (6)$$

$$\left(\mathrm{H}_{n+1}\mathrm{T}^{+}\right)^{*}_{iso} + \mathrm{H}_2 \xrightarrow{k^{iso}_{-1n}} \mathrm{H}^{+}_{n} + \mathrm{H}_2 + \mathrm{HT}\,. \qquad (7)$$

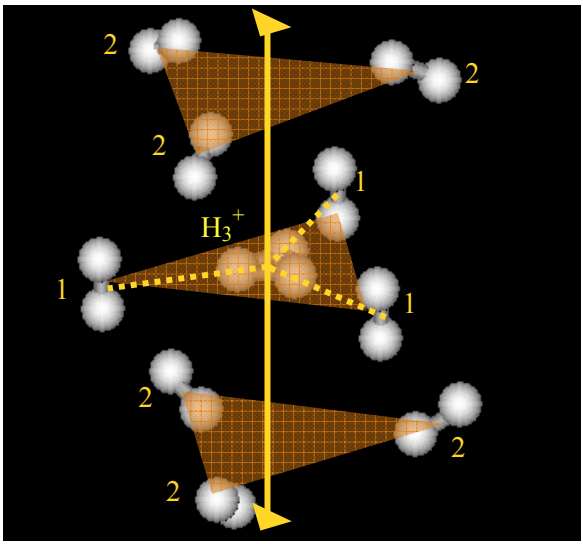


Рис. 3. Структура ионных кластеров водорода. H_3^+ – ядро кластера, 1 (2) – молекулы первой (второй) координационной сферы

Образование ионных кластеров – общее следствие как нуклеогенных, так и радиолитических процессов; в первом случае промежуточной частицей является ион HeH^+, во втором – H_2^+. Взаимодействие того и другого с молекулой водорода приводит к отщеплению нейтрального атома (гелия и водорода соответственно) и образованию H_3^+. Во втором случае образующийся свободный радикал (атом водорода) также является активной частицей и может принимать участие в изотопном обмене, однако свободнорадикальному процессу, по сравнению с ионным, присуща довольно малая скорость.

Экзотермическая реакция (4) – присоединение молекулы водорода к кластеру размера $n = 3, 5, 7$ и т. д. – приводит к образованию кластера размера $n + 2$ в возбужденном состоянии (здесь и далее возбужденные состояния отмечаются «звездочкой»); возбуждение в данном случае носит, главным образом, колебательный характер. Результатом термически нейтральной (если не принимать во внимание очень малую разницу в энергии колебаний) реакции (6) является обмен изотопами между ядром кластера (H_3^+) и молекулой из первой координационной сферы.

С использованием принципа квазистационарных концентраций константа скорости изотопного обмена псевдопервого порядка ($с^{-1}$) может быть выражена следующим образом

$$k^{\mathrm{I}} = x_+ \sum_{n=3,5,7\ldots}^{\infty} x_n \frac{k_{1n} k_{2n} [\mathrm{H_2}]}{k_{1n} [\mathrm{H_2}] + r_n k_{2n}}, \tag{8}$$

где x_n – мольная доля кластеров данного размера при заданных температуре и давлении; x_+ – суммарная концентрация положительно заряженных кластеров, $r_n = (n-1)/2$. Полагая, что рекомбинация ион-электронных пар в газе (идеальном) происходит уже после термализации электронов, можно найти, что

$$x_+ = \frac{(m_e kT)^{3/4}}{\hbar} \sqrt{\frac{\lambda G x_{\mathrm{T}}}{P}}, \tag{9}$$

где λ – постоянная распада трития; G – выход ионных пар в водороде на 1 распад ($G \approx 155$ [14]); x_{T} – атомная доля трития в смеси изотопов водорода, T и P – абсолютная температура и давление соответственно.

Мольные доли x_n положительно заряженных кластеров определяются из условий термодинамического равновесия, сохранения заряда и материального баланса. В работе [13] константы равновесия реакций

$$\mathrm{T}_n^+ + \mathrm{T_2} = \mathrm{T}_{n+2}^+ \tag{10}$$

определялись на основании квантовохимических расчетов, проведенных в рамках метода самосогласованного поля (SCF RHF), а также с поправкой на корреляцию в движении электронов во втором порядке теории возмущений (MP2). На рис. 4 представлен график, иллюстрирующий изменение концентраций различных ионных кластеров с изменением температуры при постоянном давлении 0,5 атм.

Для расчета констант скорости k_1 авторы работы [13] воспользовались известным из теории ион-молекулярных реакций соотношением, следующим из теории Ланжевена,

$$k_{1n} = \frac{e}{\varepsilon_0} \sqrt{\frac{\alpha}{8\mu_{n+2}}}, \tag{11}$$

в котором α – поляризуемость молекулы $\mathrm{H_2}$ ($8{,}9 \cdot 10^{-41}$ Ф·м^2 [14]); μ_{n+2} – приведенная масса взаимодействующих частиц (кластера размера n и двухатомной молекулы); e и ε_0 – заряд электрона и диэлектрическая постоянная соответственно. Что касается константы скорости мономолекулярного превращения k_2, то для нее применима формула, следующая из теории активированного комплекса:

$$k_{2n} = L_{n+2}^{\neq} \frac{kT}{2\pi\hbar} \frac{Q_{n+2}^{\neq}}{Q_{n+2}} \exp\left(\frac{E_{n+2} - E_{n+2}^{\neq}}{kT} \right), \tag{12}$$

в которой $L_n^{\neq}$ – число эквивалентных путей превращения (1 для $\mathrm{H_5^+}$, 2 для $\mathrm{H_7^+}$ и 3 для всех остальных); $Q_n^{\neq}$ – сумма по состояниям активированного комплекса; $E_n^{\neq}$ – его энергия, включая энергию нулевых колебаний $E_n^{0\neq}$.

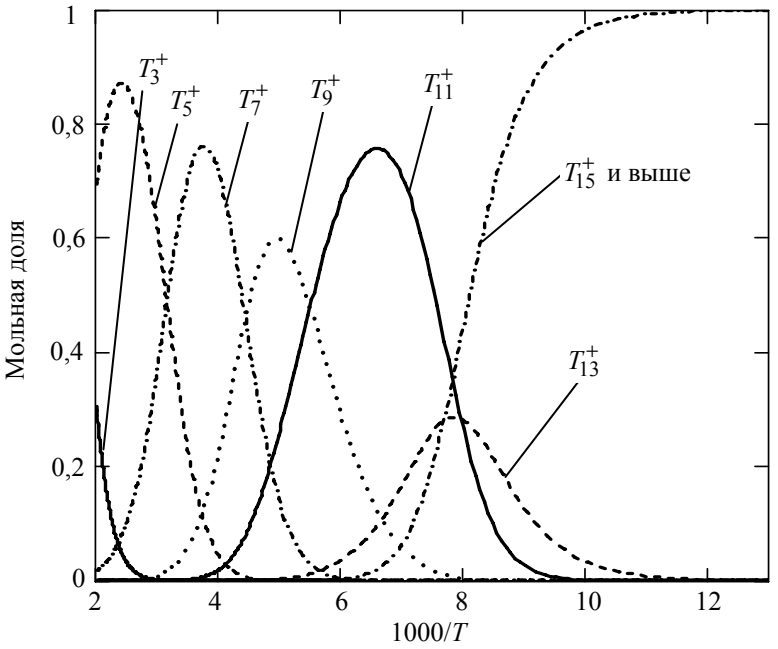


Рис. 4. Зависимость мольной доли ионных кластеров трития от температуры

Квантовохимическими методами SCF RHF и MP2 были также рассчитаны характеристики переходных состояний, определяющих пути изомеризации изотопно-замещенных кластеров. С целью получения нижней оценки скорости изотопного обмена расчеты проводили только для полностью тритированных кластеров T_n^+. На основании результатов расчетов из соотношений (8) и (11–12) были определены зависимости скорости изотопного обмена в рассматриваемой системе от температуры, давления и концентрации трития.

Высота потенциального барьера изомеризации для T_5^+, T_7^+ и T_9^+, рассчитанная двумя методами, оказывается меньше, чем энергия образования кластера. Это означает, что при столкновении иона с молекулой происходит статистическое перемешивание изотопов между ядром T_3^+ и молекулами первой координационной сферы, и реакция идет с константой $k^{\mathrm{I}} = k_{1n}[\mathrm{H}_2]/r_n$, слабо зависящей от температуры. Для более тяжелых кластеров соударения, приводящие к обмену, должны быть термически активированными. Поиск переходных состояний кластеров T_{17}^+ и выше осложняется большим количеством атомов и, следовательно, сложностью и трудоемкостью расчета. Однако при переходе от T_9^+ к T_{15}^+ высота потенциального барьера остается практически постоянной, т. е. молекулы второй (а также третьей и т. д.) координационной сферы не препятствуют изомеризации. В связи с этим можно считать, что реакционная способность всех кластеров выше T_9^+ одинакова.

Метод Хартри-Фока (SCF RHF) предсказывает завышенную по сравнению с экспериментальной энергию активации обмена: в интервале 200–77 К константа скорости уменьшается на 8 порядков. Метод MP2 более адекватно воспроизводит рельеф поверхности потенциальной энергии и дает совпадающий с экспериментальным результат: уменьшение константы скорости на 3,5 порядка. Поскольку, согласно как предлагаемой модели, так и экспериментальным данным, при $T \approx 300$ К уже реализуется ланжевеновский предел скорости, абсолютные значения константы скорости в рассматриваемом интервале температур также совпадают [15].

Таким образом, реакционная способность кластеров в реакции изотопного обмена различна: обмен в H_5^+, H_7^+ и H_9^+ идет без термической активации, тогда как для более тяжелых кластеров энергия активации составляет ~10 кДж/моль. Характерное время обмена в химически чистом T_2, содержащем примеси других изотопов водорода, при 0,5 атм. и $T > 200$ К составляет несколько секунд, а с при 77 К – около 10 ч (рис. 5). Так как в обмене принимают участие все существующие в данных условиях кластеры, его скорость сложным образом зависит от давления. При высоких температурах порядок реакции по давлению равен 1,5, а при низких 0,5. Скорость обмена пропорциональна концентрации T в степени 1/2.

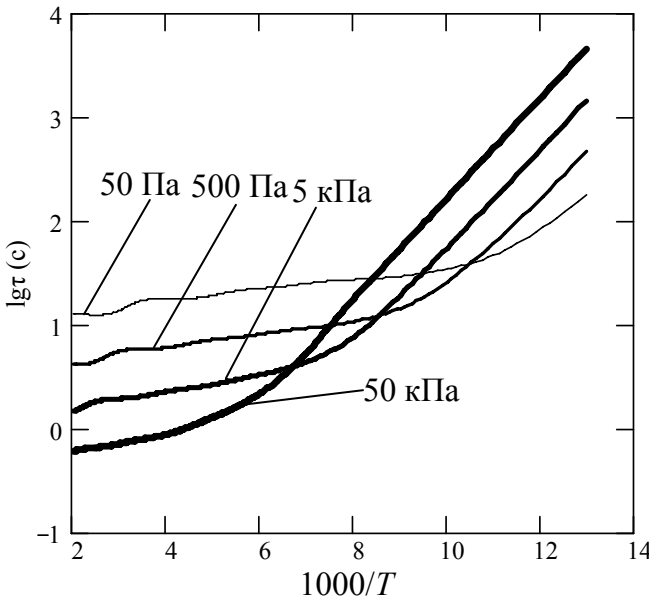


Рис. 5. Зависимость характерного времени установления изотопного равновесия от температуры

3. Радиационное автоокисление T_2

Автоокисление газообразного трития при его смешении с кислородом начинается с образования молекулярных ионов TO_2^+ в возбужденном состоя-

нии. Появление этих ониевых ионов по нуклеогенному механизму обусловлено тем, что энергия сродства к протону (тритону) у молекул O_2 выше, чем у атома He или молекулы T_2. Кроме того, при действии β-излучения трития на кислород в результате ионизации появляются ионы O_2^+. Рекомбинация TO_2^+ и O_2^+ с термализованными электронами приводит к образованию атомарного кислорода, причем в последнем случае – возбужденного $\left(^1D\right)$. Схема соответствующих превращений представлена на рис. 6. Возбужденные атомы O и ионы O_2^+, взаимодействуя с молекулярным тритием, дают T и OT радикалы. С их появлением процесс быстро переходит в режим хорошо известного в химии свободно-радикального окисления водорода кислородом, представляющего собой разветвленную цепную реакцию.

$$\left[\mathbf{TO_2^+}\right]^* \rightarrow \mathbf{T} + \mathbf{O_2^+};$$

$$\downarrow$$

$$\mathbf{TO_2^+} + e^- \xrightarrow{1\cdot10^{18}} \mathbf{T} + \mathbf{O} + \mathbf{O};$$

$$\mathbf{O_2^+} + e^- \xrightarrow{2\cdot10^{18}} \mathbf{O} + \mathbf{O}^*;$$

$$\mathbf{O_2^+} + \mathbf{T_2} \xrightarrow{3{,}5\cdot10^{10}} \mathbf{TO_2^+} + \mathbf{T};$$

$$\mathbf{O}^* + \mathbf{T_2} \xrightarrow{6{,}2\cdot10^{12}} \mathbf{OT} + \mathbf{T} \quad ...$$

Рис. 6. Начальная стадия автоокисления трития; константы скорости реакций указаны в $см^3/(моль\cdot с)$ для температуры 300 К

Кинетика автоокисления трития интенсивно изучалась как экспериментально, так и теоретически [16–17]. На рис. 7 представлена зависимость глубины превращения от времени для смесей трития с кислородом различного состава [16]. Можно видеть, что при малой концентрации трития окисление происходит сравнительно медленно: даже 1%-ная смесь трития с кислородом уравновешивается на протяжении двух недель. Что касается смесей с более высоким содержанием трития, то для них при определенных условиях (способ смешивания газов, геометрия реакционного сосуда, наличие или отсутствие ингибирующих примесей и т. п.) может реализовываться автоокисление в режиме взрыва гремучей смеси.

В заключение этого раздела необходимо отметить, что в смесях газообразного трития с воздухом параллельно с автоокислением происходит и образование тритированного аммиака вследствие взаимодействия с азотом. Механизм этого превращения, вероятно, напоминает механизм синтеза аммиака из азото-водородной смеси, за исключением начальной стадии: от момента появления первичных реакционноспособных частиц до установления стационарных концентраций свободных радикалов. Образование NT_3 в смесях трития с азотом изучалось экспериментально [18]. В результате было показано, что

этот процесс протекает весьма и весьма медленно. Максимальная скорость превращения соответствует мольной доле трития около 80 % и составляет при атмосферном давлении около $4 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·ч), т. е. время установления равновесия измеряется месяцами. Следует также учитывать, что, в отличие от автоокисления, равновесие реакции образования аммиака при нормальных условиях смещено в сторону реагирующих веществ, поэтому степень связывания трития в аммиак не превышает 10 %. Кроме того, сам аммиак способен окисляться кислородом. Таким образом, в смеси трития с воздухом основным химическим процессом является его автоокисление.

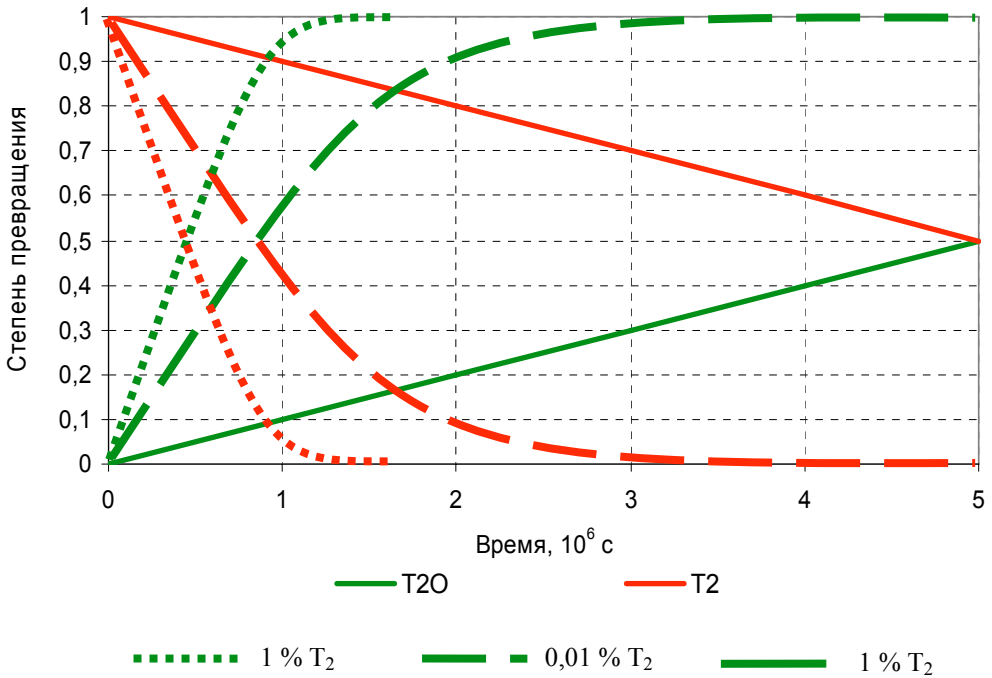


Рис. 7. Кинетика автоокисления трития в смесях с кислородом (расчет, [16])

4. Взаимодействие T_2 с органическими молекулами

Более 50 лет назад Вильцбахом был предложен простейший метод получения меченных тритием органических соединений: метод газовой экспозиции вещества в атмосфере трития на протяжении нескольких дней или недель [19]. Как показали более поздние исследования, выход основного тритийсодержащего продукта оказывается, как правило, невысоким, но в ходе экспозиции образуется целый набор побочных продуктов, также меченных тритием. В первую очередь, это объясняется тем, что при действии трития на субстрат в общем случае имеет место конкуренция между уже обсуждавшимися выше нуклеогенным

$$AT_2 \rightarrow AT^+ + {}^3He + e^- \qquad (13)$$

$$AT^+ + RH \rightarrow \text{меченые продукты} \quad (14)$$

и радиолитическим

$$AT \rightarrow A^+ + {}^3He + e^- \quad (15)$$

$$e^- + RH(AT) \rightarrow \text{промежуточные активные частицы (ПАЧ)} \quad (16)$$

$$\text{ПАЧ} + AT\ (RH) \rightarrow \text{меченые продукты} \quad (17)$$

механизмами. Преобладание того или другого процесса зависит от начальной химической формы трития, а также от его удельной активности. Наиболее существенным моментом является то, что нуклеогенные ионы AT^+ и промежуточные активные частицы (например, органические катион-радикалы) не тождественны друг другу и поэтому дают начало принципиально разным химическим превращениям. В табл. 2 представлены корреляция между активностью трития, его химической формой и доминирующим механизмом образования меченных тритием органических соединений.

Таблица 2

Механизмы образования меченных тритием органических соединений

Удельная активность	Химическая форма трития		
	HT	T_2	HTO + T_2O
Низкая	Радиолитический	Нуклеогенный	Радиолитический
Высокая	Радиолитический + нуклеогенный		

На сегодняшний день наиболее подробно изучено взаимодействие газообразного T_2 с различными углеводородами в условиях нуклеогенного процесса. Продукты взаимодействия трития с алканами и циклоалканами представлены в табл. 3 и 4. Следует отметить, что сходимость материального баланса в каждой системе обеспечивается образованием неорганического продукта – HT, выход которого трудно определить с достаточной точностью.

Таблица 3

Выходы меченых продуктов при реакции ионов $^3HeT^+$ с алканами, % [20–21]

Алкан	Продукты						
	CH_3T	C_2H_5T	C_2H_3T	C_3H_7T	*н*-C_4H_9T	*изо*-C_4H_9T	Все органические продукты
CH_4	40	2	13	–	–	–	55
C_2H_6	14	34	–	–	–	–	48
C_3H_8	12,8	5,1	–	12,3	–	–	30,2
н-C_4H_{10}	15,2	6,2	2,5	2,3	15,3	–	41,5
изо-C_4H_{10}	23,4	1,7	3,5	3,2	–	17,9	49,7

Таблица 4

Выходы меченых продуктов при реакции ионов $^3HeT^+$ с циклоалканами, % [21–23]

Циклоалкан	Продукты								
	CH_4	C_2H_4	C_3H_6	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{12}	Исходный Т-циклоалкан
Циклопропан	23,0	12,1	6,7	3,7	2,2	–	–	–	19,2
Циклобутан	1,3	11,1	8,4	6,1	–	12,1[1]	–	–	6,9
Циклопентан	–	4,1	3,4	2,6	4,6	–	4,5[2]	–	11,1
Циклогексан	–	1,6	3,0	1,2	2,7	–	1,3[2]	3,1[3]	9,7
Бицикло[2, 1, 0] пентан	16,1	0,5	12,2	–	–	–	7,1[4]	–	3,8
Бицикло[3, 1, 0] гексан	12,4	–	4,0	–	–	–	2,0[2]	0,4[5]	1,7
Бицикло[4, 1, 0] гептан	15,2	1,9	14,2	–	–	2,3[6]	8,1[7]	–	6,2

Примечание: 1 – транс-бутен; 2 – транс-2-пентен; 3 – транс-2-гексен; 4 – 2-метил-2-бутен (1,4 %) + циклопентен (5,7 %); 5 – 1-метилциклопентен; 6 – цис-бутен; 7 – 2-метил-2-бутен + транс-2-пентен.

Для газов при нормальных условиях утверждение о доминировании нуклеогенных процессов подтверждается, в частности, картиной взаимодействия небольшого количества молекулярного трития с метаном [20]: помимо меченного тритием метана происходит образование тритированных этана и этилена. Участие в таком процессе свободных радикалов Т не приводит в условиях эксперимента к образованию других меченых углеводородов, нежели метан. Авторами процитированной работы предложен механизм образования тритийсодержащих продуктов, представленный на рис. 8.

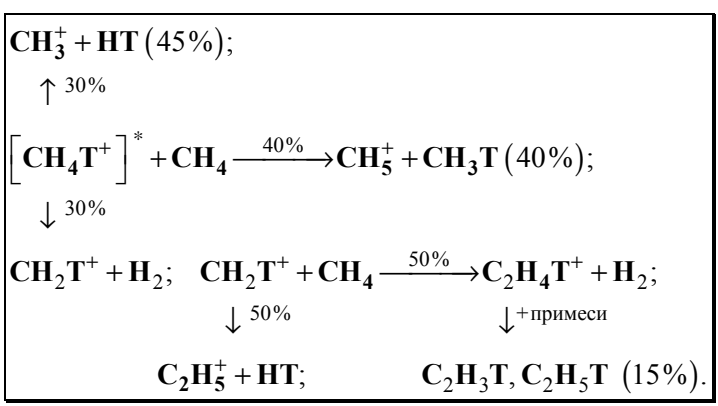


Рис. 8. Реакции образования тритийсодержащих продуктов в метане

Из приведенных в табл. 3–4 результатов можно сделать следующие выводы.

1. Суммарный выход тритированных углеводородов является относительно низким (от 25 до 55 %); остальная доля активности предположительно приходится на HT.

2. Во всех исследованных системах с большим выходом образуется меченый исходный углеводород.

3. Реакции ионов $^3\mathrm{HeT}^+$ с алканами не сопровождаются процессами изомеризации.

4. При взаимодействии ионов $^3\mathrm{HeT}^+$ с циклоалканами с большим выходом образуются соответствующие меченые циклические углеводороды, что указывает на сохранение циклической структуры промежуточных частиц.

Первой стадией взаимодействия ионов $^3\mathrm{HeT}^+$ с алканами является протонирование (тритирование) исходного углеводорода в соответствии с общей схемой:

$$\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2} + {}^3\mathrm{HeT}^+ \rightarrow \left[\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2}\mathrm{T}\right]^+_{\text{возб}} + {}^3\mathrm{He}\,. \qquad (18)$$

Образующиеся в результате реакции (18) карбониевые ионы находятся в возбужденном состоянии, причем энергия их возбуждения увеличивается с ростом n. Часть этих возбужденных молекулярных ионов стабилизируется при столкновениях с молекулами окружающей среды:

$$\left[\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2}\mathrm{T}\right]^+_{\text{возб}} + A \rightarrow \left[\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2}\mathrm{T}\right]^+ + A_{\text{возб}}\,, \qquad (19)$$

а часть претерпевает мономолекулярный распад по различным, энергетически разрешенным направлениям, причем наиболее вероятными являются следующие реакции фрагментации:

$$\left[\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2}\mathrm{T}\right]^+_{\text{возб}} \rightarrow \left[\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+1}\right]^+ + \mathrm{HT} \qquad (20)$$

или

$$\left[\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2}\mathrm{T}\right]^+_{\text{возб}} \rightarrow \left[\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n}\mathrm{T}\right]^+ + \mathrm{H}_2\,. \qquad (21)$$

Стабилизированные тритированные углеводороды далее вступают в термонейтральную реакцию переноса протона (тритона) с неактивными молекулами субстрата, образуя исходные меченые углеводороды:

$$\left[\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2}\mathrm{T}\right]^+ + \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2} \rightarrow \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+1}\mathrm{T} + \left[\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+3}\right]^+\,. \qquad (22)$$

Таким образом, последовательно протекающие процессы (18–22) объясняют образование меченого исходного соединения – одного из основных продуктов реакций ионов $^3\mathrm{HeT}^+$ с алканами; уменьшение устойчивости карбониевых ионов с увеличением числа атомов углерода объясняет уменьшение выхода соответствующих тритированных углеводородов при переходе от метана к бутану.

В соответствии с вышеприведенными общими схемами первых стадий ионных процессов образование меченого водорода может быть объяснено фрагментацией значительной доли возбужденных карбониевых ионов по ре-

акции (20). Однако, если предположить, что все атомы водорода в возбужденном тритированном углеводороде равноценны, то в результате статистического распределения атомов трития отношение активности водорода к активности соответствующего карбокатиона будет равно $2/(2n + 1)$, а это в свою очередь означает, что суммарный выход тритированных углеводородов, образующихся, в основном, при последующих взаимодействиях карбокатионов, должны быть значительно выше, чем выход HT. Так, например, при взаимодействии $^3HeT^+$ с бутаном около 80 % активности должно переходить в углеводороды. Подобные рассуждения послужили основанием для предположения, что молекулярные ионоы $^3HeT^+$ проявляют не только сильные протонирующие свойства, но и также свойства льюисовских кислот, т. е. эти частицы способны вызывать отрыв гидрид-иона от углеводородов с образованием HT в качестве единственного тритийсодержащего продукта:

$$C_nH_{2n+2} + {}^3HeT^+ \rightarrow C_nH_{2n+1}^+ + HT + {}^3He\,. \qquad (23)$$

Такое предположение позволяет объяснить низкий выход меченых углеводородов.

Образование остальных продуктов взаимодействия ионов $^3HeT^+$ с алканами может быть объяснено последующими реакциями карбокатионов, возникающих по реакции (21), с молекулами субстрата, а также иными путями фрагментации возбужденных карбониевых ионов. Так предполагают, что CH_3T, найденный во всех исследуемых системах с высоким выходом, образуется в результате мономолекулярного распада тритированных карбониевых ионов (*протолитический крекинг*):

$$\left[C_nH_{2n+2}T\right]^+_{\text{возб}} \rightarrow \left[C_{n-1}H_{2n-1}\right]^+ + CH_3T\,. \qquad (24)$$

Аналогичным образом могут быть объяснены результаты исследования реакций ионов $^3HeT^+$ с циклоалканами. По мере увеличения молекулярного веса исходного циклического углеводорода возрастает выход HT от 35 % для циклопропана до 75 % для циклогексана. Это объясняется тем, что в конкуренции между переносом тритона

$$\text{цикло}-C_nH_{2n} + {}^3HeT^+ \rightarrow \left[C_nH_{2n}T\right]^+_{\text{возб}} + {}^3He \qquad (25)$$

и отрывом гидрид-иона

$$\text{цикло}-C_nH_{2n} + {}^3HeT^+ \rightarrow \left[\text{цикло}-C_nH_{2n-1}\right]^+ + HT + {}^3He \qquad (26)$$

реакция (26) становится преобладающей при переходе от циклопропана к циклогексану. Изучив реакции ионов $^3HeT^+$ с циклоалканами, авторы делают следующие выводы [5, 23].

1) При протонировании низших циклоалканов от циклопропана до циклогексана, часть протонированных карбониевых ионов сохраняет цикличе-

скую структуру; во всех исследованных системах полученные результаты предполагают существование газообразных циклоалканиевых ионов.

2) Во всех исследованных системах часть протонированных циклоалканиевых ионов приобретает линейную структуру, и степень такой изомеризации сравнима для циклопропаниевых, циклопентанаиевых и циклогексаниевых ионов, тогда как протонированный циклобутан подвергается гораздо более интенсивной изомеризации.

3) Нормальные тритированные алканы не образуются при протонировании данных циклоалканов. Это интересно, поскольку показывает, что линейные алкил-катионы (вероятно вторичные алкил-катионы), образующиеся при изомеризации протонированных циклоалканов, реагируют согласно переносу протона

$$н-\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n}\mathrm{T}^+ + \text{цикло}-\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n} \rightarrow н-\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n-1}\mathrm{T} + \text{цикло}-\mathrm{C}_n\mathrm{H}^+_{2n+1} \qquad (27)$$

с выходом линейных тритированных алкенов быстрее, чем подвергаются переносу гидрид-иона от соответствующего циклоалкана:

$$н-\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n}\mathrm{T}^+ + \text{цикло}-\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n} \rightarrow н-\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+1}\mathrm{T} + \mathrm{C}_n\mathrm{H}^+_{2n-1}\,. \qquad (28)$$

4) Только термодинамически более устойчивые *транс*-2-изомеры, среди всех возможных алкенов, могут образовываться по реакции (1.9). Есть сомнения, что реакции, протекающие в этих системах являются кинетически контролируемыми, и доводы, основанные на термодинамическом рассмотрении являются определяющими. Это доказывает, что протонирование циклогесана, где образуется только транс-3-гексен, может быть объяснено только механистическим рассмотрением, благодаря сравнительной термодинамической устойчивости транс-3-гексена.

Были также проведены опыты по использованию ионов $^3\mathrm{HeT}^+$ для тритирования бициклоалканов [5], таких как бицикло[2, 1, 0]пентана, бицикло [3, 1, 0] гексана и бицикло [4, 1, 0] гептана при давлении 100–300 торр и температуре 90 °С. Бициклоалканы имеют более высокую способность к раскрытию цикла, чем соответствующие циклоалканы. Это может быть продемонстрировано сравнением выходов тритированных продуктов, сохранивших исходную структуру тритированных компонентов. Так выходы тритированных цикло-$\mathrm{C_5H_9T}$ (11,1 %) и цикло-$\mathrm{C_6H_{11}T}$ (9,7 %) значительно больше, чем выходы соответствующих бицикло-$\mathrm{C_5H_7T}$ (3,8 %) и бицикло-$\mathrm{C_6H_9T}$ (1,7 %). Фрагментация тритированных бициклических промежуточных продуктов очень чувствительна к структурным факторам. Так, главным $\mathrm{C_5}$-продуктом газофазного тритирования бицикло [2, 1, 0] пентана является меченый циклопентен (5,7 %), который образуется при расщеплении внутренней связи циклопропанового кольца. Этот процесс аналогичен ращеплению внутренней связи в бицикло [2, 1, 0] пентане при воздействии кислот в растворах.

Однако меченый циклогексан не выделен среди продуктов тритирования бицикло [3, 1, 0] гексана. Расщепление внешней связи циклопропанового кольца, приводящее к образованию метилциклопентена и играющее главную роль в растворах, не является главным реакционным каналом в газовой фазе,

что показывает низкий выход тритированного 1-метилциклопентана (0,4 %) при $^3HeT^+$-тритонировании бицикло [3, 1, 0] гексана.

О взаимодействии $^3HeT^+$ с продуктами окисления углеводородов (спиртами, кетонами и др.) сведений нет. Однако описаны их реакции с другим протонирующим агентом – H_3O^+ [24, 25]. Реакции алифатических спиртов с H_3O^+ приводят к образованию протонированных материнских молекул, а также отщеплению воды или спиртов с меньшей молекулярной массой. Примером может служить взаимодействие H_3O^+ с 1-октанолом:

$$H_3O^+ + C_8H_{17}OH \rightarrow C_8H_{17}OH_2^+ + H_2O\,, \qquad (29)$$

$$H_3O^+ + C_8H_{17}OH \rightarrow C_8H_{17}^+ + H_2O + H_2O\,, \qquad (30)$$

$$H_3O^+ + C_8H_{17}OH \rightarrow C_5H_{11}^+ + C_3H_7OH + H_2O\,, \qquad (31)$$

$$H_3O^+ + C_8H_{17}OH \rightarrow C_4H_9^+ + C_4H_9OH + H_2O\,. \qquad (32)$$

При протонировании алициклических спиртов (например, ментола) не происходит раскрытия цикла, однако происходит отщепление ОН-группы от шестичленного насыщенного цикла. Взаимодействие алифатических кетонов с H_3O^+ приводит к образованию только протонированных форм материнского соединения.

5. Образование органически связанного трития

Как следует из результатов исследований, описанных в предыдущем разделе, реакции трития с органическими веществами многочисленны и разнообразны. Даже для одной группы соединений результаты исследования заставляют привлекать для описания большое число элементарных реакций, конкуренция между которыми зависит от таких условий, как температура, давление, проведение процесса в газовой или жидкой фазе, состав реакционной смеси и т. д. Например, при взаимодействии трития с *н*-алканами в присутствии кислорода становится возможным не только образование меченных тритием материнского соединения и продуктов крекинга, но и радиационное окисление.

Радиационное окисление углеводородов – цепной свободнорадикальный процесс, начинающийся с присоединения кислорода к углеводородному радикалу по месту локализации неспаренного электрона. Продукт присоединения – гидроперекисный радикал – характеризуется довольно высокой реакционной способностью. Наиболее типичной реакцией гидроперекисных радикалов является их изомеризация с образование карбонильных соединений: кетонов с той же длиной цепи и альдегидов с более короткой цепью, нежели материнский углеводород. Оба процесса приводят к отщеплению радикалов: гидроксильных ОН и алкокисильных RO соответственно (рис. 9) – активных частиц,

способных продолжать цепь путем отрыва атома водорода от углеводородной молекулы.

Другим способом изомеризации является внутримолекулярный отрыв атома водорода. По месту этого отрыва возможно присоединение еще одной молекулы кислорода. Такая вторичная пероксидация (рис. 9) приводит к распаду образовавшегося радикала. Распад происходит с разрывом С–С-связи, причем продуктами являются карбоновая кислота и альдегид. Наконец, для гидроперекисных радикалов типичной реакцией является отрыв атома водорода от соседней молекулы с образованием органической гидроперекиси и углеводородного радикала. Распад гидроперекиси по О–О-связи (рис. 10) дает алкоксильный радикал – предшественник молекулы спирта. Отметим, что последняя реакция приводит к разветвлению цепи. Таким образом, в результате радиационно-индуцированного окисления в углеводороде достаточно быстро накапливаются спирты, карбонильные соединения, карбоновые кислоты и гидроперекиси, а также вода.

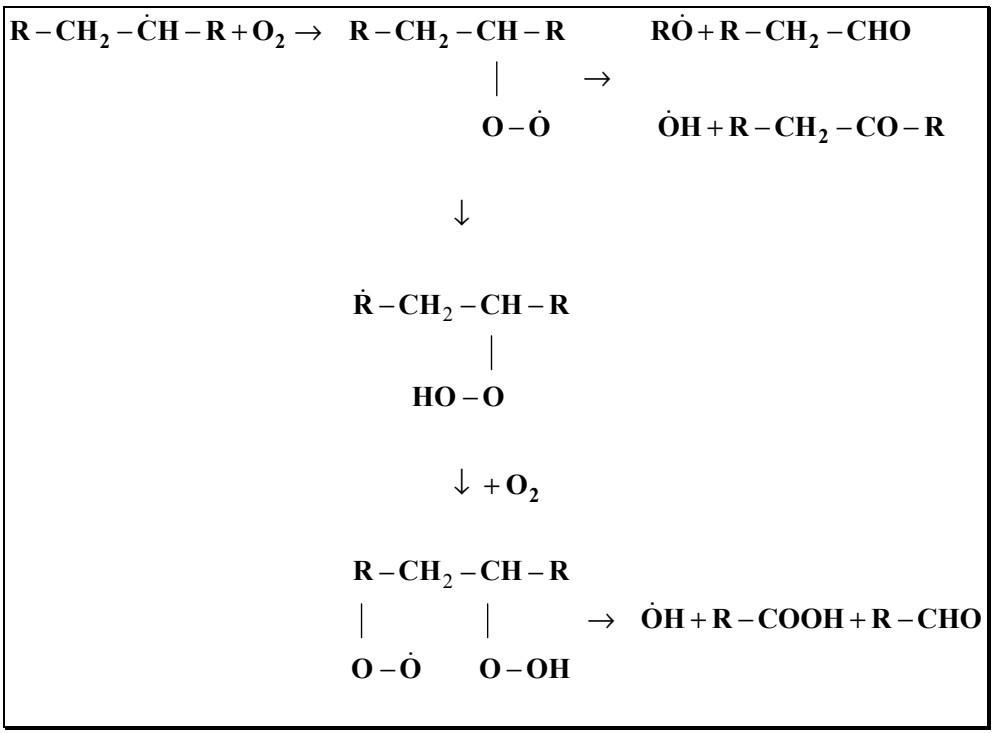


Рис. 9. Схема радиационного окисления *н*-алканов (образование гидроперекисных радикалов, их изомеризация, вторичная пероксидация и диссоциация по С–С-связи

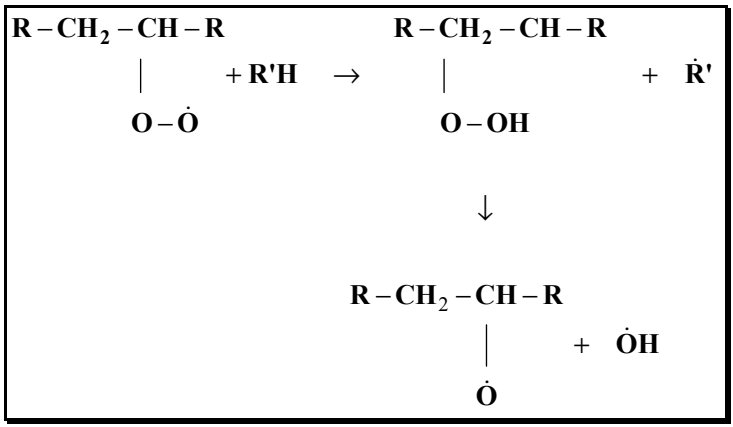


Рис. 10. Схема радиационного окисления *н*-алканов (внутримолекулярный отрыв водорода и диссоциация по О–О-связи с разветвлением цепи)

Таким образом, при контакте газовой смеси, содержащей тритий и кислород, с углеводородами спектр тритийсодержащих продуктов оказывается еще более широким. При этом появляется возможность образования органически связанного трития (ОСТ) не только по нуклеогенному, но и по радиолитическому механизму, с участием в качестве первичной формы трития НТО. Примером может служить связывание трития с углеродом при радиационно-индуцированном окислении насыщенных спиртов [26]. Например, в случае этанола реакция диспропорционирования двух гидроксиэтильных радикалов

$$2CH_3CHOH \rightarrow CH_3CHO + C_2H_5OH \qquad (33)$$

приводит к «исчезновению» лабильного атома водорода гидроксила. Пользуясь результатами исследований реакции (33) и подобных ей [27], можно заключить, что в данном случае диспропорционирование происходит путем отрыва атома водорода от метильной группы, причем вторым продуктом реакции первоначально является термодинамически неустойчивый виниловый спирт, легко изомеризующийся в уксусный альдегид. Если атом водорода в гидроксильной группе винилового спирта был замещен на тритий (путем быстрого обмена с НТО), то такой тритий после диспропорционирования окажется связанным с атомом углерода. Несмотря на то, что кето-енольная таутомерия делает такой тритий способным к изотопному обмену, реакционная способность альдегидов, в частности, их легкое окисление до карбоновых кислот, приводят в рассматриваемом примере к образованию ОСТ из лабильного трития.

Заключение

Таким образом, актуальной задачей исследований в области радиохимии трития является формирование базы данных по кинетике реакций трития, инициированных его распадом и приводящих к образованию ОСТ, и создание математической модели для описания временной эволюции техногенных тритийсодержащих сред.

Как показывает проведенный анализ, при описании процессов образования в техногенных средах органически связанного трития имеется возможность разграничить два класса реакций, выделив радиационно-химические превращения, доступные для физического моделирования, и реакции нуклеогенных частиц, для которых физическое моделирование затруднено в силу специфических требований к лаборатории и оборудованию. Однако для реакций второго класса могут быть использованы методы масс-спектрометрического изучения реакций с участием ионов, а также методика определения скоростей сложных (в том числе цепных) реакций, базирующаяся на информации, которую предоставляют квантовохимические расчеты молекул реагентов и активированных комплексов. Метод Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРКМ), исходными данными для которого служат поверхности потенциальной энергии, определяемые методами квантовой химии, позволяет с достаточной степенью точности вычислять скорости образования продуктов взаимодействия атомов отдачи трития с простыми молекулами.

Изучение реакций образования органически связанного трития, идущих под действием излучения, также предполагает физическое и математическое моделирование этих процессов. Однако физическое моделирование с использованием высокоактивных открытых источников излучения затруднено по причинам, уже указанным выше. В связи с этим физическое моделирование с использованием внешних источников, т. е. путем постановки классического радиационно-химического эксперимента, в сочетании с математическим моделированием приобретает первостепенное значение при решении данной задачи. При этом использование трития в составе облучаемой системы в качестве изотопной метки является необходимым, т. к. позволит в дальнейшем однозначно судить об адекватности моделирования. В отличие от традиционных подходов радиационной химии (определение выходов продуктов радиолиза системы) предлагаемый подход включает выделение из всей совокупности процессов лишь тех реакций, которые приводят к образованию органически связанного трития. С этой точки зрения поступающая из радиационно-химического эксперимента информация носит ограниченный характер. Для расширения ее необходимо детальное изучение механизмов реакций с использованием как уже имеющихся литературных данных, так и с привлечением методов квантовой химии.

Следует также отметить, что системы, попадающие в круг исследования, являются многокомпонентными. В то время как радиационная химия чистых веществ изучена достаточно полно, для бинарных смесей экспериментальные данные носят фрагментарный характер. Еще меньше данных о радиационно-химических процессах в тройных (и т. д.) системах. Системы же, представляющие объект исследования, – это системы многокомпонентные. Математическое моделирование совокупности радиационно-химических реакций в многокомпонентных системах на базе ограниченного массива экспериментальных данных принципиально возможно. Ключевым моментом при моделировании, по нашему мнению, здесь является использование численных методов, позволяющих решать жесткие системы дифференциальных уравнений, что принципиально важно для получения корректных оценок.

Список литературы

1. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. М.: Энергоатомиздат. 1985, 205 с.

2. Diabate S., Strack S. Organically bound tritium // Health Physics. 1993. Vol. 65. P. 698–712.

3. Baumgartner F., Donhaerl W. Non-Exchangeable Organically Bound Tritium (OBT): Its Real Nature // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2004. Vol. 379. P. 204–209.

4. Snell H., Pleasonton F. The Atomic and Molecular Consequences of Radioactive Decay // The Journal of Physical Chemistry. 1958. Vol. 62. N 11. P. 1377–1382.

5. Speranza M. Tritium for Generation of Carbocations // Chemical Reviews. 1993. Vol. 93. P. 2933–2980.

6. Пикаев А. К. Современная радиационная химия: Основные положения: Экспериментальная техника и методы. М.: Наука. 1985, 375 с.

7. Cacace F., Giranni G., Guarino A. A Tracer Study of the Reactions of Ionic Intermediates Formed by Nuclear Decay of Tritiated Molecules. I. Methane-t_4 // J Journal of American Chemical Society. 1968. Vol. 88. P. 2903.

8. Dorfman L. M., Mattraw H. C. The Exchange Reaction of Hydrogen and Tritium // The Journal of Physical Chemistry. 1953. Vol. 57. P. 723–725.

9. Thompson S. O., Schaeffer O. A. The Role of Ions in the Radiation Induced Exchange of Hydrogen and Deuterium // Journal of American Chemical Society. 1958. Vol. 80. P. 553–558.

10. Terao T., Back R. A. The Radiation-Induced Isotopic Exchange in Gaseous Hydrogen-Deuterium Mixtures // The Journal of Physical Chemistry. 1969. Vol. 73. N 11. P. 3884–3890.

11. Кулаженкова Н. А., Ларин И. К., Тальрозе В. Л. Радиолитический дейтеро-водородный обмен – самый быстрый ионный цепной процесс // Доклады Академии Наук СССР. 1972. Т. 207, № 1. С. 129–132.

12. Крекнин Д. А., Ганчук Н. С., Голубков А. Н., и др. Расчет равновесного молекулярного состава и времени установления равновесия в смеси трех изотопов водорода // Потенциал российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях: Сб. докл. междунар. семинара. Саров, ВНИИЭФ. 2000. С. 225–238.

13. Sazonov A. B., Magomedbekov E. P. Hydrogen Isotope Equilibration Induced by Tritium Radiation – Ab Initio Approach to Reaction Kinetics // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. P. 1383–1386.

14. Souers P. C. Hydrogen Properties for Fusion Energy. Los Angeles: University of California Press. 1986. 392 p.

15. Кулаженкова Н. А., Ларин И. К., Тальрозе В. Л., Черновский С. М. Газофазный радиолитический дейтеро-водородный обмен при температуре 290–77° К // Химия высоких энергий. 1978. Т. 12, № 1. С. 14–19.

16. Failor R. A., Souers P. C., Prussin S. G. Reaction of T_2 and O_2 Gas: A Model // The Journal of Physical Chemistry. 1986. Vol. 90. P. 5974–5984.

17. Failor R. A., Souers P. C., Magnotta F. Ozone Production in the Reaction of T_2 and O_2 Gas: A Comparison of Experimental Results and Model Prediction // The Journal of Physical Chemistry. 1992. Vol. 96. P. 3742–3752.

18. Heung L. K. Tritiated Ammonia Formation // Fusion Technology. 1995. Vol. 28. P. 1188–1193.

19. Эванс Э. Тритий и его соединения. Пер. с англ. М.: Атомиздат. 1970, 312 с.

20. Cacace F., Cipollini R., Ciranni G. Reactions of He^3H^+ Ions with Gaseous Hydrocarbons. II. Methane and Ethane // Journal of American Chemical Society. 1968. Vol. 90. P. 1122–1126.

21. Cacace F., Caroselli M., Cipollini R., Ciranni G. Reactions of He^3H^+ Ions with Gaseous Hydrocarbons. III. Cyclopropane, Propane, Isobutane and Butane // Journal of American Chemical Society. 1968. Vol. 90. P. 2222–2227.

22. Cacace F., Ciranni G., Possagno E. Reactions of He^3H^+ Ions with Gaseous Hydrocarbons. IV. Cyclobutane, Cyclopentane, and Cyclohexane // Journal of American Chemical Society. 1968. Vol. 91. P. 3131–3134.

23. Акулов Г. П. Ионно-молекулярные реакции, инициированные β-распадом трития в тритированных соединениях // Успехи химии. 1976. Т. XLV. Вып. 11. С. 1970–1999.

24. Spanel P., Smith D. SIFT studies of the reactions of H_3O^+, NO^+ and O_2^+ with a series of alcohols // International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes. 1997. Vol. 141. P. 375–388.

25. Spanel P., Yufeng J., Smith D. SIFT studies of the reactions of H_3O^+, NO^+ and O_2^+ with a series of aldehydes and ketones // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1997. Vol. 141. P. 25–37.

26. Масловская Л. А. Радиационно-инициированное окисление спиртов и α-диолов. Дисс. канд. химических наук. Минск, 1984. 185 с.

27. Gibian M. J., Corley R. C. Organic RadicaI – RadicaI Reactions. Disproportionation vs. Combination // Chemical Reviews. 1973. Vol. 73. P. 441–464.

ОТВЕРЖДЕНИЕ ТРИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ВАКУУМНЫХ МАСЕЛ

Г. В. Абросимова, А. В. Никитин, А. Б. Сазонов, Э. П. Магомедбеков

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва
absazonov@mail.ru

Представлены результаты исследования поглощающей и удерживающей способности терморасширенного графита (ТРГ), синтезируемого сульфатным методом, по отношению к отработанным маслам, а также удерживающей способности композиций «масло – ТРГ – цемент» и «масло – ТРГ – битум» по отношению к тритию. Показано, что цементные и битумные композиции могут использоваться для включения в них масляных тритийсодержащих отходов с целью безопасного длительного хранения.

Введение

При перемещении газовых смесей, содержащих тритий, с помощью масляных насосов в маслах накапливаются продукты их взаимодействия с тритием. В результате удельная активность отработанных масел достигает 10^3 Ки/кг и более [1]. Загрязненные радионуклидами масла не подлежат возврату на нефтебазы и поэтому накапливаются и хранятся на территориях соответствующих цехов и во временных хранилищах. Длительное хранение высокоактивных отходов (ВАО) в жидком виде потенциально небезопасно. Кроме того, большой период полураспада трития не позволяет добиться существенного снижения его активности за обозримый период времени путем выдержки.

В отработанных вакуумных маслах основная доля трития химически связана с продуктами парциального окисления углеводородов. В связи с этим для извлечения из масел тритийсодержащих примесей может быть использован сорбционный метод с последующей регенерацией трития и сорбента [2]. Данный способ обращения с маслами, содержащими тритий, позволяет перевести жидкие ВАО в отходы средней активности, хранение которых в отвержденном виде связано с меньшей опасностью радиоактивного загрязнения.

Высокая удерживающая способность ряда углеродных сорбентов по отношению к углеводородам масел может быть использована при отверждении масляных отходов средней активности, т. е. после извлечения из отработанного масла основной доли трития. Сорбция масла микропорами позволяет снизить дозовую нагрузку на сорбат (за счет поглощения значительной части энергии излучения твердым материалом) и тем самым уменьшить выход газообразных продуктов радиолиза. Насыщенный маслом сорбент представляется удобным объектом для включения в цементную матрицу: предварительная сорбция помогает избежать расслаивания фаз при цементировании и сниже-

ния прочностных характеристик цементного камня. При отверждении возможно использование и других матриц, синтезируемых холодным способом, однако цемент является наиболее доступным материалом, обладающим подходящими свойствами [3]. Альтернативой цементированию может стать битумирование, проводимое при температуре не выше 150 °С. Преимуществом данного метода является хорошая влагостойкость образующихся компаундов.

В качестве сорбента масел для их отверждения путем включения в цемент или битум может быть использован терморасширенный графит (ТРГ): углеродный материал с низкой плотностью и высокой сорбционной способностью. ТРГ – это подвергнутый термообработке интеркалированный графит (ИГ), соединение внедрения графита. В зависимости от назначения конечного продукта в качестве агентов для интеркалирования графита могут быть использованы щелочные металлы, хлориды и фториды ряда металлов, F_2, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$, а также смеси кислот. ТРГ получается кратковременным («ударным») нагреванием (термолизом) высушенного оксида графита до высокой температуры. При термолизе происходит удаление образующихся летучих веществ из внутреннего объема частиц, которому предшествует образование газовых пузырей. Нарастание давления газа в них с увеличением температуры приводит к деформациям графитовых слоев при тепловом ударе: образованию трещин в чешуйках и скручиванию слоев. Кроме того, в процессе термического расширения происходит расщепление кристаллитов графита по оси *a* [4].

Методы исследования

В настоящей работе для получения ТРГ был выбран сульфатный метод синтеза ИГ с применением в качестве окислителя хромового ангидрида (CrO_3). Положительный эффект данного способа состоит в получении ИГ с высоким объемом вспучивания при относительно низкой температуре. Этот способ экономичен, обладает высокой технологичностью и может быть реализован в промышленных условиях.

На первой стадии процесса обработки графита водным раствором CrO_3 происходит предварительное окисление поверхности графита и прилегающих к ней областей матрицы графита, сопровождающееся образованием активных поверхностных центров [$nC{\cdot}CrO_3$] и внедрением окислителя в краевые области межслоевых пространств. Предварительная активация способствует интеркалированию ионов HSO_4^-, сольватированных молекулами H_2SO_4, которая реализуется при последующей обработке активированного графита концентрированной H_2SO_4. За счет предварительной активации последующее окисление с образованием гидросульфата графита $C_{24}{}^+HSO_4^-2H_2SO_4$ [5] реализуется в адсорбционном слое на поверхности частиц графита и не требует большого избытка интеркалирующего раствора. Присутствующей в растворе CrO_3 воды достаточно для равномерного распределения окислителя по поверхности и осуществления предварительной активации [6].

Для синтеза ТРГ использовали природный чешуйчатый графит с зольностью 7 % и влажностью не более 1 %, а также электродный графит особой чистоты (класс ОСЧ-7-4). Насыщенный при 22±2 °С водный раствор хромового ангидрида готовили растворением хромового ангидрида технического марки А (ГОСТ 2548-77) в дистиллированной воде. Для интеркалирования использовали концентрированную серную кислоту ХЧ (ГОСТ 4204-77). Необходимые объемы раствора окислителя и H_2SO_4 (0,3 и 0,8 мл соответственно на 1 г графита) вводили в стеклянный реактор последовательно, реакционную массу непрерывно перемешивали. Время обработки графита раствором окислителя составляло не менее 10 мин, длительность обработки кислотой также не менее 10 мин. При обработке графита наблюдался значительный разогрев реакционной массы вследствие экзотермичности интеркалирования и высокой теплоты гидратации H_2SO_4 водой, вводимой вместе с окислителем. После завершения окисления графита получаемый ИГ подвергали гидролизу и промывали на фильтре до нейтрального pH стекающей воды. Содержание соединений хрома в промывных водах контролировали визуально (отсутствие окраски стекающей воды). Отмытый оксид графита сушили при 100 – 120 °С до остаточной влажности не более 1 %. Полученный продукт представлял собой порошок черно-серого цвета, стабильный при хранении на воздухе. Насыпную плотность ТРГ определяли в условиях свободного падения под действием силы тяжести, без дополнительного уплотнения графитовой «пены».

Углеродные материалы (графит, оксид графита и ТРГ) исследовали методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр D2 PHASER (*Bruker*), излучение Cu-K_α, фильтр Ni). Электронная микрофотосъемка поверхности порошков углеродных материалов и рентгеноспектральный микроанализ были выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LM (*Tescan*) с системой микроанализа INCA Energy+ (*Oxford Instruments*). Распределение частиц по размерам изучалось с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц Analysette-22 (*Fritsch*). Измерение удельной поверхности образцов методом адсорбции азота проводили на автоматическом анализаторе QUADRASORB SI (*Quantachrome*); изотермы адсорбции обрабатывались по уравнению БЭТ.

Для исследования удерживающей способности ТРГ по отношению к тритийсодержащим компонентам отработанного вакуумного масла были приготовлены образцы, различавшиеся как видом сырья, так и температурой термообработки. Образец 1 был получен путем нагревания порции оксида графита в кварцевой пробирке на пламени газовой горелки, образец 2 – путем сушки того же оксида графита при 120 °С. Образцы 3 – 12 получали нагреванием в циркониевом тигле, раскаленном на пламени газовой горелки, при этом оксид графита добавляли в тигель порциями по 0,5 мл. Характеристики полученных образцов ТРГ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Способы приготовления и характеристики образцов ТРГ

№	Сырье	Размер частиц, мкм	Температура термообработки, °С	Насыпная плотность, г/см^3	Емкость ТРГ по маслу, см^3/г	Масла в цементном компаунде, % об.
1	Электродный графит	≤ 40	1000–1100	0,20	3,1	–
2			120	0,30	3,1	–
3[1]	Природный чешуйчатый графит	40–400	750–800	0,011	17,3	18
4		100–800		0,02	14,4	24
5[2]				0,03	7,1	18
6[3]		100–500		0,02	16,7	33
7[4]				0,02	15,1	25
8[5]				0,02	11,1	26
9[6]				0,02	17,0	28
10[7]				0,028	10,9	18
11[8]				0,035	10,7	21
12[9]				0,009	23,1	43

Примечание. 1 – графит размалывался в среде этанола; 2 оксид графита сушился при 100 °С в течение 2 сут.; 3 – гидролиз гидросульфата 10 мин; 4 – 30 мин; 5 – 2 ч; 6 – 24 ч; 7 – концентрация CrO_3 60 % мас.; 8 – окисление смесью HNO_3 и H_2SO_4; 9 – 1,5-кратный избыток CrO_3.

Масло, которым пропитывались образцы ТРГ, было приготовлено путем разбавления отработанного тритийсодержащего вакуумного масла ВМ-5с с активностью ~10^{10} Бк/г таким же свежим маслом; измеренная активность смеси составила $5{,}75 \cdot 10^3$ Бк/г. К образцам ТРГ 1 и 2 масло добавлялось до получения пасты, пригодной для формования сферических гранул. Диаметр гранул в обоих случаях был равен 1,4 см, каждый образец содержал 1 см^3 масла (около 70 % об.). Гранулы помещались в емкость с дистиллированной водой. Кинетика выщелачивания трития исследовалась на протяжении нескольких недель. Температура в ходе эксперимента поддерживалась равной 24–25 °С. Удельная активность воды (a) определялась жидкостным сцинтилляционным методом на радиометре СЖС-04к. Расчет степени выщелачивания S проводили согласно формуле

$$S = \frac{aV}{a_0 mv}, \qquad (1)$$

где V – объем водной фазы в емкости (мл); a_0 – удельная активность масла (Бк/г); m – масса масла в образце (г); v – объем пробы водной фазы (мл).

Для получения цементных компаундов с тритийсодержащим маслом и исследования скорости выщелачивания трития использовались образцы, синтезированные из природного чешуйчатого графита и вследствие этого характеризующиеся более высокой емкостью по маслу (табл. 1). Компаунды готовились путем перемешивания порошка ТРГ, пропитанного вакуумным мас-

лом, и цементного теста (портландцемент М-500, водоцементное отношение 0,35). Полученные блоки имели форму цилиндров диаметром 3,5 см и высотой 1 см (образцы 3–5) или 3,5 см (образцы 6–12). Степень включения масла в компаунд определялась поглощающей способностью полученного образца ТРГ и варьировалась от 18 до 43 % об. (табл. 1). Блоки выдерживались в течение 28 суток до приобретения полных прочностных свойств. Перед экспериментом по выщелачиванию трития поверхность блоков с образцами ТРГ 6-12 покрывалась эпоксидной смолой ЭДП, толщина покрытия составляла около 0,5 мм.

Для получения битумных компаундов был выбран нефтяной битум БН-90/10 (температура размягчения 90 °С). Всего было исследовано 9 образцов, различавшихся содержанием масла. Массы образцов и массовые доли масла в каждом из них представлены в табл. 2. Навеска ТРГ с насыпной плотностью около 0,02 г/см^3 в каждом случае составляла 0,1 г. ТРГ насыщался отработанным вакуумным маслом и выдерживался в течение суток. Битумирование ТРГ с маслом проводилось в бумажных формах в виде цилиндров диаметром 3 см. Образцы 1, 2 и 3 готовились путем равномерного заполнения формы битумной стружкой и ТРГ, насыщенным вакуумным маслом. Образцы 4–9 готовились следующим образом: на дне и стенках бумажного цилиндра формировался небольшой слой из битумной стружки, далее на получившуюся подложку выкладывался ТРГ и сверху засыпался битумной стружкой. Непосредственно битумирование во всех случаях проводилось в течение 20 мин при температуре 135 °С. После охлаждения блоки отделялись от бумажной формы и помещались в закрытые емкости с дистиллированной водой для эксперимента по выщелачиванию трития.

Таблица 2

Содержание масла в битумированных образцах

№	Масса образца, г	Массовая доля масла, %
1	12,0	4,2
2	11,1	9,0
3	11,1	13,5
4	7,5	20,0
5	7,1	21,1
6	6,8	22,1
7	6,3	23,8
8	6,1	24,6
9	4,6	32,6

Химическая форма трития, содержащегося в воде после выщелачивания, а также изначально присутствовавшего в отработанном масле, определялась по его концентрированию в водной или углеводородной фазе. В пробирку с водой после выщелачивания добавляли *н*-гептан (хч) в соотношении 1:1 по объему. Пробирку закрывали пришлифованной пробкой и интенсивно встряхивали ее содержимое в течение 3-х минут. После этого полученную эмуль-

сию оставляли расслаиваться. Операцию «встряхивание-отстаивание» повторяли не менее 10 раз. Далее на делительной воронке проводили разделение водной и органической фазы, после чего каждую из фаз анализировали на содержание трития. Аналогичным образом исследовали раствор исходного тритийсодержащего масла в *н*-гептане после прибавления к нему равного объема дистиллированной воды.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы природного графита, использовавшегося для приготовления ТРГ, оксида графита, а также самого ТРГ (образец 12). Как можно видеть, во всех трех случаях на дифрактограмме присутствуют основные отражения, характерные для слоистой структуры графита: (002) и (004); в первых двух случаях удается зарегистрировать и отражение от плоскости (006) [7]. Отсутствие неосновных линий на дифрактограммах графита и оксида графита свидетельствует об отсутствии трехмерного упорядочения. Размер областей когерентного рассеяния в направлении оси *c*, рассчитанный по формуле Шеррера

$$L_c = \frac{0,94\lambda}{(\beta - \beta_i)\cos\theta}, \qquad (2)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения; β – ширина линии (002) на полувысоте; β_i – инструментальное уширение; θ – угол отражения, значительно уменьшается при переходе от сырья к оксиду графита в результате окисления (табл. 3).

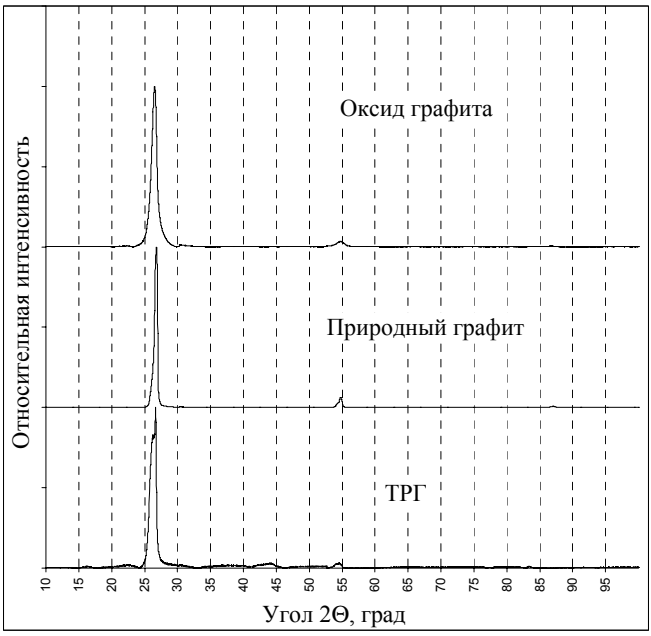


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы углеродных материалов

Таблица 3

Дифракционные данные об углеродных материалах

Природный графит				Оксид графита				ТРГ			
2θ, °	*I*, %	*d*, Å	*h k l*	2θ, °	*I*, %	*d*, Å	*h k l*	2θ, °	*I*, %	*d*, Å	*h k l*
26,79	100	3,325	0 0 2	26,55	100	3,355	0 0 2	26,28	83	3,388	0 0 2
54,79	6	1,674	0 0 4	54,69	3	1,677	0 0 4	26,67	100	3,340	0 0 2
87,06	1	1,118	0 0 6	86,75	1	1,122	0 0 6	44,03	3	2,055	1 0 1
								54,55	3	1,681	0 0 4
β, °		0,5		β, °		0,9		β, °		1,1[1]	
L_c, Å		170		L_c, Å		95		L_c, Å		77[2]	

Примечание. 1 – суммарная ширина линии (002), включающая сателлит; 2 – рассчитано по суммарной ширине.

Ударный нагрев оксида графита приводит к образованию ТРГ, характеризующегося менее совершенной кристаллической структурой, чем сырье или оксид графита, о чем свидетельствует появление «гало» на дифрактограмме. Кроме того, наряду с отражением (002), соответствующим межплоскостному расстоянию 3,34 Å, появляется его плохо разрешенный сателлит, положение которого соответствует расстоянию 3,39 Å. Таким образом, в результате термообработки нарушается дальний порядок в упаковке атомных слоев в направлении оси *c*. С дугой стороны, появление отражения (101) указывает на корреляцию в расположении атомов, принадлежащих разным слоям.

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии частиц оксида графита и ТРГ. Можно видеть, что последним присуща складчатая структура с большим количеством щелевидных пор. Частицы расщеплены, главным образом, в направлении укладки слоев и состоят из пачек-лент, толщина которых по данным микрофотосъемки не превышает 100 нм. Удельная поверхность разных образцов ТРГ составляет от 60 до 85 $м^2/г$, что соответствует толщине сплошных многоатомных слоев 110–150 Å (последние значения, в свою очередь, неплохо согласуются с размером области когерентного рассеяния L_c = 77 Å – см. табл. 3).

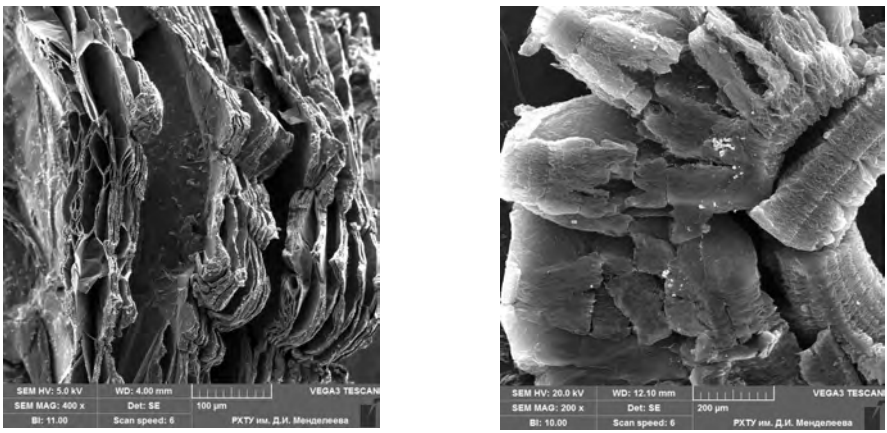


Рис. 2. Микрофотографии частиц оксида графита (слева) и ТРГ (справа)

Элементный состав поверхности углеродных материалов (ТРГ представлен образцом 12) приведен в табл. 4. Рентгеноспектральный микроанализ ТРГ (рис. 3) показал присутствие на его поверхности кислорода, серы и хрома, что является следствием способа приготовления прекурсора – оксида графита. Кроме того, отмечено содержание алюминия и кремния – типичных минеральных примесей в графите природного происхождения.

Таблица 4

Элементный состав поверхности углеродных материалов (% ат.)

	C	O	Al	Si	S	Ca	Cr	Fe
Графит	96,47	3,34	–	0,06	–	0,04	–	0,09
Оксид графита	85,16	15,59	–	–	0,92	–	0,27	0,06
ТРГ	94,97	4,76	0,15	0,03	0,08	–	0,04	–

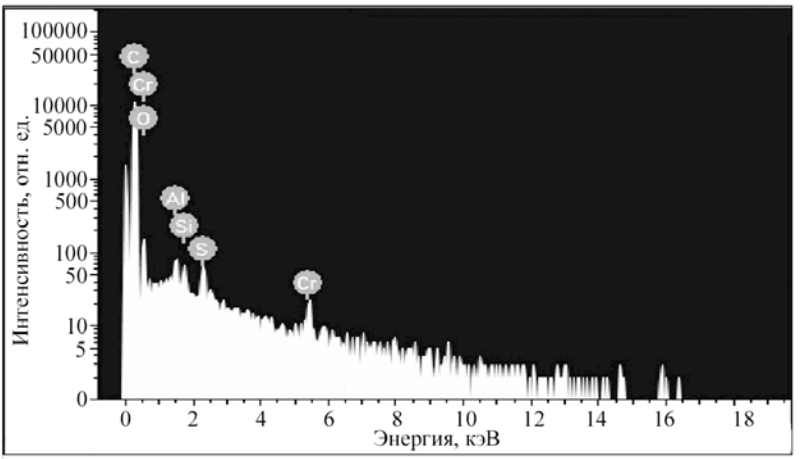


Рис. 3. Рентгеновский спектр поверхности ТРГ

При высокотемпературной обработке оксид графита в значительной мере очищается от кислорода, серы и хрома (табл. 4), происходит значительное увеличение размеров частиц. Насыпная плотность полученных образцов ТРГ варьируется, в основном, в диапазоне 0,01 – 0,03 г/см^3 (табл. 1). Исключение составляют высокоплотные образцы 1 и 2, полученные из электродного графита и вследствие этого мало напоминающие материал, свойства которого обсуждались выше. Очевидно, скрытокристаллическая структура сырья не позволила в данном случае получить прекурсор с хорошим потенциалом расширения. Однако при контакте образцов 1 и 2 с маслом была получена нетекучая паста, хорошо удерживающая масло, вследствие чего интерес представил эксперимент по выщелачиванию из нее трития.

Кинетические кривые выщелачивания трития из сферических гранул композиций «масло – ТРГ» (образцы 1 – 2) представлены на рис. 4. В табл. 5 приведены значения параметров уравнения

$$S = At^B, \qquad (3)$$

описывающего кинетику выщелачивания. Можно видеть, что степенная зависимость хорошо воспроизводит экспериментальные результаты, причем показатель степени близок к 0,5. В частности, аппроксимация кинетической кривой для образца 1 уравнением (3), в котором показатель строго равен 0,5, оказывается также вполне удовлетворительной. Это говорит о том, что в данном случае лимитирующей стадией выщелачивания трития оказывается его диффузия в твердой фазе.

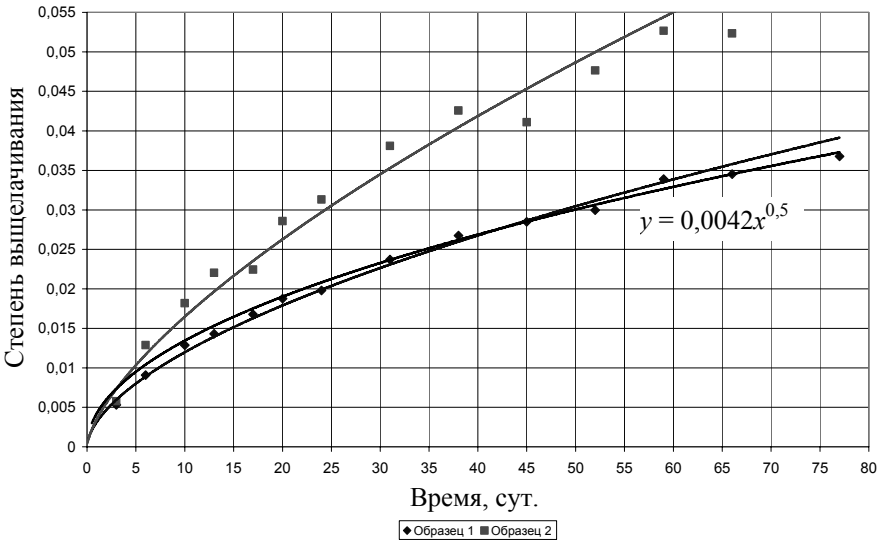


Рис. 4. Кривые выщелачивания трития из ТРГ (образцы 1–2)

Таблица 5.

Параметры уравнения (3), достоверность аппроксимации и эффективные коэффициенты диффузии трития в ТРГ (образцы 1–2)

Образец	$A\cdot10^3$	B	R^2	D, 10^{-16} м^2/с
1	3,1 4,2	0,58 0,5	0,992 0,990	7,8
2	4,6	0,59	0,985	22

Условия и результаты проведенного эксперимента позволяют определить эффективный коэффициент диффузии трития D. Для сферической частицы при выделении целевого компонента (в данном случае – трития) в постоянный объем жидкой фазы при условии быстрого выравнивания концентрации в объеме жидкости количество целевого компонента внутри частицы радиуса r к моменту времени t равно

$$S(t)=1-\sum_{i=1}^{\infty}\frac{6\omega(1+\omega)}{9+9\omega+\omega^2\mu_i^2}\exp\left(-\frac{\mu_i^2 Dt}{r^2}\right), \qquad (4)$$

где μ_i – положительные корни уравнения

$$\mathrm{tg}\,\mu_i = \frac{3\mu_i}{3+\omega\mu_i^2}, \qquad (5)$$

$\omega = V_{ж}/V_{тв}$ – отношение объемов жидкой и твердой фаз [8]. Определение коэффициента диффузии для образца 1 по уравнениям (4–5), в которых соотношение объемов фаз принято равным среднему по времени в течение эксперимента (ω = 12) дает весьма малую величину: $7{,}8\cdot10^{-16}$ м^2/с. При этом корневая зависимость $S = 0{,}0042t^{0,5}$ и результаты расчета по уравнениям (4–5) при $D = 7{,}8\cdot10^{-16}$ м^2/с и ω = 12 совпадают с высокой точностью.

Как следует из результатов, образец ТРГ 1 отличается лучшей удерживающей способностью, чем образец 2. Очевидно, причина отличия заключается в том, что образцы ТРГ были приготовлены в различных температурных условиях. Как известно, понижение температуры термообработки приводит к неполному удалению остатков серной кислоты и воды из межслоевых пространств ТРГ. В свою очередь, при взаимодействии остаточной H_2SO_4 с маслом возможны реакции с образованием тритийсодержащих продуктов с меньшей молекулярной массой, обладающих более высокой подвижностью. Возможны также реакции изотопного обмена трития с водородом воды. Вследствие как тех, так и других процессов выщелачивание трития происходит быстрее. Таким образом, для получения ТРГ, обладающего более высокой удерживающей способностью по отношению к тритию, необходимо максимально полное удаление из них остатков H_2SO_4.

Вышеперечисленные химические превращения, не влияя на количество выщелачиваемого трития, влияют на эффективный коэффициент диффузии. Именно диффузионная подвижность тритийсодержащих молекул в твердой фазе определяет скорость выщелачивания. Уменьшение температуры термообработки увеличивает эффективный коэффициент диффузии. Таким образом, можно заключить, что взаимодействие тритийсодержащих молекул с поверхностью ТРГ, содержащей химически активные функциональные группы или адсорбированные реагенты, влечет за собой изменение химической формы трития (в результате деструкции или изотопного обмена) либо разрушение агрегатов тритийсодержащих молекул. Эти изменения сопровождаются уменьшением средней молекулярной массы диффундирующего компонента и, соответственно, увеличением подвижности.

Изучение распределения трития между водной и органической фазами до и после контакта активного масла с ТРГ подтверждает это предположение. Тритийсодержащие молекулы масла не переходят в водную фазу при контакте с ней, оставаясь в органической, тогда как тритийсодержащие частицы, оказавшиеся в воде в результате выщелачивания из композиции масла и ТРГ, предпочитают водную фазу и не переходят в органическую (гептан). Следовательно, основной химической формой трития, переходящего в воду при выщелачивании, является вода или низкомолекулярные водорастворимые соединения.

Кинетические кривые выщелачивания из цементных компаундов, содержащих ТРГ и не покрывавшихся эпоксидной смолой (образцы 3–5) приведены на рис. 5. Можно видеть, что для всех трех образцов характерен быстрый

рост активности в водной фазе в течение первых 2–3 суток, после чего выщелачивание существенно замедляется. В данном случае аппроксимация степенной зависимостью (3) дает показатель степени $B = 0{,}2-0{,}3$. Причина тому – изменение свойств цементной матрицы, находящейся в контакте с водой. На это указывает, прежде всего, сильная щелочная реакция водной фазы, обычная для цемента и связанная, в основном, с растворением гидроксида кальция. Кроме того, в композиции при ее контакте с водой происходят и другие процессы: смачивание маслом поверхности микропор и поглощение воды цементом. Характер кинетических кривых выщелачивания трития в общем случае будет определяться конкуренцией двух последних процессов. Как следует из результатов эксперимента, для этой серии образцов характерно наиболее быстрое поглощение воды. В результате вызванной этим процессом дополнительной внутренней гидратации минералов цемента масло оказывается «запертым» в пределах цементного блока, что со временем начинает препятствовать дальнейшему выходу трития.

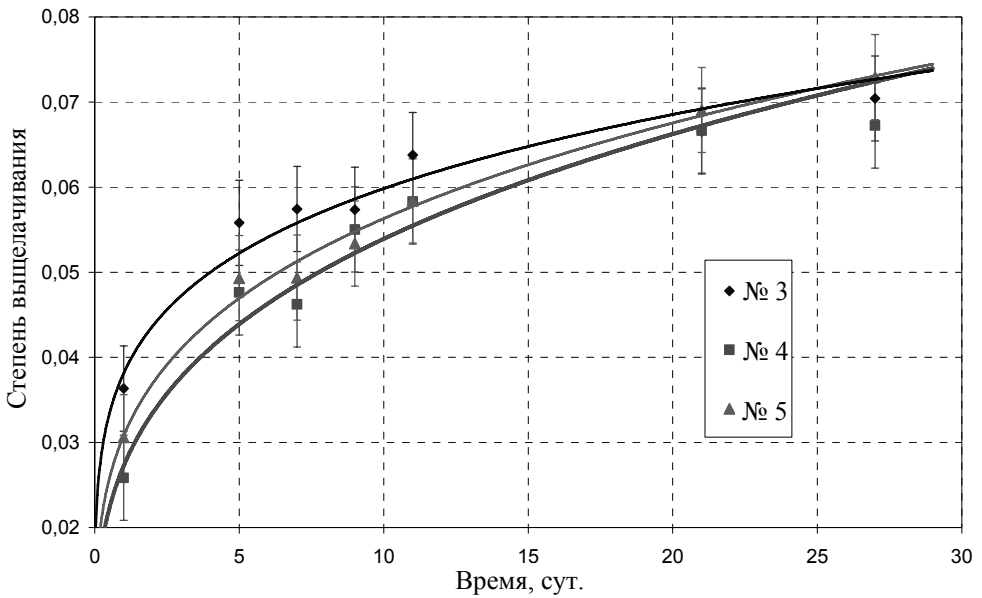


Рис. 5. Кривые выщелачивания трития из цементных компаундов (образцы 3–5)

Кривые выщелачивания трития из цементных компаундов, покрытых эпоксидной смолой, представлены на рис. 6–7. В отличие от результатов эксперимента с непокрытыми блоками, форма кинетических кривых здесь приближается к линейной: показатель степенной зависимости B варьируется от 0,75 до 1 (табл. 6). Это объясняется тем, что эпоксидное покрытие сдерживает диффузию воды внутрь цементных блоков. При этом диффузия масла внутри блоков протекает с более высокой скоростью, чем проникновение воды через покрытие. В результате на внутренней поверхности эпоксидного покрытия в течение длительного времени поддерживается практически постоян-

ная концентрация трития. Сама же смола, как и многие другие органические материалы, является «проводником» трития [1]. В результате кинетические кривые компаундов этой серии демонстрируют линейную зависимость степени выщелачивания от времени, обусловленную постоянством градиента концентрации трития на межфазной границе «цемент – эпоксидная смола».

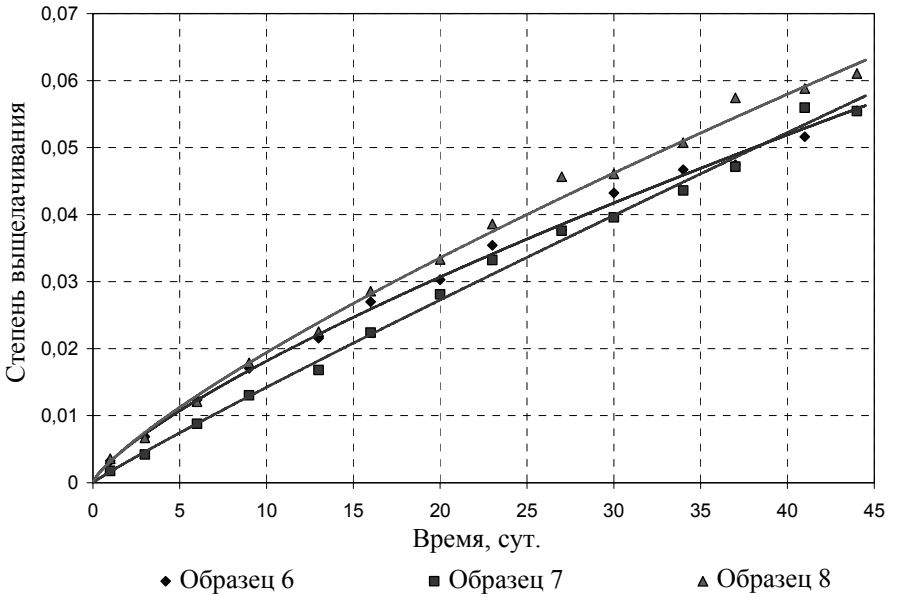


Рис. 6. Кривые выщелачивания трития из цементных компаундов (образцы 6–8)

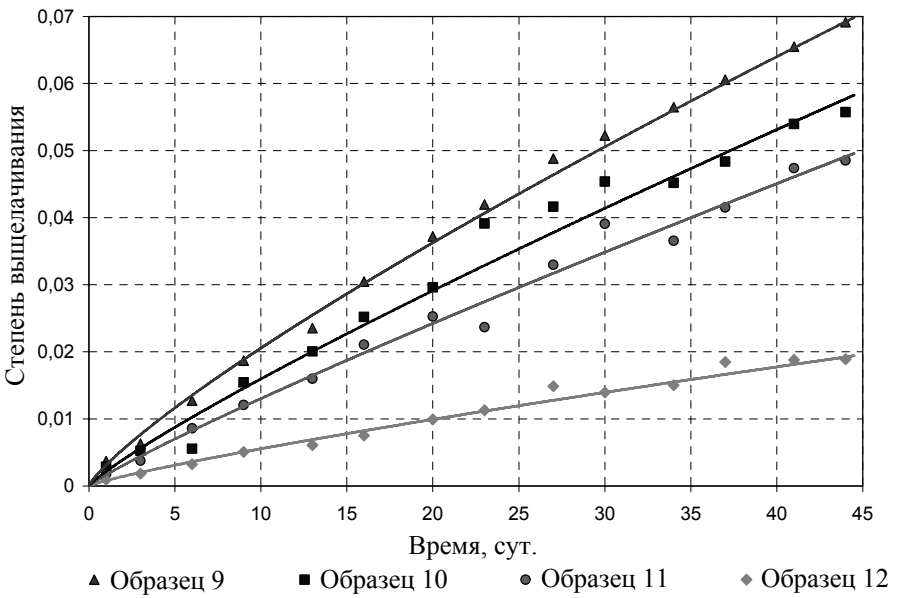


Рис. 7. Кривые выщелачивания трития из цементных компаундов (образцы 9–12)

Разнообразие и сложность процессов, протекающих в цементных компаундах при их контакте с водой, а также различный характер выщелачивания трития не позволяют использовать ни эффективный коэффициент диффузии, ни скорость выщелачивания в качестве критерия сравнения композиций с точки зрения их удерживающей способности. Так, для большинства кинетических кривых показатель B далек от 0,5, и определить коэффициент диффузии, не рассматривая довольно сложную математическую модель, оказывается невозможно. Скорость выщелачивания (по существу, производная от степени выщелачивания по времени) является величиной переменной, если только показатель B не равен единице. Чтобы сделать сравнение удерживающей способности компаундов наиболее адекватным, введем в качестве критерия величину средней скорости выщелачивания в течение определенного промежутка времени $\tau = 28$ сут.:

$$W = \frac{S(\tau)}{F\tau}, \qquad (6)$$

где F – геометрическая поверхность блока ($см^2$).

Значения средней скорости выщелачивания трития W для цементных компаундов представлены в табл. 6. Можно видеть, что наилучшей удерживающей способностью обладают блоки, покрытые эпоксидной смолой. Содержание масла практически не оказывает влияния на скорость выщелачивания, за исключением того случая, когда в состав компаунда вводили наименее плотный ТРГ с большим количеством масла (образец 12). В последнем случае скорость выщелачивания оказывается наименьшей. Объяснением может служить то, что при изготовлении соответствующего образца ТРГ использовали 1,5-кратный избыток CrO_3. В результате этого интеркалирование серной кислоты оказалось более глубоким, и после гидролиза образовался оксид графита с большим потенциалом расширения. Это привело к максимально полному удалению активных функциональных групп при термолизе и формированию химически инертной поверхности. Как было показано выше, именно химическая активность поверхности ТРГ ответственна за выщелачивание трития.

Таблица 6

Параметры уравнения (3), достоверность аппроксимации и средняя скорость выщелачивания трития из цементных компаундов (образцы 3 – 12)

№	$A \cdot 10^4$	B	R^2	$W \cdot 10^5$, $см^{-2} \cdot сут.^{-1}$
3	381	0,196	0,956	8,68
4	297	0,297	0,965	8,70
5	308	0,262	0,990	8,74
6	32	0,76	0,999	2,48
7	16	0,98	0,998	2,32
8	32	0,79	0,995	2,78
9	31	0,82	0,992	2,94
10	22	0,87	0,958	2,52
11	17	0,90	0,994	2,04
12	8	0,84	0,990	0,84

Кривые выщелачивания трития из битумных компаундов представлены на рис. 8–10. В табл. 7 приведены соответствующие параметры уравнения (3) и средние скорости выщелачивания трития. Можно видеть, что характерные значения показателя степени B для битумных компаундов лежат в диапазоне 0,7–0,85. Следовательно, для битумных, как и для покрытых смолой цементных компаундов, характерным является смешанный диффузионно-пограничный режим выщелачивания. Средние скорости выщелачивания трития минимальны для образцов, содержащих порядка 20 % масла (табл. 2). Высокая скорость выщелачивания, наблюдающаяся в случае образцов 2 и 3, может объясняться недостаточно полным перемешиванием битумного расплава и ТРГ, насыщенного маслом, и выходом ТРГ на поверхность блока. Увеличение скорости выщелачивания при увеличении содержания масла (образцы 8–9) говорит о достижении некоторой критической емкости компаунда по маслу.

Как следует из анализа полученных результатов, удерживающая способность битумных компаундов по отношению к тритию гораздо выше, чем у компаундов на основе цемента: скорости выщелачивания трития различаются на порядок величины. Очевидно, это связано с низкой влагопроницаемостью битума. Не исключено также, что контакт расплава битума и ТРГ приводит на стадии застывания к образованию взаимопроникающих структур, способствующих удержанию микрокапель масла в порах ТРГ. Изучение структуры такого компаунда может стать темой отдельного исследования.

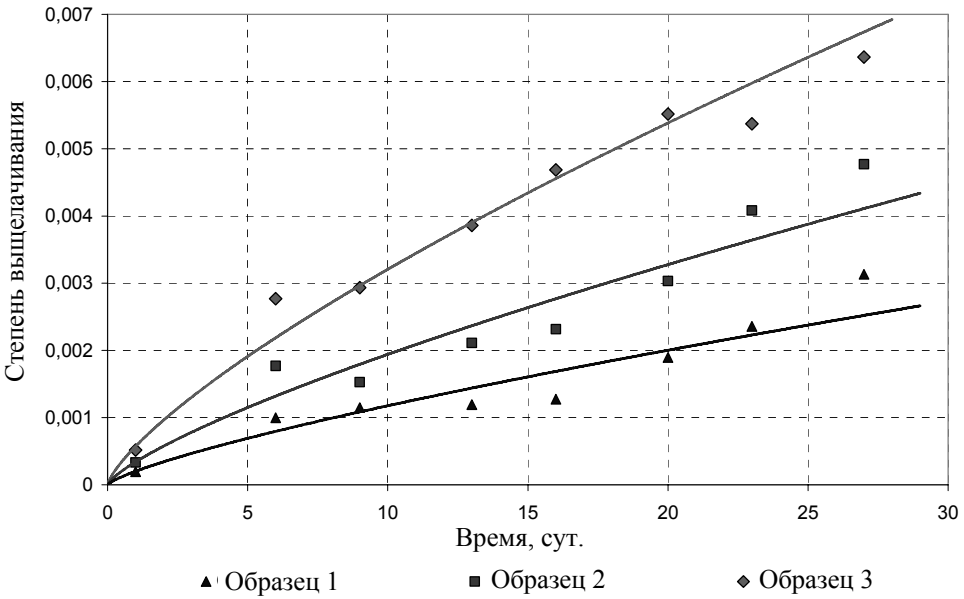


Рис. 8. Кривые выщелачивания трития из битумных компаундов (образцы 1–3)

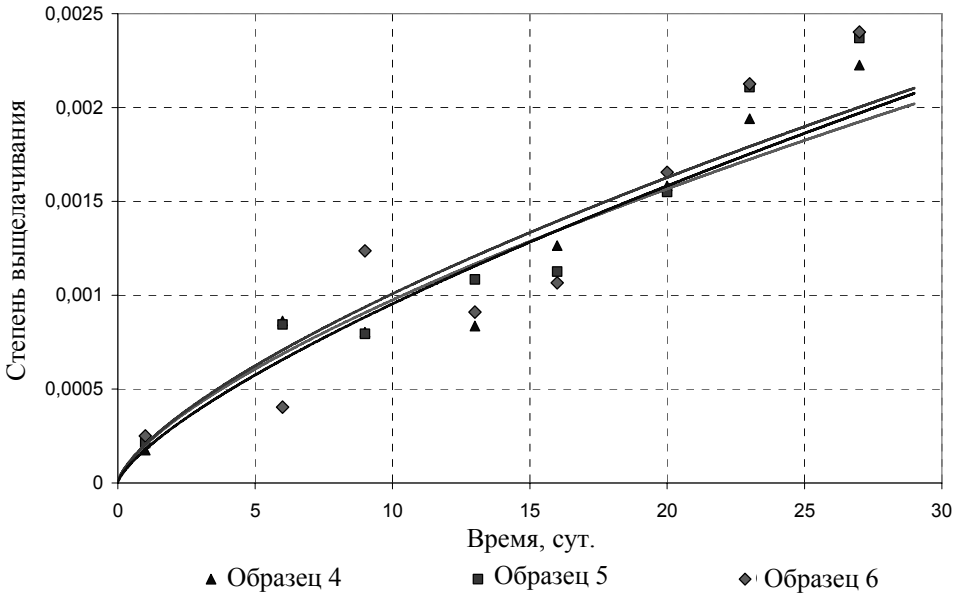


Рис. 9. Кривые выщелачивания трития из битумных компаундов (образцы 4–6)

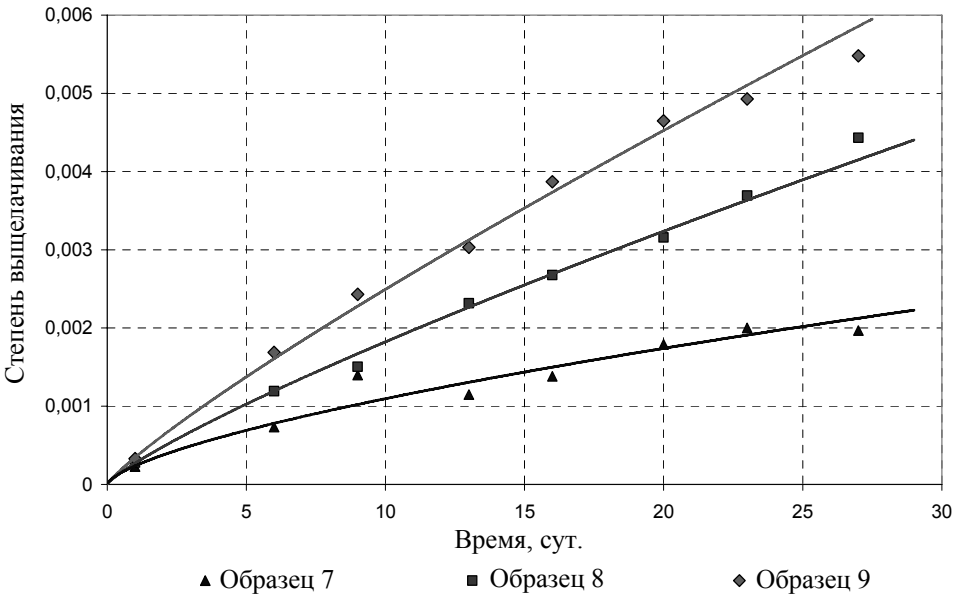


Рис. 10. Кривые выщелачивания трития из битумных компаундов (образцы 7–9)

Таблица 7

Параметры уравнения (3), достоверность аппроксимации и средняя скорость выщелачивания трития из битумных компаундов

№	$A \cdot 10^4$	B	R^2	$W \cdot 10^6$, см$^{-2} \cdot$ сут.$^{-1}$
1	2	0,77	0,955	3,08
2	3	0,76	0,958	5,31
3	6	0,75	0,982	8,64
4	2	0,73	0,952	2,96
5	2	0,69	0,957	3,03
6	2	0,68	0,855	2,78
7	2	0,67	0,963	3,49
8	3	0,83	0,997	7,06
9	3	0,86	0,997	10,6

Выводы

Как было найдено в результате проведенного исследования, ТРГ, синтезируемый сульфатным способом с использованием хромового ангидрида в качестве окислителя, является высокоэффективным сорбентом масел: поглощающая способность низкоплотного ТРГ может достигать 20 г/г. Материал обладает хорошей удерживающей способностью по отношению к выщелачиванию трития при контакте с водой. Скорость выщелачивания углеводородных компонентов (то есть, самого масла) ничтожно мала. Однако поверхность ТРГ проявляет химическую активность по отношению к тритийсодержащим компонентам отработанного масла: в результате их взаимодействия с поверхностью ТРГ изменяется химическая форма трития. Вследствие этого при контакте отвержденных отходов масел с водой наблюдается выщелачивание лабильного трития.

Лимитирующей стадией выщелачивания трития из композиций «отработанное масло – ТРГ» является диффузия в твердой фазе. Эффективный коэффициент диффузии трития при комнатной температуре имеет порядок $10^{-16} – 10^{-15}$ м^2/с. Для цементных и битумных компаундов, содержащих ТРГ и тритийсодержащее масло, определение коэффициентов диффузии затруднено в результате побочных физико-химических процессов. В качестве критерия, характеризующего удерживающую способность компаундов, предложено использовать среднюю скорость выщелачивания в течение определенного промежутка времени (доля начальной активности радионуклида, переходящего из твердой в жидкую фазу с единицы поверхности в единицу времени). Сравнение средних скоростей выщелачивания показывает, что битумные компаунды характеризуются лучшей удерживающей способностью, однако уступают цементным, главным образом, по такому показателю, как простота технологических операций по отверждению отходов.

Таким образом, результаты настоящей работы позволяют рекомендовать оба вышеописанных способа обращения с тритийсодержащими отходами масел для использования на радиохимических производствах.

Список литературы

1. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. М.: Энергоатомиздат. 1985, 205 с.

2. Sazonov A. B., Veretennikova G. V., Magomedbekov E. P. Interaction of Tritium with Oils and Tritiated Waste Oil Decontamination // Fusion Science and Technology. 2008. Vol. 54, N 2. P. 584–587.

3. Сазонов А. Б., Алешина А. В., Магомедбеков Э. П. Иммобилизация масляных тритийсодержащих отходов путем включения в цементную матрицу // Радиохимия. 2009. № 4. С. 363–365.

4. Яковлев А. В., Финаенов А. И., Забудьков С. Л., Яковлева Е. В. Терморасширенный графит: синтез, свойства и перспективы применения // Журнал прикладной химии. 2006. № 11. С. 1761–1771.

5. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 3. Пер. с англ. М.: Мир. 1988, 284 с.

6. Сорокина Н. Е., Никольская И. В., Ионов С. Г., Авдеев В. В. Интеркалированные соединения графита акцепторного типа и новые углеродные материалы на их основе // Известия академии наук. Серия Химическая. 2005. № 8. С. 1699–1716.

7. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. проф. Я. С. Уманского. М.: Гос. изд. ф.-м. лит. 1961, 865 с.

8. Романков П. Г., Фролов В. Ф. Массообменные процессы химической технологии. Л.: Химия. 1990, 384 с.

РАЗДЕЛИТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА С МЕМБРАННЫМИ КОНТАКТНЫМИ УСТРОЙСТВАМИ ДЛЯ ДЕТРИТИЗАЦИИ ЛЕГКОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ ВОДА-ВОДОРОД

А. Ю. Чеботов, С. Г. Третьякова, И. Л. Растунова

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва
rastunov@rctu.ru

В докладе представлена лабораторная разделительная установка, предназначенная для детритизации легкой воды методом химического изотопного обмена в системе вода-водород. Разделительная колонна расположена горизонтально и состоит из 18 мембранных контактных устройств, включающих в себя мембрану типа Nafion и платиновый гидрофобный катализатор РХТУ-3СМ. Представлены результаты исследования и математическое описание массообменных характеристик процесса в зависимости от условий и состояния мембраны.

Введение

Появление задачи разделения изотопов водорода связано с рождением ядерной энергетики. Первой крупной проблемой, связанной с разделением изотопов водорода, было получение тяжелой воды для использования в качестве замедлителя нейтронов первых ядерных реакторов. Позже, в процессе развития ядерной технологии, появился ряд дополнительных задач в области разделения изотопов водорода, связанных, во-первых, с поддержанием заданного состава замедлителя тяжеловодных ядерных реакторов (т. е. извлечением из тяжеловодного замедлителя образующихся в процессе эксплуатации реактора трития и протия) и, во-вторых, с извлечением трития из технологических потоков на предприятиях ЯТЦ. Очистка от трития легководных отходов до уровня, позволяющего сбрасывать очищенный поток в окружающую среду при одновременном уменьшении объемов тритийсодержащих радиоактивных отходов, подлежащих захоронению, является важной международной экологической задачей. Одним из наиболее перспективных методов разделения изотопов водорода является химический изотопный обмен между водородом и водой. Процесс химического изотопного обмена в системе вода-водород при использовании гетерогенного катализатора проходит по следующим реакциям:

$$\overset{\text{Cat}}{H_2O_{(ж)} + HX_{(г)} \leftrightarrow HXO_{(ж)} + H_{2(г)}} \qquad \text{(КИО)}$$

$$HXO_{(п)} + H_2O_{(ж)} \leftrightarrow H_2O_{(п)} + HXO_{(ж)} \qquad \text{(ФИО)}$$

$$H_2O_{(ж)} + HX_{(г)} \leftrightarrow HXO_{(ж)} + H_{2(г)} \qquad \text{(ХИО)}$$

где X – тяжелый изотоп водорода – дейтерий (D) или тритий (T).

Первая стадия представляет собой каталитический изотопный обмен между парами воды и водородом (КИО). Вторая стадия представляет собой процесс фазового изотопного обмена паров воды и жидкой воды (ФИО) и катализатора не требует. Традиционно процесс проводят в вертикальных разделительных колоннах с использованием насадочных контактных устройств, включающих в себя гидрофобный катализатор и гидрофильную насадку. В РХТУ им. Д. И. Менделеева для осуществления данного процесса было разработано контактное устройство мембранного типа (КУМТ), отличительной особенностью которого является пространственное отделение катализатора от потока жидкой воды, что позволяет использовать негидрофобные по своей природе катализаторы и повысить пропускную способность контактных устройств [1]. Кроме этого, конструкция КУМТ позволяет создавать на их базе разделительные колонны, не требующие вертикального расположения [2], что создает предпосылки для создания компактных разделительных модулей, а в перспективе – мобильных установок детритизации легководных отходов. В настоящей работе представлены результаты испытаний экспериментальной установки с КУМТ, предназначенной для решения задачи детритизации легкой воды.

Описание экспериментальной установки и методика испытаний

Для проведения исследований, направленных на изучение эффективности процесса детритизации в режиме очистки легкой воды с одновременным извлечением и концентрированием трития, была создана лабораторная установка, принципиальная схема которой представлены на рис. 1.

Центральным элементом установки является колонна химического изотопного обмена, представляющая собой последовательно соединенные между собой контактные устройства мембранного типа (КУМТ) в количестве 18 штук. Каждая ячейка КУМТ включает в себя жидкостное и парогазовое пространства с объемами по 10 мл, разделенные сульфокатионитной полимерной мембраной МФ-4СК (аналог Nafion) [3]. Площадь мембраны в одной ячейке составляет 43 $см^2$. В парогазовое пространство КУМТ помещен платиновый гидрофобный катализатор РХТУ-3СМ (Pt/СДВБ) [4]. Объем катализатора, загружаемого в одну ячейку КУМТ, составляет 10 $см^3$, что соответствует массе 2,71±0,02 г. Ввод потока тритированной воды осуществляется в середину колонны, при этом концентрирующая часть включает в себя 6 КУМТ, а исчерпывающая – 12 КУМТ. Исчерпывающая часть колонны орошается природной водой.

Вода природного изотопного состава ($Lн_2о$) из емкости (1) с помощью мембранного насоса (2) поступает в емкость смешения (3), откуда с помощью мембранного насоса (4), предварительно нагреваясь до температуры опыта в теплообменнике-подогревателе (5), она поступает на орошение исчерпывающей части разделительной колонны (9).

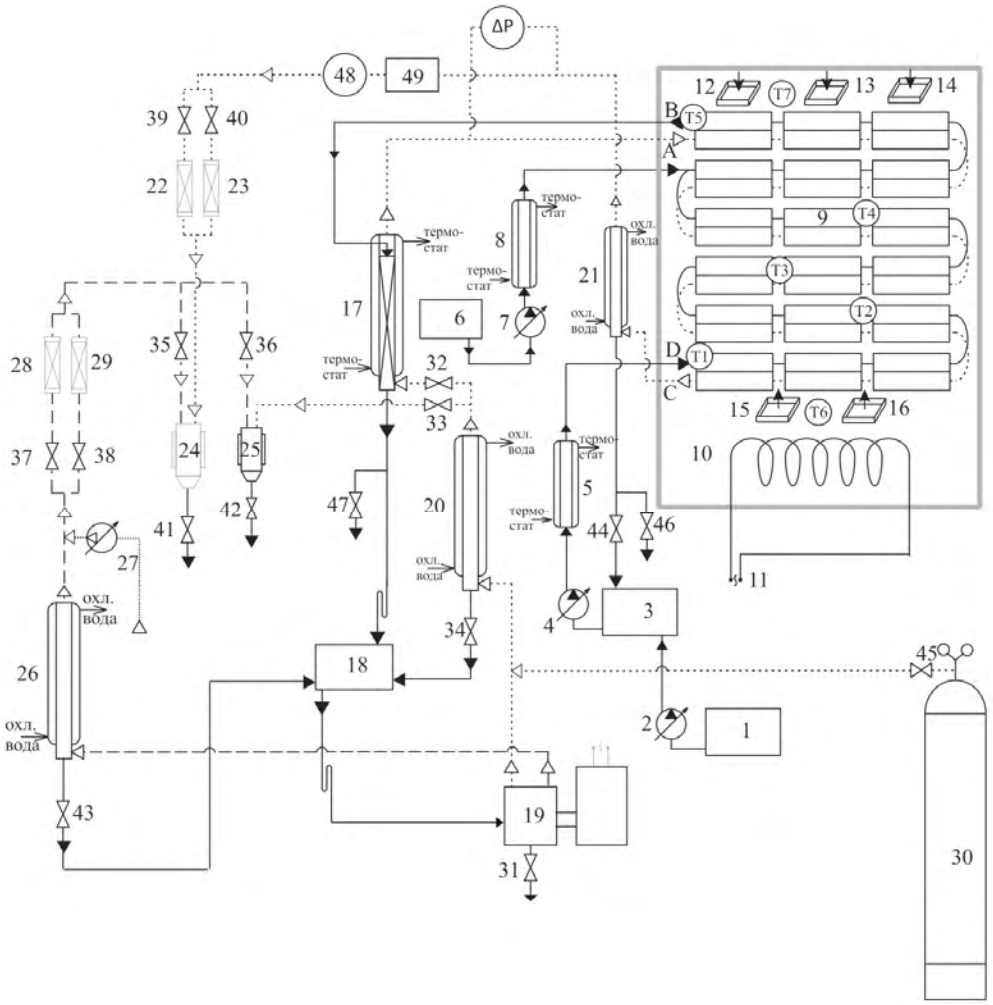


Рис. 1. Принципиальная схема установки детритизации воды методом химического изотопного обмена водорода с водой: 1 – емкость с водой природного изотопного состава; 2, 4, 7 – мембранный насос ProMinent gamma/L; 3 – емкость смешения; 5, 8 – теплообменник подогреватель; 6 – емкость питающего потока; 9 – разделительная колонна, состоящая из КУМТ; 10 – воздушный термостат; 11 – нагрев колонны с помощью ЛУНГ 1 и ЛУНГ 2; 12–16 – система принудительного распределения воздушных потоков (кулеры); 17 – насысительная колонна; 18 – приемная емкость для обогащенной воды; 19 – электролизный блок; 20, 21, 26 – холодильники-конденсаторы (сепараторы); 22, 23, 28, 29 – сорбционная колонка с силикагелем; 24, 25 – горелки; 27 – газовый насос; 30 – баллон с аргоном; 32–40, 43–45 – двухходовые краны (запорные устройства); 31,41,42,46,47 – пробоотборники; 48 – датчик гигрометра Center-314; 49 – регулятор давления; ΔP – дифференциальный манометр; T1–T7 – термопары

Колонна (9) помещена в воздушный термостат (10) с принудительной циркуляцией воздушных потоков с помощью кулеров (12–16), и обогревается с помощью ленточных углеродных нагревателей (ЛУНГ). Обогрев нижних

3 этажей производится с помощью ЛУНГ-1, обогрев верхних – с помощью ЛУНГ-2. Регулировка температуры осуществляется автоматически с помощью измерителя – регулятора ТРМ-138 (Овен), в качестве первичных датчиков используются термопары типа ТХК. Температура фиксируется в семи точках колонны с помощью термопар (Т1-Т7).

В среднюю часть (на четвертый уровень) колонны происходит подача питающего потока тритированной воды (F) из емкости (6) с помощью насоса (7), который предварительно подогревается до температуры колонны в подогревателе (8). На выходе из концентрирующей части колонны (шестой уровень) вода попадает в насытительную колонну (17), а затем через гидрозатвор попадает в приемною емкость (18), из которой происходит питание электролизного блока (19).

Водород из электролизного блока (19) поступает в холодильник-сепаратор (20) для отделения паров воды, уносимых из электролизера, а затем попадает в насытительную колонну (17), где насыщается при температуре колонны парами воды, выходящей из разделительной колонны (9), и далее поступает в концентрирующую часть колонны (9).

На выходе из исчерпывающей части (первый уровень) колонны (9) пароводородная смесь поступает в холодильник-сепаратор (21), где происходит основное отделение конденсированной воды, который стекает в емкость смешения (3), и с потоком орошающей воды (L_{H_2O}) возвращается в колонну. Влажность выходящего из сепаратора (17) водорода контролируется с помощью гигрометра Center-314 (48). Далее поток водорода поступает в сорбционную колонку с силикагелем (в зависимости от положения кранов (39 и 40) одна из ловушек активна, а в другой происходит смена силикагеля), а затем – в пламенную горелку (24), где окисляется до воды в потоке электролитического кислорода. Для обеспечения полноты сгорания водорода в горелку подается также поток воздуха в таком количестве, чтобы коэффициент избытка кислорода составлял 1,05. Кислород из электролизера (19), пройдя холодильник-сепаратор (26), смешивается с атмосферным воздухом, нагнетаемым воздушным насосом (27), осушается в сорбционной колонке с силикагелем (28 или 29), и далее направляется в горелку.

Гидравлическое сопротивление в колонне определяется с помощью подключенного дифференциального манометра (ΔР), подключенного к газовой линии до и после колонны. Перед началом эксперимента установка тщательно продувается инертным газом (аргоном) из баллона (30) для предотвращения возможности образования в полостях установки водородно-кислородной смеси.

Для изотопного анализа в ходе эксперимента периодически осуществляется отбор следующих проб: водорода на выходе из колонны ($y_в$) из горелки (24); конденсата паров воды на выходе из колонны ($z_в$) после сепаратора (21) через пробоотборник (46); воды на выходе из колонны ($x_н$) через пробоотборник (47); водорода на входе в колонну ($y_н$) из горелки (25); воды в электролизере ($x_{эл}$) через пробоотборник 31.

После выхода колонны на стационарный режим отбирали пробы для изотопного анализа. По результатам анализа рассчитывали массообменные характеристики процесса разделения в колонне:

• степень разделения по колонне (К) рассчитывали как:

$$K = \frac{x_{\text{н}}}{y_{\text{в}}}; \tag{1}$$

• степень разделения в концентрирующей ($К_к$) и исчерпывающей ($К_и$) частях колонны:

$$K_{\text{и}} = \frac{y_F}{y_{\text{в}}}, \tag{2}$$

$$K_{\text{к}} = \frac{x_{\text{н}}}{x_F}; \tag{3}$$

• расчет числа теоретических ступеней разделения в концентрирующей $\left(N_{\text{к}}\right)$ и исчерпывающей $\left(N_{\text{и}}\right)$ частях колонны осуществляли графоаналитическим способом по следующей формуле [5]:

$$N_i = \frac{\ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right)}{\ln\left(\frac{\alpha_i}{\lambda}\right)}; \tag{4}$$

где a_2 и a_1 – расстояние между рабочей и равновесной линиями в диаграмме Мак Кэба-Тиле на верхнем и нижнем концах обменной части колонны $\left(a_2 > a_1\right)$; α_i – коэффициент разделения в системе газ-жидкость при рабочей температуре для соответствующей изотопной смеси (протий-дейтерий или протий-тритий); λ – мольное соотношение потоков газа и жидкости.

• число единиц переноса в концентрирующей $\left(N_{\text{у}}\right)$ и исчерпывающей $\left(N_{\text{уи}}\right)$ частях колонны:

$$N_{\text{у}} = N\frac{\alpha}{\alpha-\lambda}\ln\frac{\alpha}{\lambda}; \tag{5}$$

$$N_{\text{уи}} = N_{\text{и}}\frac{\alpha}{\alpha-\lambda_{\text{и}}}\ln\frac{\alpha}{\lambda_{\text{и}}}; \tag{6}$$

• суммарный для всей колонны коэффициент массопередачи ($К_{оу}$) рассчитывали:

$$K_{\text{оу}} = \frac{G_{n-\text{г}}N_{\text{у}}^{\Sigma}}{S_M}, \tag{7}$$

где $G_{n-\text{г}}$ – поток паро-водородной смеси при условиях эксперимента, м^3/с; $N_{\text{у}}^{\Sigma} = N_{\text{у}} + N_{\text{уи}}$ – суммарное число единиц переноса в колонне; $S_{\text{М}} = 7{,}74\cdot10^{-2}\ \left(\text{м}^2\right)$.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Исследование массообменных характеристик процесса детритизации легкой воды проводили в диапазоне давлений 0,1–0,2 МПа при температурах 323 – 353 К и нагрузке по газу 60–150 л/ч (н.у.). Результаты экспериментов представлены в табл. 1–3. Показано, что увеличение температуры и нагрузки по газу и приводит к росту, а увеличение давления – к снижению коэффициента массопередачи процесса изотопного обмена в контактных устройствах мембранного типа. Показано, что применение мембраны МФ-4СК, предварительно подвергнутой циклу «модификация – регенерация» позволяет повысить эффективность массообмена в разделительной колонне в 1,5–2 раза по сравнению с промышленной мембраной.

Таблица 1

Зависимость массообменных характеристик ХИО в колонне от величины потока водорода P = 0,1 МПа; T = 333 К; α = 5,22; λ' = 0,273; λ = 1; $\lambda_и$ = 4

G_{H2}, л/ч	Концентрирующая часть			Исчерпывающая часть			$K_{оу}\cdot10^3$, м/с
	K	N	$N_у$	$K_и$	$N_и$	$N_{уи}$	
60	1,51	0,62	1,24	24,10	9,49	10,81	4,03±0,26
100	1,25	0,33	0,68	13,05	7,69	8,76	5,13±0,35
150	1,05	0,07	0,15	7,95	6,18	7,04	6,01±0,32

Таблица 2

Зависимость массообменных характеристик ХИО в колонне от температуры P = 0,1 МПа; G_{H_2} = 100 л/ч; λ = 1; $\lambda_и$ = 4; α = (5,61–4,582)

T, К	λ'	Концентрирующая часть			Исчерпывающая часть			$K_{оу}\cdot10^3$, м/с
		K	N	$N_у$	$K_и$	$N_и$	$N_{уи}$	
323	0,160	1,26	0,32	0,69	15,50	6,43	7,57	4,07±0,26
333	0,273	1,25	0,33	0,68	13,05	7,69	8,76	5,13±0,35
343	0,485	1,18	0,25	0,51	9,39	8,94	9,86	6,95±0,36
348	0,669	1,16	0,20	0,39	8,03	9,73	10,56	8,08±0,23
353	0,955	1,06	0,093	0,18	5,08	9,51	10,17	9,32±0,38

Таблица 3

Зависимость массообменных характеристик ХИО в колонне от давления T = 333 К; α = 5,22; G_{H_2} = 100 л/ч; λ = 1; $\lambda_и$ = 4

P, МПа	λ'	Концентрирующая часть			Исчерпывающая часть			$K_{оу}\cdot10^3$, м/с
		K	N	$N_у$	$K_и$	$N_и$	$N_{уи}$	
0,1	0,273	1,25	0,33	0,68	13,05	7,69	8,76	5,13±0,35
0,15	0,167	1,20	0,27	0,65	13,30	7,71	8,78	3,25±0,21
0,2	0,120	1,23	0,31	0,63	13,18	7,69	8,75	2,38±0,36

На основании экспериментальных данных было разработано аналитическое описание процесса массообмена в контактных устройствах мембранного типа на основании уравнений аддитивности сопротивлений массопереносу:

$$\frac{1}{K_{\text{оу}}} = \frac{1}{\beta_{\text{п–г}}} + \frac{1}{\lambda'\beta_{\text{п}}} + \frac{1}{\beta_{\text{пп}}} + \frac{1}{\beta_{\text{м}}} + \frac{1}{\beta_{\text{MD}}}, \quad (8)$$

где $K_{\text{оу}}$ – коэффициент массопередачи (м/с); $\beta_{\text{п–г}}$ – коэффициент массоотдачи в ядре парогазового потока (м/с); $\beta_{\text{п}}$ – коэффициент массоотдачи в порах катализатора (м/с); $\beta_{\text{м}}$ – коэффициент массоотдачи, учитывающий перенос воды с поверхности мембраны в парогразовый поток в ламинарном приграничном слое (м/с); $\beta_{\text{пп}}$ – коэффициент продольного перемешивания, учитывающий отклонение от модели идеального вытеснения (м/с); β_{MD} – коэффициент массоотдачи, учитывающий диффузию молекул воды в теле мембраны (м/с); λ' – мольное отношение потоков пар-водород, учитывающее концентрацию пара при различных температуре и давлении.

Для определения значений $\beta_{\text{п–г}}$, $\beta_{\text{п}}$, $\beta_{\text{пп}}$ использованы критериальные уравнения расчета сопротивлений массопереносу в зернистом слое. Коэффициент массоотдачи в газовой фазе $\beta_{\text{п–г}}$ рассчитывается по уравнению:

$$\beta_{\text{п–г}} = \frac{D_{\text{п–г}} N_{\text{и}}}{d_{\text{э}}}, \quad (9)$$

где $D_{\text{п–г}}$ – коэффициент диффузии в парогазовой смеси, м^2/с; $N_{\text{и}}$ – критерий Нуссельта; $d_{\text{э}}$ – эквивалентный диаметр, м.

Коэффициент массоотдачи в порах катализатора $(\beta_{\text{п}})$ рассчитывается по уравнению

$$\beta_{\text{п}} = \frac{10 D_{\text{п}}}{d}, \quad (10)$$

где d – диаметр зерна катализатора, м; $D_{\text{п}}$ – коэффициент диффузии в порах:

$$D_{\text{п}} = \frac{\varepsilon_{\text{г}} D_{\text{п-г}}}{2}\left[1 - \exp\left(-\frac{4 r_{\text{п}}}{3 D_{\text{п-г}}}\sqrt{\frac{8RT}{M_{\text{п-г}}}}\right)\right], \quad (11)$$

где $r_{\text{п}}$ – радиус пор, $\left(r_{\text{п}} \approx 3{,}3 \cdot 10^{-6}\ \text{м}\right)$; $D_{\text{п-г}}$ – коэффициент диффузии парогазовой смеси, м^2/с; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; $M_{\text{п-г}}$ – средняя молекулярная масса парогазовой смеси при условиях процесса, кг/моль; $\varepsilon_{\text{г}}$ – пористость.

Коэффициент массоотдачи, учитывающий продольное перемешивание $(\beta_{\text{пп}})$, т. е. отклонение от режима идеального вытеснения в парогазовом пространстве КУМТ, рассчитывается по формуле:

$$\beta_{\text{пп}} = 0,0567 \frac{w}{1-\varepsilon} \text{Re}^{0,22}, \quad (12)$$

где ε – порозность; w – скорость парогазового потока через слой катализатора, м/с; Re – критерий Рейнольдса потока парогазовой смеси в слое катализатора в КУМТ.

Для расчета сопротивления массопереносу в приграничном слое мембраны предложено уравнение:

$$\beta_{\text{м}} = 0,387 \frac{D_{\text{п-г}}}{l_{\text{м}}} \text{Re}_x^{0,804} Sc^{0,1364}, \quad (13)$$

где $\beta_{\text{м}}$ – коэффициент массоотдачи в приграничном слое мембраны, м/с; Sc – критерий Шмидта; Re_x – критерий Рейнольдса в приграничном слое; $l_{\text{м}}$ – сумма диаметров мембран во всех КУМТ; $D_{\text{п-г}}$ – коэффициент диффузии в парогазовой смеси.

Для расчета коэффициента массоотдачи в мембране предложено следующее уравнение:

$$\beta_{\text{MD}} = \frac{D_{\text{м}}}{\delta}, \quad (14)$$

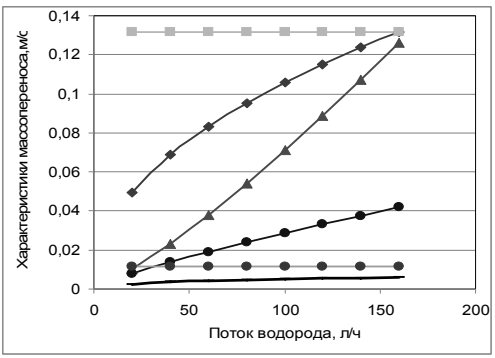
где β_{MD} – коэффициент массоотдачи, учитывающий диффузию молекул воды в теле мембраны, м/с; δ – толщина рабочей мембраны, м; $D_{\text{м}}$ – коэффициент диффузии воды в мембране (м^2/с):

$$D_{\text{м}} = \frac{kT}{6\pi\eta_c r}\left(\frac{W}{W_0}\right), \quad (15)$$

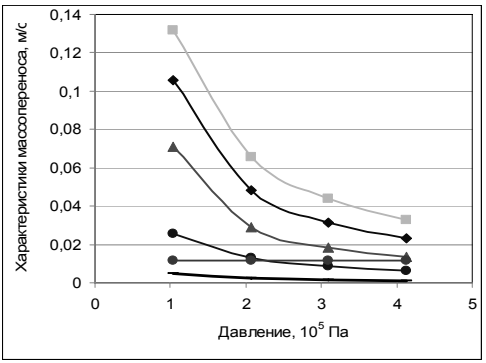
где W – проницаемость мембраны в рабочем состоянии, моль/(с·м^2); W_0 – проницаемость гипотетической мембраны нулевой толщины, моль/(с·м^2); k – константа Больцмана; T – температура, К; η_c – кинематическая вязкость воды; r – радиус сферической молекулы воды.

На рис. 2 представлены зависимости изменения коэффициентов массоотдачи и коэффициента массопередачи от условий процесса, полученные с использованием нового алгоритма расчета.

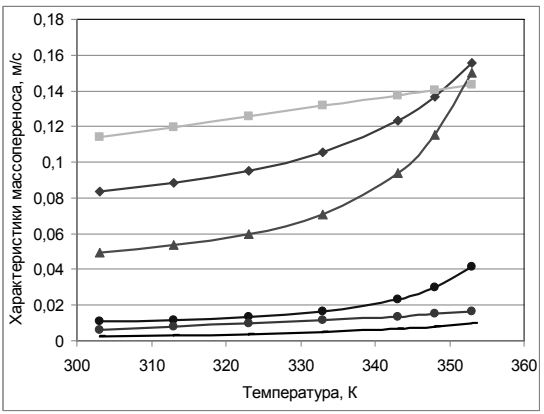
Из рисунков наглядно видно, что при всех рассмотренных условиях процесс массопереноса в КУМТ лимитируется процессами, связанными с мембраной. Однако, при повышенном давлении основное сопротивление массопереносу оказывается в ламинарном приграничном слое мембраны. При этом тенденции изменения коэффициентов массопередачи в целом соответствуют экспериментальным данным.

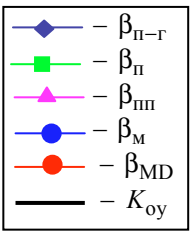


а



б





в

Рис. 2. Зависимость массообменных характеристик в КУМТ от условий эксперимента: а – от потока водорода (T = 333 К, P = 0,1 МПа); б – от давления (G_{H_2} = 100 л/ч, T = 333 К); в – от температуры (G_{H_2} = 100 л/ч, P = 0,1 МПа)

В заключение было проведено сравнение значений коэффициентов массопередачи, полученных с использованием предложенного алгоритма с экспериментальными данными (табл. 4).

Как видно из представленных данных, значения $K_{oy}^{расч}$, полученные с использованием предложенного в настоящей работе алгоритма в пределах точности определения $K_{oy}^{эксп}$ адекватно описывают массообмен в КУМТ во всех рассмотренных условиях проведения процесса.

Таким образом, разработанный в рамках настоящей работы алгоритм может использоваться при проектировании разделительных установок на базе КУМТ с мембраной МФ-4СК и катализатором РХТУ-3СМ.

Таблица 4

Расчетные и экспериментальные значения коэффициента массопередачи процесса ХИО в КУМТ с мембраной МФ-4СК после цикла «модификация-регенерация»

Параметр	λ'	$K_{oy}^{эксп} \cdot 10^3$, м/с	$K_{oy}^{расч} \cdot 10^3$, м/с
$P = 0{,}1$ МПа, $T = 333$ К			
$G_{H_2} = 60$ л/ч	0,273	4,03±0,26	4,08
$G_{H_2} = 100$ л/ч		5,13±0,35	5,01
$G_{H_2} = 150$ л/ч		6,01±0,32	5,70
$P = 0{,}1$ МПа, $G_{H_2} = 100$ л/ч			
$T = 333$ К	0,273	5,13±0,35	5,01
$T = 343$ К	0,486	6,95±0,36	6,69
$T = 353$ К	0,995	9,32±0,38	9,47
$T = 333$ К, $G_{H_2} = 100$ л/ч			
$P = 0{,}1$ МПа	0,273	5,13±0,35	5,01
$P = 0{,}2$ МПа	0,120	2,38±0,36	2,36

Список литературы

1. Розенкевич М. Б., Растунова И. Л. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой. Пат. РФ. № 2375107, опубл.10.12.2009. Бюлл. № 3.

2. Rozenkevich M. B., Rastunova I. L. The Ways to Increase Light Water Detritiation Efficiency by Chemical Isotope Exchange between Hydrogen and Water in Membrane Contact Devices //Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. N 4. P. 1407–1410.

3. Hsu W. Y., Gierke T. D. Ion Transport and Clustering in Nafion Perfluorinated Membranes // J. Memb. Sci., 1983. N13. P. 307–326.

4. Сахаровский Ю. А., Никитин Д. М., Магомедбеков Э. П. и др. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой. Пат. РФ. № 2307708. Опубл. 10.10.2007. Бюлл. № 28.

5. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Райтман А. А., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А., Хорошилов А. В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ. 2003. 376 с.

ТЕРМОДЕСОРБЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЛУЧЕННОГО БЕРИЛЛИЯ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК

А. О. Садвакасова, И. Л. Тажибаева, Е. А. Кенжин, Ю. Н. Гордиенко, Т. В. Кульсартов, Н. И. Барсуков, Е. Ю. Тулубаев, Ю. В. Понкратов

Институт Атомной Энергии НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан
sadvakassova@nnc.kz

В представленной работе приводятся экспериментальные результаты термодесорбционных исследований газовыделения из образцов бериллия различных марок, облученных на реакторах БН-350 (Казахстан), JMTR (Япония) и ИВГ.1М (Казахстан). В экспериментах были получены кинетические зависимости выделения молекул газа из образцов, по которым определялись данные по составу и количеству компонентов газа. Для моделирования экспериментальных кинетик предложена феноменологическая модель и разработана программа, получены эффективные коэффициенты диффузии трития и гелия в исследуемых образцах, а также энергии активации этих процессов.

Введение

Одной из проблем термоядерного синтеза является выбор конструкционных материалов, способных выдержать в процессе работы ТЯР высокие термические и нейтронные нагрузки на стационарных режимах, а так же при срывах плазмы. В настоящее время активно ведутся работы по реализации проекта ИТЭР, в котором плазмообращенным материалом, а так же материалом для элементов замедлителя и отражателя бланкета будет бериллий. В процессе работы ИТЭР бериллий будет подвержен значительным радиационным повреждениям под воздействием нейтронного излучения. Облучение бериллия быстрыми частицами способствует образованию и накоплению в нем радиационных дефектов, а также ядер гелия и трития, которые образуются в нем в результате протекания ядерных реакций на атомах бериллия. До сих пор полная картина процессов взаимодействия трития с бериллием не является очевидной, существует значительное расхождение по определенным параметрам взаимодействия изотопов водорода с бериллием для данных, полученных различными авторами [1–8]. Целью проводимых исследований являлось изучение поведения трития и определение эффективных коэффициентов диффузии и энергии активации трития в бериллии различных марок.

Объекты исследования

В представляемой работе приводятся результаты серии термодесорбционных экспериментов (далее ТДС) по исследованию газовыделения из образ-

цов некоторых марок бериллия, предварительно облученных на реакторах БН-350 (Казахстан), ИВГ.1М (Казахстан), JMTR (Япония).

1. Бериллий, облученный на реакторе БН-350 (Образцы партии «Б-1»). Исследуемые образцы (рис. 2) диаметром 9 мм и различной толщины (1 и 2 мм) были вырезаны из стержня, спеченного дистиллированного бериллия марки ДВ-56, изготовленного на Ульбинском машиностроительном заводе (рис. 1). Бериллиевый стержень облучался на реакторе БН-350 в течение 300 эффективных суток до флюенса по быстрым нейтронам ($E > 0{,}1$ МэВ) порядка $5 \cdot 10^{21}$ н/см^2, после чего в 1996 году был выгружен из реактора.

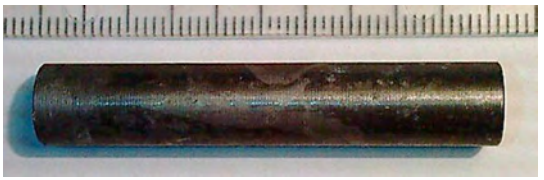


Рис. 1. Фрагмент бериллиевого стержня марки ДВ-56, облученного на реакторе БН-350

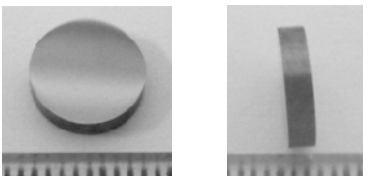


Рис. 2. Образец для термодесорбционных экспериментов

Таблица 1

Химический состав бериллия марки ДВ-56

Элементы	Be	Si	Fe	Al	C	BeO
Содержание, %	98,64	0,013	0,055	0,02	0,072	1,2

2. Бериллий, облученный на реакторе JMTR (Образцы партии «Б-2»). Из фрагмента бериллиевого стержня, приготовленного методом горячего прессования и выдавливания в форме цилиндра диаметром 30 мм, облученного на реакторе JMTR потоком тепловых нейтронов примерно $8{,}0 \cdot 10^{13}$ н/см$^2 \cdot$с и потоком быстрых нейтронов примерно $7{,}5 \cdot 10^{12}$ н/см$^2 \cdot$с до флюенса порядка 10^{20} н/см^2 и выгруженного из реактора в 1974 году, были вырезаны образцы в форме квадратов толщиной 1,5 мм и размерами 6×6 мм. Внешний вид фрагмента бериллиевого стержня и изготовленных образцов показан на рис. 3 и 4, химический состав бериллия из реактора JMTR представлен в табл. 2.

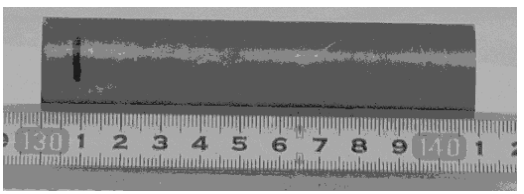


Рис. 3. Фрагмент бериллиевого стержня, облученного на реакторе JMTR

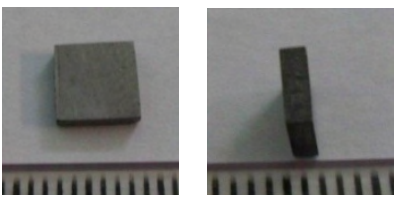


Рис. 4. Образец для термодесорбционных экспериментов

Таблица 2

Химический состав бериллия реактора JMTR

Элементы	Be	BeO	Fe	Al	Si	Mg	N	Cl	Ni	Др.
Содержание, %	98,3	1,7	0,16	0,1	0,08	0,05	0,05	0,04	0,03	0,08

3. Бериллий, облученный на реакторе ИВГ.1М (Образцы партии «Б-3»). Также были исследованы бериллиевые образцы в форме полудисков диаметром 4,5 мм и толщиной от 1 до 1,5 мм, вырезанных из бериллиевого стержня марки ТШГ-200 длиной 56 мм и диаметром 9 мм, облученного в реакторе ИВГ.1М до флюенса по быстрым нейтронам ($E > 0{,}1$ МэВ) порядка $10^{19} - 10^{20}$ н/см^2 и выгруженного из реактора в 2010 году. Внешний вид бериллиевого стержня и изготовленных образцов показан на рис. 5 и 6, химический состав бериллия марки ТШГ-200 представлен в табл. 3.



Рис. 5. Фрагмент бериллиевого стержня, облученного на реакторе ИВГ.1М

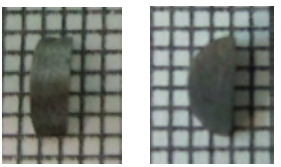


Рис. 6. Образец для термо-десорбционных экспериментов

Таблица 3

Химический состав бериллия марки ТШГ-200

Элементы	Be	Fe	Al	Si	Cr	F	O	C	Ti	Др.
Содержание, %	97,8	0,25	0,03	0,04	0,05	0,002	1,3	0,12	0,04	0,08

Экспериментальная установка и методика проведения экспериментов

Эксперименты по термодесорбции образцов облученного бериллия проводились в ИАЭ НЯЦ РК, расположенного в г. Курчатов, Казахстан, на экспериментальной установке ВИКА. Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис. 7, технические характеристики сведены в табл. 4.

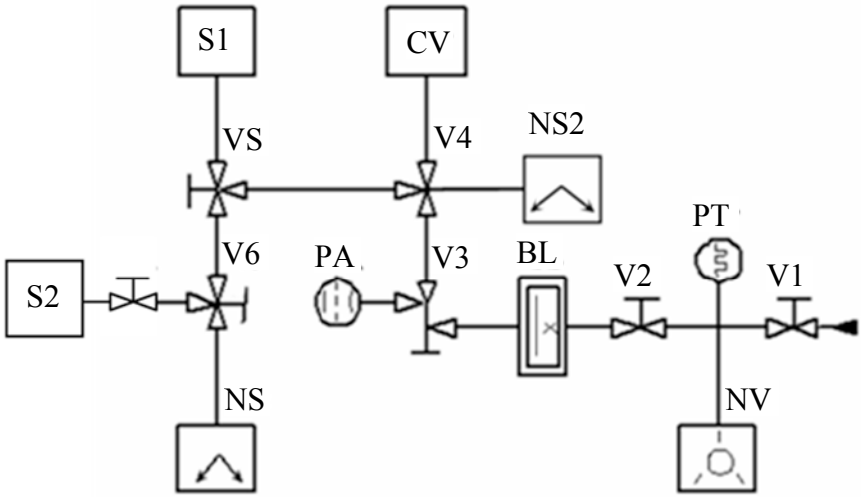


Рис. 7. Принципиальная схема экспериментальной установки ВИКА: PA – вакуумметр ионизационный; PT – вакуумметр; NS – магниторазрядный насос НОРД-100; V – вакуумный вентиль; NS2 – магниторазрядный насос НОРД-250; NV – насос НВР-5 ДМ; BL – азотная ловушка; S1 – омегатронный датчик РМО-13 масс-спектрометра ИПДО-2; S2 − датчик квадрупольного анализатора остаточных газов (RGA-100); CV – рабочая камера

Таблица 4

Технические характеристики установки ВИКА

Интервал рабочих температур	от 30 до 1500 °C;
Давление в рабочем объеме камеры	при 1500 °C 10^{-5} Па;
Точность автоматического поддержания температуры относительно заданной	± 0,5 °C;
Диапазон скоростей нагрева образца	от 2 до 50 °C/мин

Методика проведения исследований заключалась в следующем: изготовленный образец облученного бериллия обезжиривался, загружался в тигель рабочей камеры экспериментальной установки (рис. 8). После этого проводилась дегазация образца при температуре примерно 150 °C в течение четырех часов при непрерывной откачке вакуумными насосами. Затем образец охлаждался до комнатной температуры и далее проводился эксперимент по нагреву бериллиевого образца. Каждый из исследуемых образцов линейно нагревался до температуры 1250 °C с регистрацией выделяющихся газов с массовыми числами 3 (^{3}He), 4 (^{4}He и HT), 6 (T_2), 18 (H_2O), 20 (HTO) и 22 (T_2O). Скорость линейного нагрева варьиро-

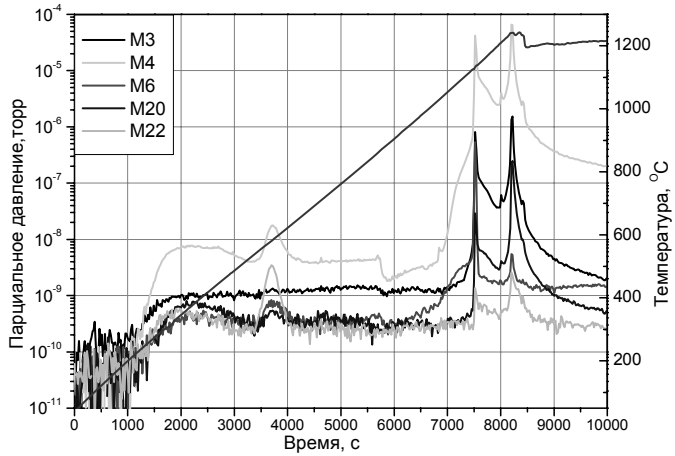


Рис. 8. Вакуумная камера с образцом

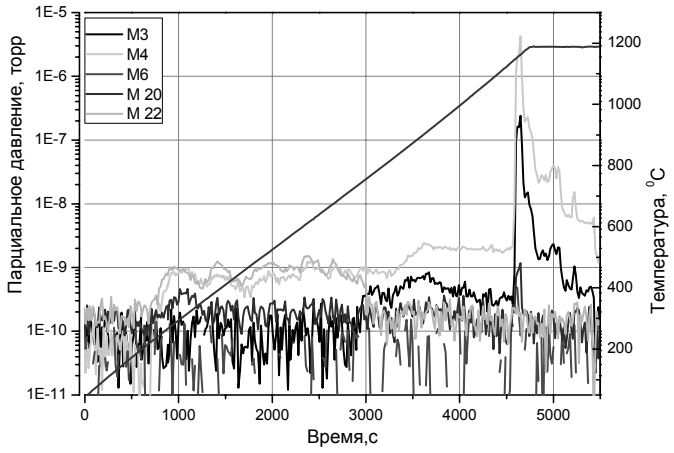
валась в диапазоне от 5 до 20 °С/мин. Нагрев образца осуществлялся путем прямого пропускания электрического тока через нагреватель с тиглем и с жестко закрепленной на тигле вольфрам-рениевой термопарой (ВР5/20).

Результаты ТДС экспериментов

В ходе проведения ТДС-экспериментов с облученными образцами бериллия партий Б-1, Б-2, Б-3 были получены временные зависимости изменения парциальных давлений исследуемых газов в камере установки (характерные кривые представлены на рис. 9).



а



б

Рис. 9. Выделение регистрируемых газов из образцов партии Б-1, Б-2, Б-3 за время ТДС эксперимента: а – ТДС спектры газовыделения газов в результате линейного нагрева образца партии Б-1 со скоростью 10 °С/мин (толщина 1 мм); б – ТДС спектры газовыделения газов в результате линейного нагрева образца партии Б-2 со скоростью 15 °С/мин (толщина 3 мм); в – ТДС спектры газовыделения газов в результате линейного нагрева образца партии Б-3 со скоростью 10 °С/мин (толщина 1,3 мм) (см. также с. 289)

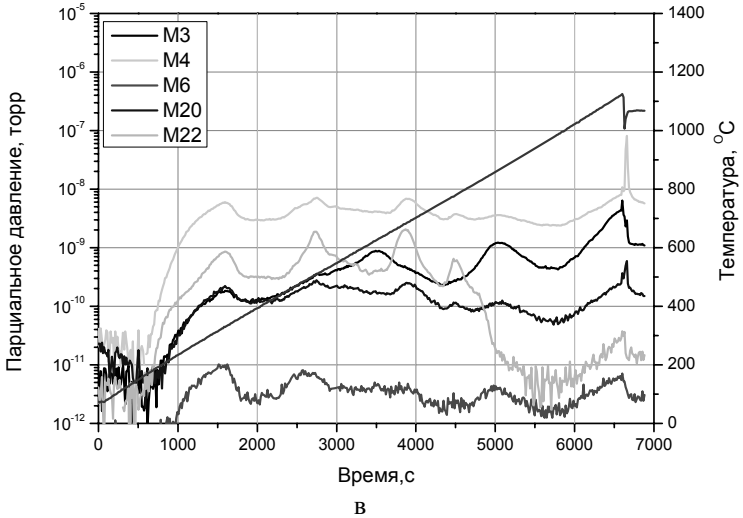


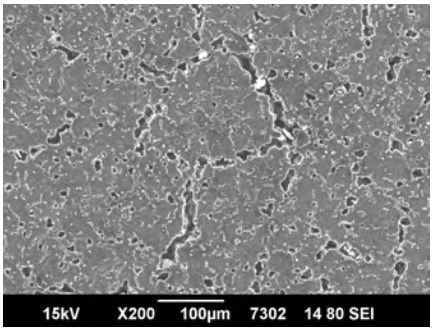
Рис. 9. Окончание

Из зависимостей газовыделения, полученных в результате ТДС-экспериментов с исследуемыми образцами, зафиксировано, что интенсивное выделение гелия происходит при $T > 950$ °C, при температурах, близких к температуре плавления бериллия ($T_{пл.} \approx 1285$ °C).

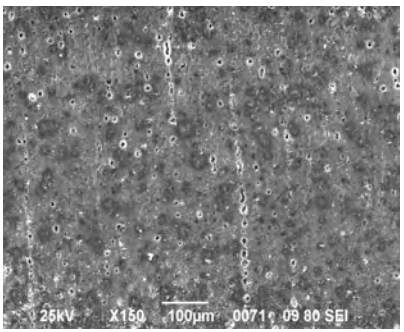
В представленных ТДС экспериментах была получена кинетика выделения трития с учетом его количественного распределения по тритийсодержащим молекулам (HT, T_2, HTO, T_2O), также раздельно фиксировалось выделение ^{4}He, ^{3}He в процессе нагрева.

Результаты микроструктурных исследований

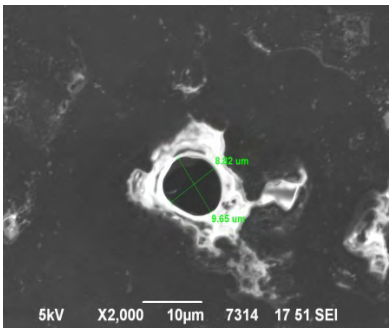
К настоящему моменту частично проведены исследования микроструктуры исследуемых образцов после экспериментов по ТДС. Они показали значительное развитие и разрушение поверхности (рис. 10,а), при анализе поверхности поперечного сечения облученных образцов было обнаружено, что она имеет большое количество равномерно расположенных пор разных размеров (рис. 10,б). Средний диаметр поры составляет величину порядка 10 мкм (рис. 10,в). Наблюдаемое увеличение количества и размера пор, появление трещин обусловлено взрывным газовыделением гелия и трития в высокотемпературной области ТДС-спектра.



а



б



в

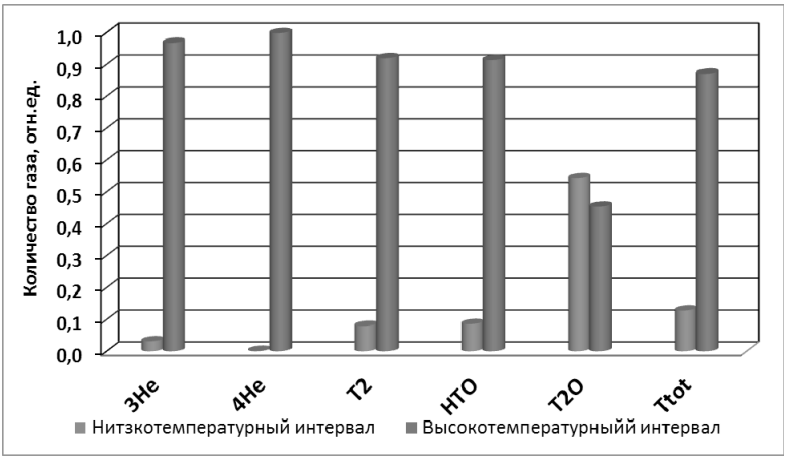
Рис. 10. Результаты микроструктурных исследований облученного бериллия после ТДС-экспериментов (образец партии Б1): а – поверхность бериллиевого образца; б – поверхность поперечного сечения образца; в – увеличенный вид поры в образце

Анализ и обсуждение результатов ТДС экспериментов

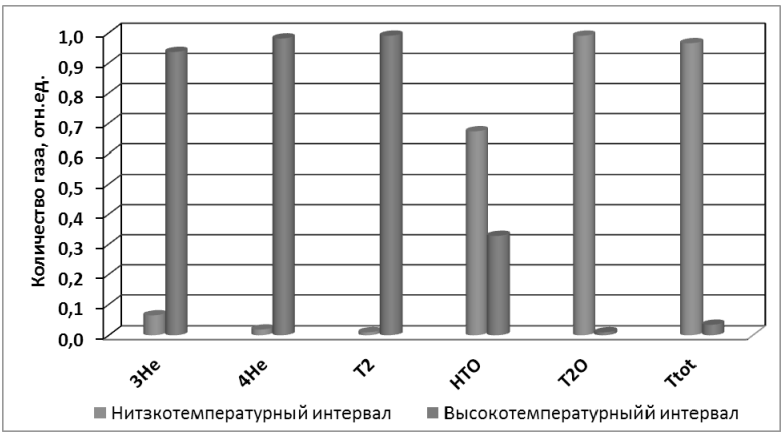
Анализ зависимостей газовыделения исследуемых газов из бериллиевых образцов проводился по двум временным интервалам ТДС экспериментов. Первый временной интервал соответствует температурной области до температуры образца 950 °С – низкотемпературная область, второй временной интервал соответствует высокотемпературной области (температура образца от 950 °С до 1250 °С), при котором наблюдается характерное «взрывное» выделение всех газов в районе температуры плавления, что связано с активными изменениями структуры материала.

На рис. 11, 12 приведены данные по составу выделившегося газа из облученных образцов бериллия. На рис. 11 представлены гистограммы относительного выделения газов из различных образцов бериллия на разных этапах ТДС экспериментов.

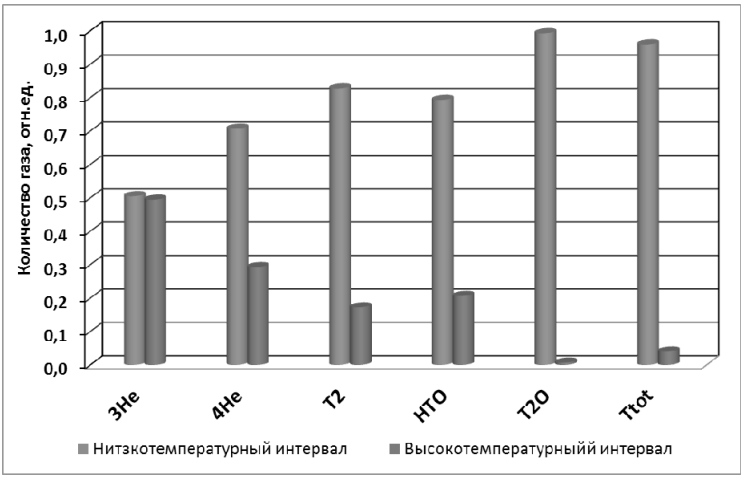
Диаграммы относительного вклада интегрального выделения тритийсодержащих молекул в общее выделение трития в двух температурных областях линейного нагрева образцов партий Б-1, Б-2, Б-3 показаны на рис. 12.



а



б



в

Рис. 11. Гистограмма относительного выделения газов из образцов за время ТДС эксперимента: а – образец партии Б-1; б – образец партии Б-2; в – образец партии Б-3

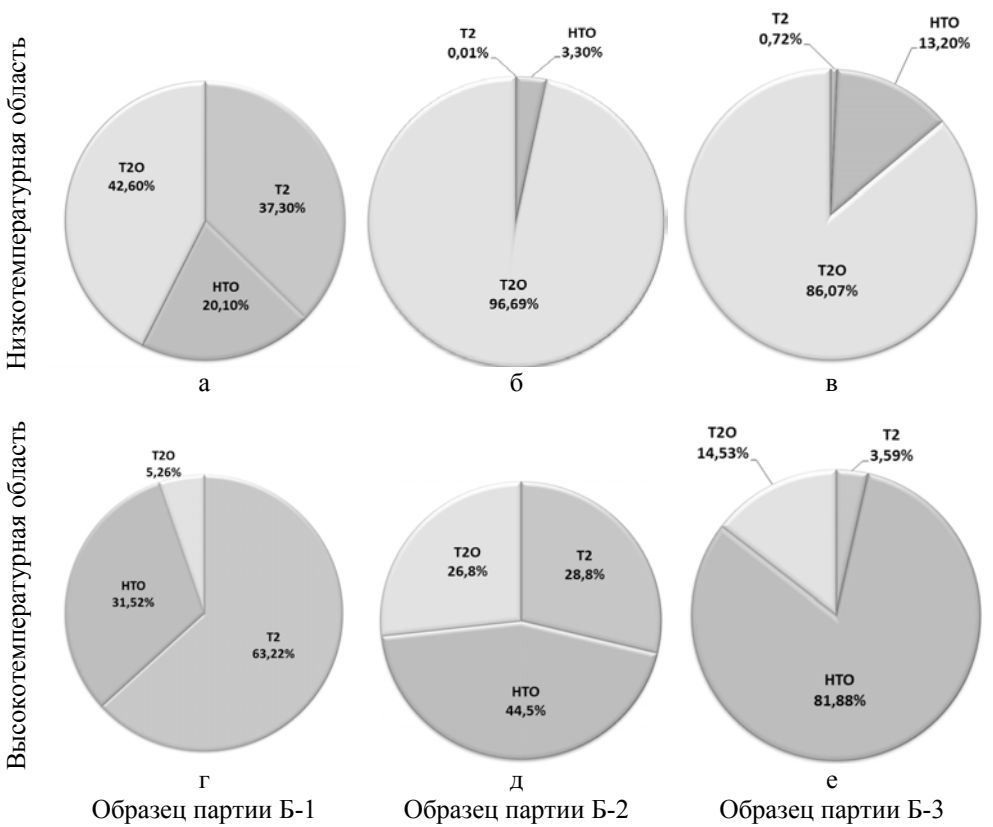


Рис. 12. Относительный вклад интегрального выделения тритийсодержащих молекул в общее выделение трития из исследуемых образцов бериллия за время ТДС эксперимента

Из рис. 11, 12 можно сделать выводы что:

– основное выделение гелия происходит в высокотемпературной области для образцов партии Б1, Б2. Для образцов партии Б3 выделение в высокотемпературной области наблюдается на уровне ~50 % от общего выделения;

– для образцов партии Б-1 (облученных до более высоких доз, чем образцы другой партии, и имеющих более высокое содержание наработанного трития) выделение трития в основном происходит в высокотемпературном диапазоне, причем, как видно из диаграммы (см. рис. 12,г), тритий выделяется в виде молекулы трития T_2 (~60 %) и молекул тритиевой воды HTO, T_2O (~30 %);

– для образцов партии Б-2, Б-3 выделение трития в основном происходит в низкотемпературном диапазоне, тритий выделяется в виде молекул тритиевой воды HTO, T_2O (~99%). Относительный вклад молекул трития T_2 составляет менее 1 %, причем для образцов партии Б2 явных пиков выделения молекул трития T_2 зафиксировано не было;

– в высокотемпературном диапазоне вклад в общее выделение трития из образцов партии Б-2, Б-3 молекул T_2 увеличивается и составляет от 5 до 25 %.

Выделение трития в виде тритиевой воды связано с реакцией взаимодействия атома трития с кислородом (оксидом бериллия) в образце. Мы предполагаем, что она может протекать по сложному механизму: например, при прямом химическом взаимодействии атома трития с оксидом бериллия (либо гидрооксидом бериллия при образовании молекулы HTO), распадом тритий-оксида бериллия и т. д. Данный механизм нам не совсем понятен, поэтому зависимости потока тритиевой воды, полученные в ТДС экспериментах, нами не анализировались.

Не выяснен вопрос и о том, насколько важна была выдержка образцов (для образцов партии Б1 она составляла около 17 лет, для образцов партии Б2 около 36 лет), и насколько она могла повлиять на состояние трития в бериллии. При определении коэффициентов диффузии нами рассматривались зависимости выделения молекулы T_2.

Для каждого образца были оценены интегральные количества выделившихся исследуемых газов , которые сведены в таблицу табл. 5.

Таблица 5

Интегральное количество газов ^{4}He, ^{3}He и T_2 в исследуемых образцах

Тип образца	Б-1	Б-2	Б-3
^{4}He, ppm	650	4	12
^{3}He, ppm	25	0,6	0,7
T_{total}, ppm	15	0,1	0,4

Расчет коэффициентов диффузии трития в бериллии различных марок

Для описания экспериментов по ТДС образцов партии Б-1, а именно зависимости выделения молекул трития T_2, была выбрана модель газовыделения, которая учитывает одновременное движение атомов газа, осаждение их в пузыри и миграцию к границам зерна. Она применялась ранее для описания ТДС-экспериментов с образцами бериллия, облученного до флюенсов, сравнимых с теми, при которых были облучены образцы партии Б1 из наших экспериментов. Данная модель подробно описана в работах [5, 8].

Основная система дифференциальных уравнений модели:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c_{gr}}{\partial t} = -Kc_{gr} - Hc_{gr}, & (1) \\ \dfrac{\partial c_{bb}}{\partial t} = Kc_{gr} - Uc_{bb}, & (2) \\ \dfrac{\partial c_{bnd}}{\partial t} = Hc_{gr} + Uc_{bb}, & (3) \end{cases}$$

где c_{gr} – средняя объемная концентрация атомов газа в зерне; c_{bb} – средняя концентрация атомов газа в объеме пузырька; c_{bnd} – средняя концентрация атомов газа, вышедших на границы зерен.

Все концентрации нормированы к полному количеству газа в начале эксперимента, как показано в формуле:

$$c_{gr} + c_{bb} + c_{bnd} = 1. \quad (4)$$

Выражение (1) описывает динамическое растворение атомов газа. Концентрация газа c_{gr} при растворении уменьшается, если атомы газа, диффундирующие в решетке, удерживаются пузырьками (параметр захвата Kc_{gr}), либо если они достигают границ зерна (параметр, отвечающий за выделение на границу зерна – Hc_{gr}). Параметр захвата учитывает дополнительный вклад в увеличение концентрации газа в пузырьках c_{bb} (2), пока другой член покидания границы зерна увеличивает количество газа на границах зерна и, следовательно, выделившегося газа c_{bnd} (3). В отсутствии соответствующей миграции пузырька к границам зерна единственным механизмом, позволяющим осевшему газу выделиться, является выход из пузырьков (параметр выхода газа из пузырька – Uc_{bb}).

Временная константа захвата атомов в пузырьки:

$$Kc_{gr} = \chi k_{sc}^2 Dc_{gr} = 4\pi\chi r_i N_i Dc_{gr}, \quad (5)$$

Временная константа миграции атомов на границы зерен:

$$Hc_{gr} = k_{sg}^2 Dc_{gr} = 3\frac{\sqrt{\chi}k_{sc}}{\lambda} Dc_{gr}, \quad (6)$$

Временная константа выхода пузырьков:

$$U = TU_0 \exp\left(-Q'/kT\right), \quad (7)$$

где χ – фактор захвата; k_{sc} – интенсивность стока атомов в объеме зерна; r_i – размеры пузырька; N_i – объемная концентрация пузырьков; k_{sc} – интенсивность стока на границы зерен; λ – длина миграции атомов по границам; Q' – энергия активации деформацией; D – эффективный коэффициент диффузии атомов газа.

Основные параметры модели сведены в табл. 6. К основным параметрам модели, прежде всего, относятся размеры исследуемых образцов (в нашем случае это «тонкие» образцы в виде дисков и полудисков с площадью S, диаметром d и толщиной l (причем $l << d$)). Также сюда относятся начальные концентрации атомов гелия (^{4}He) и трития (T_2) в образце, которые определяются на основе интегрального выделения в экспериментах по ТДС, а также оцениваются расчетным путем, на основе данных о флюенсе облучения и времени выдержки образцов после облучения. В результате микроструктурных

исследований были оценены размеры зерна λ и размеры пузырьков, а также рассчетная концентрация пузырьков *N* в единице объема, которые так же входят в число исходных данных для расчета.

Таблица 6

Основные параметры модели

Толщина *l*, мм	Диаметр *d*, мм	Начальная концентрация ^{4}He $C_{^4He}$, моль/м^3	Начальная концентрация T_2 C_{T_2}, моль/м^3	Размер зерна λ, μм	Размер пузырьков *r*, нм	Концентрация пузырьков *N*, ат/м^3	Фактор захвата χ
1	9	124	2,1	10÷100	1÷12	10^{24}	0,8

Недостатком предложенной модели является значительное количество параметров, которые приходится варьировать в широких пределах, тем не менее, данная модель удовлетворительно позволила описать ТДС-спектры, полученные для образцов бериллия партии Б-1 (рис. 13), облученного на реакторе БН-350, и рассчитать эффективный коэффициент диффузии трития в бериллии (табл. 7).

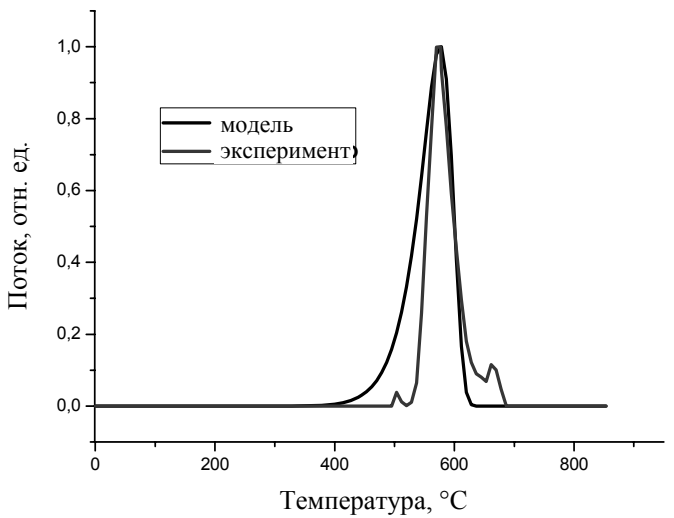


Рис. 13. Моделированная кривая выделения T_2 из облученного бериллия партии Б-1

Для образцов бериллия партии Б-2, Б-3 ситуация выглядит несколько иной, и дело здесь в следующем: общий флюенс по быстрым нейтронам для этих образцов существенно меньше ($10^{19}-10^{20}$ н/см^2 против $5\cdot10^{21}$ н/см^2 для образцов партии Б-1). Соответственно, было сделано предположение о том, что влияние именно гелиевых пузырьков на захват трития при его ТДС

выделении из менее облученных образцов бериллия существенно ниже за счет меньшего общего количества гелия в таких образцах.

Поэтому для анализа была использована простая модель, которая учитывала возможность необратимого захвата диффундирующего трития некоей ловушкой (предположительно в качестве ловушек мы рассматривали любой радиационный дефект структуры, включая гелиевые пузырьки, кислородную ловушку, и пр.).

Предположение о необратимом захвате было сделано на основе характера выделения трития и гелия в полученных ТДС-спектрах. Взрывное выделение, при котором наблюдается основной выход газа, происходит при температурах, близких к плавлению, соответственно, это отвечает предположению, что весь тритий и гелий связан в ловушках до плавления.

Наличие заметных пиков выделения газа в низкотемпературной части ТДС-спектров также отвечает различным механизмам:

1) в случае, если одновременно на спектре ТДС наблюдается сразу несколько пиков различных газов: ^{3}He, ^{4}He, T_2 – это свидетельствует о недиффузионном выделении газа из пор (появлении легких путей выхода), так как коэффициенты диффузии гелия и трития различаются на порядки;

2) в случае, если мы наблюдаем один пик выделения трития, то можно предположить, что он обусловлен диффузионным механизмом и может быть описан в рамках модели диффузии в присутствии необратимого захвата диффузанта ловушками неограниченной емкости.

Уравнения для модели диффузии в присутствии ловушек с необратимым захватом приведены ниже:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t)\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k_1 C. \tag{8}$$

Дополнительно определяются параметры, также зависимые от времени и температуры:

$$\begin{gathered} D(t) = D_0 \exp\left(-E_D / RT\right); \\ k_1(t) = k_{10} \exp\left(-E_T / RT\right); \\ T = T_0 + \beta t, \end{gathered} \tag{9}$$

где T – температура металла, K; β – скорость нагрева металла (образец линейно нагревается); E_D, E_T – энергии активации диффузии и захвата в ловушки соответственно, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная.

Из начальных условий известна концентрация диффузанта в металле C_0 (x, t = 0). В качестве приближения модели были применены граничные условия I-го рода, удовлетворяющие условиям непрерывной откачки диффузанта C (x = 0, t = 0) и C (x = l, t = 0), где l – толщина образца.

Выделение трития из бериллия зависит от огромного количества факторов: образование оксидной пленки с особенно низкими коэффициентами диффузии изотопов водорода в ней, затрудненная десорбция с поверхности, также достаточно важным является процесс растрескивания бериллия в процессе

нагрева. В проведенных экспериментах не удалось корректно определить толщину оксидной пленки и оценить процесс растрескивания бериллия в ходе нагрева (как показал визуальный осмотр образцов, он происходил после экспериментов), поэтому расчет проводили в выбранных модельных приближениях (применение граничных условий I-го рода), а полученные в ходе такой оценки параметры предполагали считать эффективными параметрами, рассчитанными в выбранных приближениях.

Геометрические размеры образца и начальная концентрация трития в образце определяются в модели исходя из реальных значений для каждого эксперимента. Значения энергии активации и предэкспоненты в аррениусовской зависимости коэффициента диффузии и константы скорости захвата варьировались и подгонялись на основе нескольких экспериментов, проведенных с различными скоростями нагрева и для образцов различной толщины.

Определенные в результате моделирования эффективные коэффициенты диффузии трития в бериллии двух марок сведены в табл. 7, видно, что они удовлетворительно совпали между собой. Погрешность определялась в ходе метода подгонки как максимально допустимое отклонение экспериментальных кривых от расчетных.

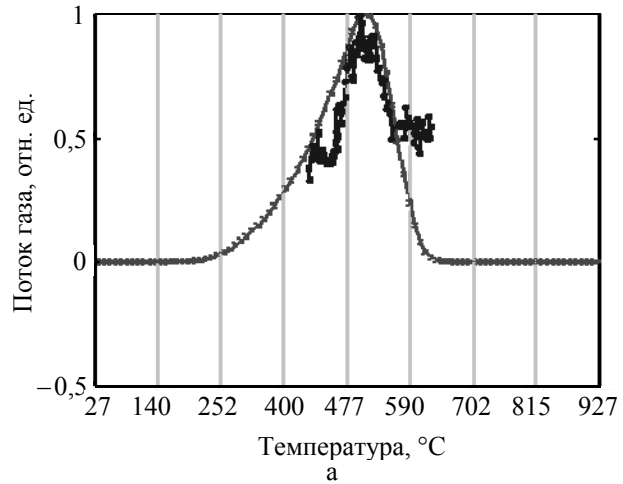
Таблица 7

Рассчитанные параметры взаимодействия трития с образцами Б-1, Б-3

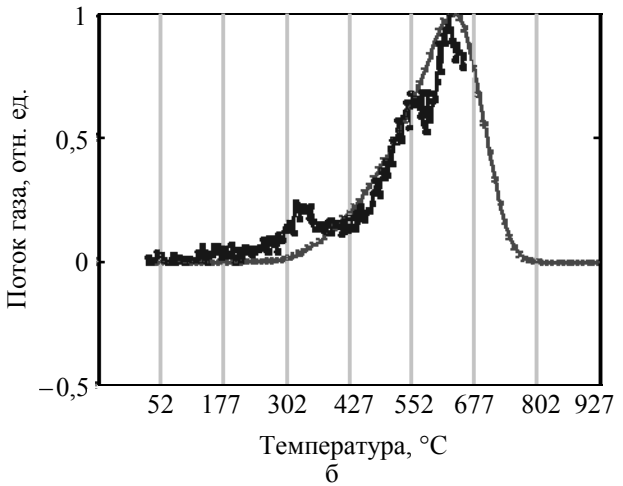
Образцы бериллия	Эффективный коэффициент диффузия трития D_0, м^2/с	Энергия активации диффузии E_D, кДж/ моль
Б-1	$(4{,}0\pm0{,}4)\cdot 10^{-4}$	100±10
Б-3	$(3{,}4\pm0{,}4)\cdot 10^{-4}$	90±5

На рис. 14 приведены литературные данные по значениям эффективных коэффициентов диффузии, определенные различными авторами [1 – 6]. Сравнение с литературными данными показало, что рассчитанные эффективные коэффициенты диффузии трития лежат в области значений, полученных Абрамовым для бериллия высокой степени очистки.

Моделирование кинетики газовыделения из образцов партии Б-2 не проводилось, т. к. не было зафиксировано явных диффузионных пиков трития в ТДС-спектрах, что возможно связано с длительной выдержкой образцов после облучения. Кроме того что за данное время распалось около 80 % наработанного в бериллии трития, часть его могла вступить в химические реакции, либо покинуть образец.



а



б

Рис. 14. Результаты моделирования диффузионных пиков выделения трития из образцов бериллия партии Б-3: а – образец толщиной 1,3 мм, скорость нагрева 10 °С/мин; б – образец толщиной 1,3 мм, скорость нагрева 20 °С/мин

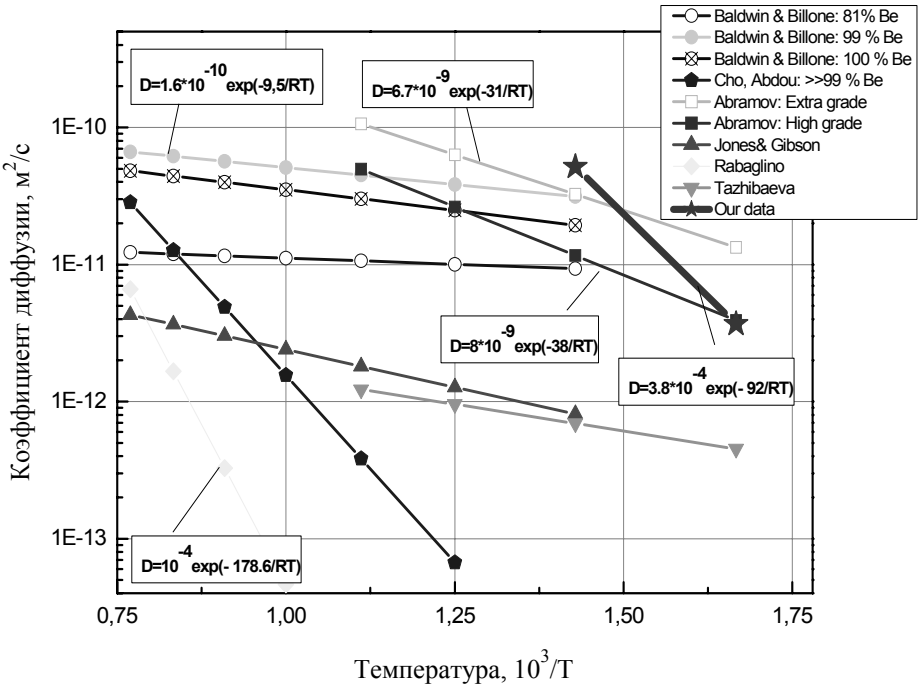


Рис. 15. Температурные зависимости коэффициентов диффузии изотопов водорода в бериллии

Заключение

В результате проведенных ТДС исследований облученного бериллия различных марок было показано, что при газовыделении существенная часть трития выделяется в виде тритиевой воды, причем для бериллия с общим количеством наработанного трития ~ 0,1 ppm его доля составляет более 95 % в общем выделении трития. Для облученного бериллия с общим количеством наработанного трития ~ 10 ppm основное выделение трития происходит в виде молекулы T_2.

Моделирование температурных зависимостей выделения молекул T_2 из различных образцов (по степени облучения и по марке бериллия) позволило определить эффективные коэффициенты диффузии трития в бериллии, которые удовлетворительно совпали между собой и с некоторыми литературными данными.

Список литературы

1. Baldwin D. L., Billone M. C. Diffusion/Desorption of tritium from irradiated beryllium. Journal of the Nuclear Materials. Vol. 948. 1991. P. 212–215.

2. Cho S., Abdou M. A. Analysis of tritium kinetics of SIBELIUS beryllium. Fusion Engineering and Design. Vol. 51. 2000. P. 85–91.

3. Abramov E., Riehm M. P., Thomson D. A. Deuterium Permeation and Diffusion in High Purity Beryllium. Journal of the Nuclear Materials. Vol. 175. 1990. P. 90–95.

4. Jones P., Gibson R. Hydrogen in beryllium. Journal of the Nuclear Materials. Vol. 21. 1967. P. 353–354.

5. Rabaglino E., Ronchi C., Cardella A. Recent progress in the modeling of helium and tritium behavior in irradiated beryllium pebbles. Fusion Engineering and Design. Vol. 69. 2001. P. 455–461.

6. Tazhibayeva I. L., Kenzhin E. A., Shestakov V., Chikhray E. V., Klepikov A., Romanenko O. Hydrogen release from reactor irradiated beryllium. Journal of the Nuclear Materials. Vol. 233–237. 1996. P. 837–840.

7. Ronchi C. On diffusion and precipitation of gas-in-solid. Journal of the Nuclear Materials. Vol. 148. 1987. P. 316.

8. Rabaglino E., Hiernaut J. P., Ronchi C., Scaffidi-Argentina F. Helium and tritium kinetics in irradiated beryllium pebbles. Journal of the Nuclear Materials. Vol. 307–311. 2002. P. 1424–1429.

СЕКЦИЯ 3

ГИДРИДЫ И НАКОПЛЕНИЕ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ

ПРОБЛЕМЫ ХРАНЕНИЯ И ИСПЛЬЗОВАНИЯ ВОДОРОДА В ТРАНСПОРТНЫХ СИСТЕМАХ

И. И. Чернов, Б. А. Калин, М. А. Бурлакова

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

Рассмотрены современные физические методы хранения водорода, адсорбционные методы хранения водорода, аккумулирование водорода в микропористых структурах, химические методы хранения водорода, абсорбция водорода в объеме материала, новые сорбционные/десорбционные механизмы и процессы хранения и выделения водорода, передовые идеи по разработке и созданию эффективных накопителей водорода. Приведены механизмы накопления и десорбции водорода в твердых телах, выявлены достоинства и недостатки каждого метода аккумулирование водорода.

Введение

В настоящее время состояние мировой энергетики, основанной, главным образом, на традиционных углеводородных источниках сырья, даже по оптимистичным оценкам характеризуется как предкризисное. Дело не только в истощении этих ресурсов, но и в возрастании опасности глобальных катастроф вследствие загрязнения окружающей среды. Безусловно, атомная энергетика с учетом имеющихся запасов урана и тория будет играть все большую роль в мировой экономике. Предполагается, что в отдаленном будущем решающее место в крупномасштабной энергетике займет термоядерная энергия. Однако уже сейчас видно, что серьезные энергетические и экологические проблемы настигнут мир прежде, чем в строй вступит первая термоядерная электростанция. Кроме того, даже если предположить, что атомная и термоядерная энергетика будет в состоянии произвести необходимое количество электроэнергии, остается неясным, каким образом полученная энергия может обеспечить, например, функционирование транспорта (на сегодняшний день транспорт использует около половины мирового объема потребления нефтепродуктов). При этом в выхлопах двигателей внутреннего сгорания содержится около 45 токсичных веществ, в том числе канцерогены. Поэтому поиск альтернативных возобновляемых и экологически чистых источников, способных обеспечить человечество энергией на ближайшие сотни лет, является одним из несомненных приоритетов современной науки. Этот поиск показывает [1], что одним из наиболее вероятных заменителей органического топлива энергоносителей для транспорта и энергетики в целом является водород (рис. 1).

Очень важно, что водород может быть использован для прямого преобразования химической энергии в электрическую. Такое преобразование про-

исходит в электрохимическом генераторе (топливном элементе), при этом вредные выбросы практически отсутствуют. Коэффициент полезного действия (КПД) топливного элемента может достигать очень высоких значений – от 40 до 70 %, и он относительно мало зависит от установленной мощности и нагрузки (КПД тепловых машин не превышает 40 %).

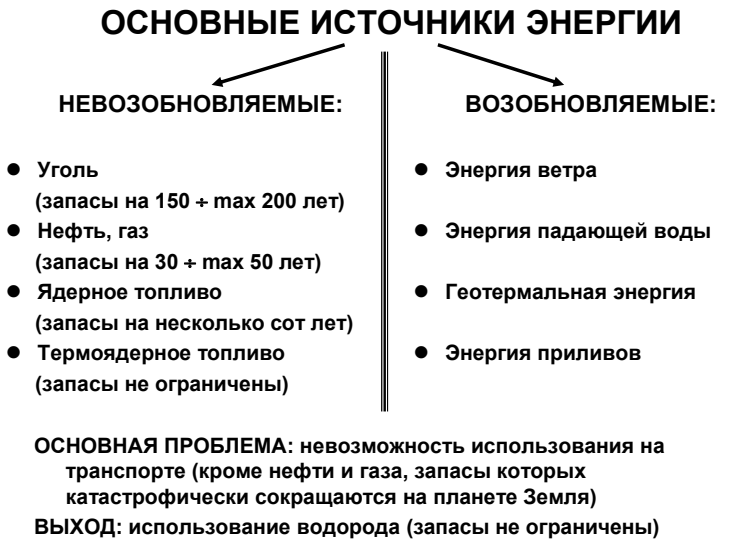


Рис. 1. Основные источники энергии

Именно прогресс в разработке водородных топливных элементов (ВТЭ) с высоким КПД вселяет уверенность в перспективах использования водорода как топлива при создании автономных мобильных и стационарных источников энергии.

В 70-х годах XX столетия в мире началось становление и развитие широкомасштабной концепции о водородной энергетике. В крутом повороте научного и технологического мышления сыграли свою роль три основных фактора:

- ограниченность и исчерпаемость мировых запасов органического топлива – нефти и газа, в первую очередь;
- перманентное ухудшение экологической обстановки в мире;
- энергетический кризис тех лет, потрясший мировую экономику.

Водородная экономика за последние годы получила мощное развитие во всех возможных направлениях: топливные элементы, водородные автомобили и водородные заправочные станции, М-Н батареи, улучшенные электролизеры, другие виды водородных технологий и водородных энергетических систем. В ведущих мировых державах проблема водородной экономики вышла на правительственный и межправительственный уровни и вошла в сферу внимания Организации объединенных наций. Вместе с тем следует отметить, что становление водородной экономики в настоящее время основано на использовании сжатого или жидкого газа, которые имеют существенные недостатки, особенно при использовании в транспортных системах [2]. Многих недостат-

ков лишены сплавы-накопители водорода (СНВ), например, в виде водородоемких гидридов, предназначенные для более легкого и безопасного решения проблем хранения, транспортировки и распределения водорода. Кроме того, для зарядки СНВ требуются более низкие давления водорода, чем для зарядки газового баллона. Однако очевидно, что для перехода к водородной энергетике необходимо решить серьезные научные, технологические и технические задачи. Среди ряда проблем можно выделить важнейшую – создание эффективных материалов-аккумуляторов водорода, их всестороннее изучение для оптимизации эксплуатационных параметров.

Одной из важнейших задач, успешное решение которой во многом будет способствовать дальнейшему прогрессу водородной энергетики и технологии, является организация технически и экономически эффективного хранения, транспортировки и использования водорода. Будучи энергоемким, экологически чистым и технологически гибким энергоносителем, водород в то же время представляет значительные неудобства, связанные с тем, что при комнатной температуре и атмосферном давлении – это газ чрезвычайно низкой плотности (~0,09 кг/м^3). Для 100-километрового пробега электромобиля на топливных элементах, работающих на водороде, необходимо иметь на борту ~11 м^3 газа. Чтобы увеличить плотность водорода необходимо либо применить механическую работу для его сжатия до высоких давлений (сотни атмосфер), либо охладить его ниже критической температуры (33,2 К), либо использовать взаимодействие водорода с другим материалом, в результате которого уменьшаются силы отталкивания между его молекулами [2–4]. Первые два способа реализуются в *физических* методах, когда водород хранится в виде сжатого газа или криогенной жидкости, причем его молекулы не взаимодействуют с материалами емкости для хранения, третий – в *химических* или *физико-химических* методах (адсорбция, абсорбция, химическая реакция), когда водород компактно «упакован» в материале хранения [5, 6].

К настоящему времени освоена широкомасштабная промышленная реализация физических методов: газобаллонного и криогенного. Другие методы являются перспективными, находясь на стадии технологических разработок либо мелкомасштабного производства.

В различных областях использования водорода предъявляются различные требования к системам его хранения. Низкая общая масса (высокое содержание, мас. %) хранимого водорода важна для автотранспорта и, особенно, для аэрокосмической техники, но не так важна, например, для заправочных станций. Небольшой объем (высокая объемная плотность) также критичен для малого транспорта (легковые автомобили), но менее важен для стационарных применений, таких как автономные энергосистемы, использующие возобновляемые источники энергии. Поэтому каждый из перечисленных методов хранения водорода может найти свою «нишу».

В связи с этим, исследования в направлении разработки эффективных накопителей водорода являются весьма актуальными. В настоящее время разработано множество материалов – сплавы на различной основе, интерметаллидные соединения и т. д. как потенциальные накопители водорода. Однако, несмотря на существенные усилия ученых всех стран, ни один из предложен-

ных материалов пока не удовлетворяет в полном объеме требованиям высокой водородной емкости, быстрой кинетики гидрирования-дегидрирования, небольшой энергии активации, низкой себестоимости и минимального снижения характеристик при циклировании гидрирования-дегидрирования.

1. Проблемы в разработке накопителей водорода

Топливо на основе водорода имеет ряд преимуществ как чистый и эффективный источник энергии, где водород играет роль энергоносителя. Для расширенного использования остается решить ряд проблем, связанных с хранением, транспортировкой и использованием водорода. Эти проблемы связаны, прежде всего, с низкой объемной плотностью водорода: для его хранения требуется в несколько раз больший объем, чем для любого другого топлива, необходимого для получения сравнимого количества энергии. В течение десятилетий водород хранился в виде сжатого газа или в жидком состоянии в криогенных емкостях. Он широко используется в промышленности и в качестве топлива для космических кораблей, однако использование водорода в автомобильных двигателях связано с рядом проблем [7]:

■ в автомобиле должно содержаться достаточное количество водорода для пробега в несколько сотен километров, при этом водород должен находиться в системе, которую можно легко и быстро дозаправить;

■ к системе хранения предъявляются следующие требования:

– она должна быть безопасной в эксплуатационных условиях, включая экстремальные; должна обеспечивать поступление топлива в топливный элемент или двигатель в момент включения и незамедлительно регулировать подачу топлива при изменении мощности двигателя;

– должна быть небольшого объема, чтобы не занимать пространство, отведенное для пассажиров или багажа, достаточно легкой, чтобы не влиять на экономичность двигателя, и герметичной, чтобы обеспечить низкие потери водорода в течение длительного времени;

– должна допускать определенный уровень загрязняющих веществ в топливе или в средстве хранения;

■ процессы производства, заправки и обработки отходов системы должны характеризоваться низким потреблением энергии и быть экологичнвми приемлемыми, иначе будут утрачены преимущества использования водорода для замены углеводородных видов топлива;

■ вышеперечисленные требования должны удовлетворяться при стоимости эксплуатации автомобиля, сопоставимой со стоимостью эксплуатации его с двигателем внутреннего сгорания, работающем на бензине.

В настоящее время методами хранения водорода в количестве, достаточном для питания автомобильного двигателя, являются хранение в сжатом виде под давлением, ожижение и последующее хранение в криогенных емкостях, а также хранение в комбинированной системе или в химически связанном состоянии. Основные способы хранения водорода, их достоинства и недостатки приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные способы хранения водорода [4, 8, 9]

Способы хранения	Преимущества	Недостатки
Баллоны со сжатым газом (T = 300 K, $P \leq 20$ МПа).	Технология хорошо отработана и доступна, стоимость относительно невысока.	Низкое объемное содержание (около 7,7 кг/м^3 при давлении 10 МПа). Плотность запасенной энергии при высоких давлениях (до 70 МПа) сравнима с жидким водородом, но технология хранения при таких высоких давлениях до конца не отработана.
Емкость с жидким водородом (T = 20,4 K).	Технология доступна, высокая плотность (71 кг/м^3).	Высокие энергозатраты на сжижение, потери водорода на испарение, необходимость суперизоляции и, как следствие, высокая стоимость.
Криоадсорбционный: активированный уголь (T = 155 K).	Технология проста и достаточно отработана.	Низкое объемное содержание (0,5…20 кг/м^3). Необходимость охлаждения и компримирования.
Углеродные наноструктуры: фуллерены, нанотрубки.	Технологии в перспективе могут обеспечить высокую плотность хранения водорода (30 – 100 кг/м^3).	Производство углеродных структур недостаточно отработано, результаты по удержанию водорода невоспроизводимы.
Гидриды металлов и сплавов, интерметаллических соединений и композитов.	Удобство и безопасность хранения в твердой фазе (в связанном состоянии); ряд технологий отработан достаточно хорошо.	Недостаточная емкость, необходимость подогрева, деградация со временем, относительно высокая стоимость.

Хранение в сжатом виде под давлением является наиболее развитым из этих методов и, по всей видимости, получит предпочтение как наилучшая система для первых поколений автомобилей с водородным топливом. Следующий по степени разработанности метод – хранение в жидком состоянии в криогенных емкостях – более дорогой. Исследования в области металлических и химических гидридов находятся в начальной стадии, и потребуется много усилий и времени для того, чтобы оценить их осуществимость [7].

Различные способы хранения водорода сравниваются по ряду параметров, основными из которых в транспортных системах являются следующие.

1. Объемное содержание водорода (кг/м^3) – масса водорода, приходящаяся на объем топливного элемента.

2. Массовое содержание водорода (кг водорода на кг общего веса заряженного топливного элемента в %).

3. Условия хранения (давление и температура), герметичность, чувствительность к влаге и воздуху.

4. Условия гидрирования-дегидрирования. При каких условиях происходит поглощение водорода и при каких условиях он выделяет водород – T (К), P (МПа), необходимость катализатора или химического реагента.

5. Циклическая устойчивость. Сколько циклов перезарядки с сохранением приемлемых рабочих параметров может обеспечить накопитель водорода в топливном элементе (фактически – время эксплуатации).

6. Стоимость.

2. Современные физические методы хранения водорода

2.1. Сжатый водород

В табл. 2 и 3 приведены сравнительные данные для различных видов топлив и способов хранения водорода.

Хранение газообразного водорода в больших количествах при атмосферном и повышенном (1–1,5 МПа) давлениях несущественно сложнее хранения природного газа. Для этого применяют газгольдеры, естественные и искусственные подземные резервуары и т. д. Тмкость таких систем может достигать нескольких миллионов кубометров, так что они остаются единственной возможностью хранения больших количеств водорода с продолжительным, например сезонным, циклом заправки хранилища и отбора из него водорода [2, 11].

Газообразный водород обычно хранят и перевозят под давлением до 15–35 МПа в баллонах емкостью от нескольких литров до нескольких кубических метров [12]. Такие баллоны подвозят к месту потребления на автомобильных или железнодорожных платформах в специальных контейнерах (до 4200 м^3, что соответствует 38 кг водорода) [2].

Таблица 2

Свойства разных топлив [10]

Параметр	Водород	Метан	Бензин
Нижняя теплотворная способность, кВт·ч·кг$^{-1}$	33,33	13,9	12,4
Температура самовоспламенения, К	858	813	601–774
Температура пламени, К	2318	2148	2473
Пределы воспламенения в воздухе, об. %	4–75	5,3–15	1,0–7,6
Нижняя энергия воспламенения, мВ·с$^{-1}$	0,02	0,29	0,24
Скорость распространения пламени в воздухе, м·с$^{-1}$	2,65	0,4	0,4
Коэффициент диффузии в воздухе, см^2·с$^{-1}$	0,61	0,16	0,05
Токсичность	Нет	Нет	Высокая

Таблица 3

Различные способы хранения водорода [10]

Способ хранения	Удельная емкость			Рабочая температура, К	Давление, МПа
	$кгH_2 \cdot дм^{-3}$	$кВт\text{-}ч \cdot кг^{-1}$	$кВт\text{-}ч \cdot дм^{-3}$		
Жидкий	71	33,3	2,36	20,4	0,1–0,4
Газ в стальном баллоне	9–18	33,3	0,15–0,3	210–330	10–20
Газ в армированном алюминиевом баллоне	9–18	33,3	0,15–0,3	210–330	10–20
Газ в баллоне из композиционных материалов	18	33,3	0,3	210–330	20
Гидриды					
Низкотемпературные	96	0,58	3,2	>260	0,1–3
Высокотемпературные	81–101	1,05–2,3	2,7–3,4	>500–600	0,1–3

Очевидно, что для увеличения массового содержания водорода необходимо выбирать легкие материалы с высокой прочностью, а для повышения объемной плотности – увеличивать давление.

Для хранения и перевозки небольших количеств сжатого водорода обычно используют стальные баллоны с рабочим давлением до 15–20 МПа. Содержание водорода в них не превышает 1,2–1,5 мас. %, а объемная плотность – 10–12 $кг/м^3$.

Основные *достоинства* газобаллонного хранения сжатого водорода [5]:

– технология хорошо отработана и доступна (не сложнее хранения природного газа);

– простота работы потребителя и отсутствие энергозатрат на выдачу газа;

– стоимость относительно невысока.

Недостаткамии газобаллонного хранения сжатого водорода являются [13]:

– низкое объемное содержание (около 7,7 $кг/м^3$ при давлении 10 МПа); плотность запасенной энергии при высоких давлениях (до 70 МПа) сравнима с жидким водородом, но технология хранения при таких высоких давлениях до конца не отработана;

– компримирование водорода до высоких давлений само по себе является сложной инженерной проблемой, связанной с возможными утечками газа через уплотнения, а также с водородной коррозией нагруженных конструкционных материалов;

– компримирование водорода характеризуется довольно высокими энергозатратами (10–15 % теплотворной способности водорода);

– проблемы безопасности (взрывоопасный газ под высоким давлением).

2.2. Жидкий водород

Системы хранения жидкого водорода представляют значительный интерес в силу высокой объемной плотности и большого содержания хранимого водорода. Жидкий водород хранится в специальных резервуарах с двойными стенками (сосуды Дьюара).

Водород в виде криогенной жидкости существует в узком интервале температур, от точки кипения –252,77 °С до точки замерзания –259,19 °С [1]. Из-за низкой критической температуры (–240 °С) жидкий водород можно хранить либо в открытых системах, либо в специальных закрытых резервуарах, в которых предусмотрен сброс газа при росте давления более 0,2–0,3 МПа; в противном случае давление может возрасти (при комнатной температуре) до ~1 ГПа (~ 10^4 атм.) [4]. Поэтому закрытые резервуары никогда не заполняют полностью, оставляя не менее 5 % объема газовой «подушки». Хранение жидкого водорода связано с неизбежными и довольно значительными потерями из-за его испарения.

В настоящее время технологии ожижения водорода и его хранения в жидком состоянии хорошо отработаны. Криорезервуары с экранно-вакуумной теплоизоляцией позволяют достичь максимального, по сравнению с альтернативными методами, содержания водорода – более 15–20 мас.% для малых (автомобильных) криогенных баков. При увеличении размера системы хранения этот показатель значительно возрастает, достигая 86 мас.% в крупных (аэрокосмических) криогенных баках [14].

Основные *достоинства* жидкого водорода [14]:

– высокая объемная плотность и большое содержание хранимого водорода (71 кг/$м^3$);

– технологии ожижения водорода и его хранения в жидком состоянии хорошо отработаны.

Существенными *недостатки* жидкого водорода являются [13]:

– высокие затраты энергии на сжижжение;

– значительные потери из-за испарения;

– необходимость суперизоляции и, как следствие, высокая стоимость;

– метод хранения слишком дорог и конкурентоспособен лишь в специальных случаях;

– проблемы безопасности дозаправки.

2.3. Другие физические методы хранения водорода

Помимо описанных промышленно освоенных методов существует ряд физических методов хранения, реализованных на уровне технологических разработок. Один из таких методов – *хранение водорода в микрокапсулированном виде* [2, 6]. Этот метод можно отнести к хранению газообразного водорода под давлением (35–65 МПа), где роль «баллонов» выполняют стеклянные микросферы диаметром 5–500 мкм с толщиной стенки ~1 мкм. При повышенной температуре (200–400 °С) стеклянные стенки становятся проницаемыми для водорода, что позволяет проводить заправку системы хранения водородом и выдачу его потребителю. Содержание хранимого водорода – до 10 мас. %, а объемная плотность – до 20 кг/$м^3$.

Более перспективно *хранение водорода в криогенных сосудах высокого давления*. Сущность метода заключается в использовании стандартных композитных баллонов высокого давления (алюминиевая гильза, покрытая армированным пластиком), размещаемых в криогенной теплоизолирующей оболочке.

Такие баллоны могут заполняться либо жидким водородом, либо газообразным при пониженной температуре [15]. В последнем случае достигаются более высокие объемная плотность и содержание водорода, чем в газовых баллонах, работающих при комнатной температуре [5].

Достоинство методов:

– достаточно высокая объемная плотность и содержание хранимого водорода (как для хранения водорода в композитных газовых баллонах).

Недостатки методов:

– высокие потери водорода из-за механического разрушения стеклянных микросфер при транспортировке:

– дополнительные затраты энергии на нагрев микросфер при заправке хранилища и отборе из него водорода;

– в случае хранения водорода в виде криогенной жидкости или сжатого газа в большинстве недостаточные экономическая эффективность, удобство и безопасность;

– водородное охрупчиваниея металлических частей систем хранения водорода.

3. Адсорбционные методы хранения водорода

Условно все материалы, способные хранить связанный водород, можно разделить по энергии связи атома или молекулы водорода с этим материалом. Это связи физически адсорбированного (на поверхности поглощения) или абсорбированного (объемное) водорода (с наименьшей прочностью связи), хемосорбированного и валентно связанного водорода [16].

Рассмотрим метод *физической адсорбции* водорода материалами.

Водород состоит из ковалентно связанных неполярных молекул, способных взаимодействовать с поверхностью адсорбента посредством дисперсионных сил Ван-дер-Ваальса. Указанное взаимодействие является достаточно слабым (1 – 10 кДж/моль), и выше критической температуры его глубина не превышает одного монослоя. Исходя из этого можно сделать вывод, что материалы для хранения адсорбированного водорода должны характеризоваться высокой удельной поверхностью (рассчитанное отношение содержания водорода, мас. %, к удельной поверхности, $м^2/г$, составляет $2,27 \cdot 10^{-3}$), причем существенные адсорбционные емкости будут наблюдаться только при пониженных температурах [4].

3.1. Цеолиты

Одним из классов материалов-адсорбентов водорода являются цеолиты. Эти материалы характеризуются низкими значениями водородоемкости (до 0,3 мас. % при комнатной температуре и до 1,8 мас. % при температуре жидкого азота и давлении 1,5 МПа) [17], что ставит под сомнение их конкурентоспособность в системах хранения водорода. Несколько лучшими показателями характеризуются исследованные в последнее время высокопористые металлоорганические каркасные соединения, например $Zn_4O[O_2C–C_6H_4–CO_2]_3$,

имеющие удельную поверхность до 3000 $м^2$/г. При давлении водорода 2 МПа данное соединение адсорбирует до 1 мас. % водорода при комнатной температуре и до 4,5 мас. % при 70 К [18].

Заметных преимуществ этот метод не имеет.

Недостаток метода:

– низкое значение водородоемкости.

3.2. Углерод

Большое внимание в области адсорбционного хранения водорода привлекают углеродные адсорбенты [19–22]. Существует множество работ, в которых обнаружена высокая водородсорбционная емкость углеродных наноматериалов (нанотрубки и нановолокна).

Предполагается:

1) диссоциативная адсорбция водорода на таких углеродных наноматериалах характеризуется образованием более слабых связей, чем типичные химические С–Н-связи;

2) недиссоциативная адсорбция характеризуется более сильным взаимодействием, чем физическая сорбция (ван-дер-ваальсовы силы, энергия десорбции порядка энтальпии испарения жидкого водорода, т. е. ~ 0,9 кДж/моль) [23, 24].

Для процесса (1) быструю кинетику выхода адсорбированного водорода связывают со спилловером (перенос частиц, адсорбированных на твердом теле, на находящееся с ним в контакте другое твердое тело) [25], а для процесса (2) рассматривают молекулярную адсорбцию на углеродных наноматериалах, подвергнутых структурной и/или химической модификациям.

Подчеркивается, что значения энергии десорбции водорода с углеродными материалами ~ 20 и 40 кДж/моль по меньшей мере на порядок превышают энергии разрыва ван-дер-вааль-совых связей, характерные для физической адсорбции [23, 24, 26, 27], и на порядок ниже энергий разрыва С–Н-связей, характерных для хемосорбции [28–30].

Диссоциативная хемоабсорбция водорода

Процесс III. Одним из процессов типа (1) может являться диссоциативная хемоабсорбция водорода (из исходного состояния молекулярного газа H_2) на графеновых слоях в графите и/или в родственных углеродных наноструктурах [31], в том числе в образцах графитовых нановолокон (ГНВ) [32].

Полученное с использованием стандартных термодинамических величин экспериментальное значение энтальпии $\Delta H_{(\text{form. H-C})}$ примерно вдвое ниже по абсолютному значению мольной энергии С–Н-связи в метане и Н–Н-связи в молекуле H_2, однако близко к энергии образования С–Н-связи атомов водорода с внешней поверхностью, т.е. с графеновой цилиндрической поверхностью различных однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) (при 50 %-ном заполнении), рассчитанным методом *DFT* [33], а также к экспериментальному (термодинамическому) значению [34] энергии образования С–Н-связи атома водорода с атомом углерода в фуллерене C_{60} (при Н/С = 0,6), т. е. в графено-

вом шарообразном слое. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными [35] о химической («супер-ван-дер-ваальсовой») природе взаимодействия водорода с фуллеритами (C_{60}, Na-C_{60}-H) и углеродными нанотрубками. Равновесная концентрация (H/C ≈ 0,6) растворенных атомов водорода в графите и/или ГНВ-образцах [36] при температуре 300 К и давлении водорода 10 МПа приближается к заданному значению для материалов-адсорбентов [22], однако диффузионная кинетика выхода хемосорбированного водорода из углеродных материалов при комнатных температурах имеет недопустимо низкую скорость (из-за высокой энергии активации процесса Q_{III}).

Процесс IV. Более высокие значения энергии сорбции, диффузии и взаимодействия водорода с углеродными материалами проявляются для диссоциативной хемоабсорбции водорода на «креслообразных» и/или «зигзагообразных» краевых позициях углеродных атомов [31]. Процесс IV характеризуется стандартной энергией растворения в материале моля атомов водорода (т. е. 1/2 моля H_2 из исходного состояния молекулярного газа) $\Delta H_{(7)IV} \approx \approx 1/2\Delta H_{(dissH2)} + \Delta H_{(formH\text{-}C)IV} \approx -140$ кДж/моль, а также эффективной энергией активации диффузии атомов водорода в материале $Q_{IV} \approx Q_{pem} - \Delta H_{(form\ H\text{-}C)\ IV} \approx \approx 364 \pm 50$ кДж/моль (диффузия с обратимым захватом диффузанта хемосорбционными С–Н-центрами).

Диссоциативно-ассоциативная хемоадсорбция водорода

Процесс II. Одним из процессов с более высокими абсолютными значениями энергий, чем для процесса (2) [22], является рассмотренная в работе [31] диссоциативно-ассоциативная хемоадсорбция водорода (из исходного состояния молекулярного газа H_2) в межзеренные и дефектные области в графите и углеродных наноструктурах, в том числе в ГНВ [32], деформированных в шаровой мельнице ОУНТ [36] и дефектных многослойных углеродных нанотрубках (МУНТ) [37]. Процесс II характеризуется стандартной энергией адсорбции моля молекул водорода $\Delta H_{(16)II} \approx -120$ кДж/моль, эффективной энергией активации диффузии молекул H_2 $Q_{II} \approx Q_{гр} - \Delta H_{(16)II} \approx 120$ кДж/моль, где $Q_{гр}$ − энергия активации диффузии молекул H_2 в межзеренных и дефектных областях материала в отсутствии (или при предельном заполнении) хемосорбционных 2H = C-центров захвата диффузанта [31]. Полагают, что $Q_{гр} \approx \approx Q_{реш} \approx 2...10$ кДж/моль. Для ГНВ [32] получена[31] близкая к «карбогидридной» локальная концентрация адсорбированного водорода (процесс II); при этом показано, что (как и в процессах III и IV) имеет место недопустимо низкая скорость диффузионного выхода хемоадсорбированного водорода из материала при комнатных температурах из-за высокого значения Q_{II}.

Процесс I. Близким по значениям энергий процессу (2) [22] является является рассмотренный в работе [31] процесс I диссоциативно-ассоциативной хемоадсорбции водорода (из исходного состояния молекулярного газа H_2) в поверхностных областях графита и углеродных наноструктур, протекающий благодаря взаимодействию двух атомов водорода с атомом углерода (2H = C)

в «креслообразной» краевой позиции и/или с двумя углеродными атомами 2(H–C) в чередующихся позициях в графеновом слое.

Процесс I характеризуется стандартной энергией адсорбции моля молекул водорода $\Delta H_{(16)I} \approx -20$ кДж/моль и эффективной энергией активации диффузии молекул водорода $Q_I \approx Q_{пов} - \Delta H_{(16)I} \approx 20 \pm 5$ кДж/моль, где $Q_{пов}$ – энергия активации диффузии молекул водорода в поверхностных областях материала в отсутствии (или при предельном заполнении) хемосорбционных C = 2H- и(или) 2C-2H-центров захвата диффузанта. Предполагают, что $Q_{пов} \approx \approx Q_{гр} \approx Q_{реш}$ (с точностью до порядка величины).

Как показывает анализ [31], при помощи процесса I с использованием ОУНТ и МУНТ (при технологических давлениях и температурах наводороживания) можно получить высокую локальную (поверхностную) концентрацию адсорбированного водорода, близкую по порядку величины к «карбогидридной», а также имеет место недопустимо низкая скорость диффузионного выхода хемоадсорбированного водорода из материала при комнатных температурах из-за высокого значения Q_{II}.

Сопоставление характеристик процессов I, II, III и IV показал [38], что мольная энергия разрыва связи для процесса I в расчете на один атом водорода очень мала по сравнению с аналогичной характеристикой процессов II, III и IV. Отмечается пренебрежимо малый вклад процесса I по сравнению с процессами II, III и IV в некоторые спектры и физические свойства углеродных наноматериалов.

Описанные в обзоре [19] экспериментальные результаты [21] о трехкратном повышении сорбционной способности ОУНТ (до 10 мас. %) при увеличении (примерно втрое [24]) их поверхности посредством открытия нанотрубок окислением в паре (375 – 975 К) также согласуются с моделью и характеристиками поверхностной хемоадсорбции (процесс типа I [31]). Аналогичная ситуация имеет место и в отношении рассмотренных в работе [31] экспериментальных данных для образцов МУНТ [37] и ОУНТ [39], наводороженных при комнатных температурах и высоких давлениях (4 и 9 МПа, соответственно), в которых энергия активации термодесорбции водорода совпадала с энергией активации диффузии Q_I.

Согласно данным [24], при увеличении более чем втрое удельной поверхности образцов однослойных углеродных нанотрубок с коническими (рожкообразными) концами (ОУНР) (от $S_{исх} \approx 308$ м^2/г до $S_{окис} \approx 1006$ м^2/г) открытием нанотрубок при окислении в кислороде при 693 К количество адсорбированного водорода также возрастает примерно втрое при наводороживании при давлениях $\sim 0{,}1 - 6{,}5$ МПа и температурах 303, 196 и 77 К. Авторы работы [24] полагали, что как в исходных, так и в окисленных ОУНР-образцах преобладает физическая адсорбция водорода. При этом для окисленных образцов предполагается наличие эффекта кластеризации молекул водорода около внутренних стенок нанотрубок, а также эффекта псевдовысокого давления около наноотверстий в стенках трубок (в межтрубочных полостях), обуславливающих усиление взаимодействия с водородом внутренних поверхностей трубок.

Однако такая интерпретация не вполне согласуется с тем, что:

■ сорбционная емкость ОУНР-образцов возрастает втрое при окислении пропорционально увеличению их удельной поверхности;

■ для всех образцов проявляются изотермы Генри-Лэнгмюра;

■ для всех образцов при 77 К достигается предельное насыщение;

■ проявляются высокие значения энергии адсорбции (до −11 кДж/моль).

Есть данные [40], что в образцах ОУНТ (50−60 %) и ГНВ (~90 %) общее содержание водорода может достичь 6,8 мас. % (H/C ≈ 0,88) и 6,3 мас. % (H/C ≈ 0,81) соответственно.

Измерения давления выделяющегося газа при нагреве наводороженных образцов ОУНТ и ГНВ в вакууме от 77 К до 873−923 К со скоростью 20 К/мин показали наличие не менее трех десорбционных процессов [40]:

α и β – при ~170−290 К с выделением ~0,45 и 0,15 мас. % водорода, соответственно;

β + γ – при ~773−923 К с выделением ~5,15 мас. % водорода (без учета возможности выделения некоторого количества (<0,5 мас. % углеводородов [41]).

На основе изучения рентгеновских дифрактограмм и ИК-спектров диффузного отражения образцов ОУНТ и ГНВ с различным содержанием адсорбированного водорода были получены следующие результаты [40]:

– менее 40 % общего содержания адсорбированного образцами ОУНТ и ГНВ водорода в основном отвечают процессу β и характеризуются ИК-линиями поглощения, типичными для валентных колебаний С–Н-связи, существенно не изменяя межплоскостное расстояние между графеновыми слоями (для ГНВ-образцов);

– более 60 % общего содержания адсорбированного образцами ОУНТ и ГНВ водорода в основном соответствуют процессу γ, характеризуется отсутствием в ИК-спектрах колебательных мод, присущих С–Н-связи, и обусловливают аномальное возрастание (до 40 %) межплоскостного расстояния между графеновыми слоями (для ГНВ-образцов);

– полагают, что все структурные рефлексы на дифрактограммах ОУНТ-образцов обусловлены наличием в них углеродных многослойных наночастиц (до 40−50 мас. %), которые кристаллизуются (графитизуются) при термобарообработке и также участвуют в процессах гидрирования и дегидрирования.

Авторы работы [40] связывают процесс α с физической адсорбцией молекул водорода на графеновых слоях ссылаясь на результаты [42], процесс β связывают с формированием ковалентных С–Н-связей, т. е. с хемосорбцией; процесс γ, не активный в ИК-спектре, но в преобладающей мере ответственный за аномальное изменение дифракционной картины многослойной структуры ГНВ при гидрировании, связывают с молекулярным водородом, располагающимся между графеновыми слоями по объему нановолокна.

Предполагают [38], что процесс γ соответствует процессу диссоциативной хемоабсорбции водорода III, а процесс β – процессу диссоциативно-ассоциативной хемоадсорбции II, который, в частности, характеризуется [31] сопутствующим выделением некоторого количества углеводородов (при термодесорбционном нагреве углеродного материала).

В табл. 4 приведены данные по содержанию водорода в различных углеродных материалах.

Таблица 4

Содержание водорода в различных углеродных наноматериалах [43–46]

Материалы	Максимальная емкость, мас. %	T, К	P_{H_2}, МПа
ОНТ*	8,25	80	7,18
ОНТ	5–10	133	0,04
ОНТ	6,5–7	300	0,1
ГНВ**	11–66	300	11
ГНВ	10–12	373	11
Li-ГНВ	20	473–673	0,1
K-ГНВ	14	473–673	0,1

* ОНТ – одностенные нанотрубки, **ГНВ – графитовые нановолокна.

Такая водородсорбционная емкость сделала бы эти материалы конкурентоспособными со всеми известными материалами для аккумулирования водорода. Однако эти исследования недостаточно достоверны и не вышли за рамки экспериментальных результатов и предположений, основанных на «общих соображениях» о предполагаемой структуре углеродных сорбентов. К тому же данные о водородсорбционной емкости хорошо аттестованных углеродных наноматериалов, полученные в последнее время, свидетельствуют о том, что первоначальный оптимизм в отношении их использования для хранения водорода является необоснованным [47–53].

Исследования в области нанотрубок включают заметные расхождения в результатах, полученных разными исследователями, неопределенности обработки, температуры выделения водорода, а также отсутствие способов производства большого количества нанотрубок требуемой чистоты [7].

Достоинства метода:

– технологии в перспективе могут обеспечить высокую плотность хранения водорода (30–100 кг/м^3);

– якобы отмечается высокая водородсорбционная емкость, но данные не вполне достоверны.

Недостатки метода:

– производство углеродных структур не вполне отработано;

– отсутствие способов производства большого количества нанотрубок требуемой чистоты;

– недопустимо низкая скорость диффузионного выхода хемоадсорбированного водорода из материала при комнатных температурах из-за высоких значений Q_{III} и Q_{II};

– в десорбционных процессах α и β в приемлемом температурном интервале ~170–290 К, выделяется только ~0,45 и 0,15 мас. % водорода соответственно;

– десорбционный процесс $\beta + \gamma$ с выделением ~5,15 мас. % водорода происходит при довольно высоких температурах ~773–923 К;

– результаты по удержанию водорода невоспроизводимы;

– при зарядке-перезарядке водородом углеродные наноструктуры рассыпаются.

3.3. Криоадсорбционный способ хранения водорода: активированный уголь

Криоадсорбционный способ хранения водорода – это его хранение в таком агрегатном состоянии, которое представляет нечто среднее между сжатым и жидким водородом. Водород сначала охлаждают до температуры жидкого азота (–196 °С), затем сжимают до 7 МПа, вынуждая его адсорбироваться в трещинах и шероховатостях материала с развитой площадью поверхности. Обычно в качестве такого материала используют порошкообразный активированный уголь [54].

Достоинство метода:

– технология проста и достаточно отработана.

Недостатки метода:

– низкое объемное содержание водорода (0,5…20 кг/м^3);

– необходимость охлаждения и компримирования.

3.4. Аккумулирование водорода в микропористых структурах

Более многообещающими являются высокопористые полимеры и материалы на основе металлоорганических структур [55]. Микропористые структуры на основе капилляров и микросфер могут аккумулировать водород при больших давлениях (100–300 МПа), что позволяет достичь высокого массового и объемного его содержания в материале-накопителе (более 10 мас. % и более 50 г/дм^3).

Исключительный интерес для создания пористой микроструктуры представляют материалы, имеющие высокие прочностные характеристики и низкий удельный вес. Это, прежде всего, полимеры, изготовленные на основе поли-п-фенилентерефталамида (термостойкий высококристаллический полимер желтого цвета) и другие аналогичные полимеры ароматического ряда – арамиды (армос, СВМ, терлон, кевлар), которые имеют удельный вес в 5,5 раз меньше стали, а прочностные характеристики в 2,5–3,5 раза выше (табл. 5).

Массовое содержание водорода в микропористой структуре зависит от прочности на растяжение $\sigma_в$, плотности материала ρ и радиуса элементов микропористой структуры R. Для сравнения материалов при создании микропористых структур вводится безразмерный комплекс $\sigma_в/R$. Большее массовое содержание водорода можно получить в микроструктурах с большим значением величины безразмерного комплекса. Поэтому наиболее перспективны материалы, имеющие большую прочность на растяжение и малую плотность.

Таблица 5

Характеристики некоторых материалов, применяющихся для изготовления микросфер [55]

Материал	ρ, 10^3 кг/м^3	$\sigma_в$, МПа	Отношение безразмерных комплексов $\sigma_в/R$ (за 1 принято значение комплекса для стали)
Хромоникелевая сталь	7,8	550	1,0
Магнийалюмосиликатное стекло, волокно	2,5	3500	20,0
Кварц плавленый, волокно	2,5	5000	28,5
ПОЛИМЕРЫ (волокна):			
Полиамиды	1,4	2500	25,3
Армос	1,45	5500	53,8
СВМ	1,43	4200	41,7
Терлон	1,45	3100	30,3

В табл. 6 для примера представлены расчетные значения содержания водорода в микросферах и капиллярах при различных аспектных отношениях. Как видно из таблицы 6, создание аккумуляторов водорода на основе микропористых структур позволяет достичь высоких содержаний водорода как в мас. %,, так и в г/дм^3.

Таблица 6

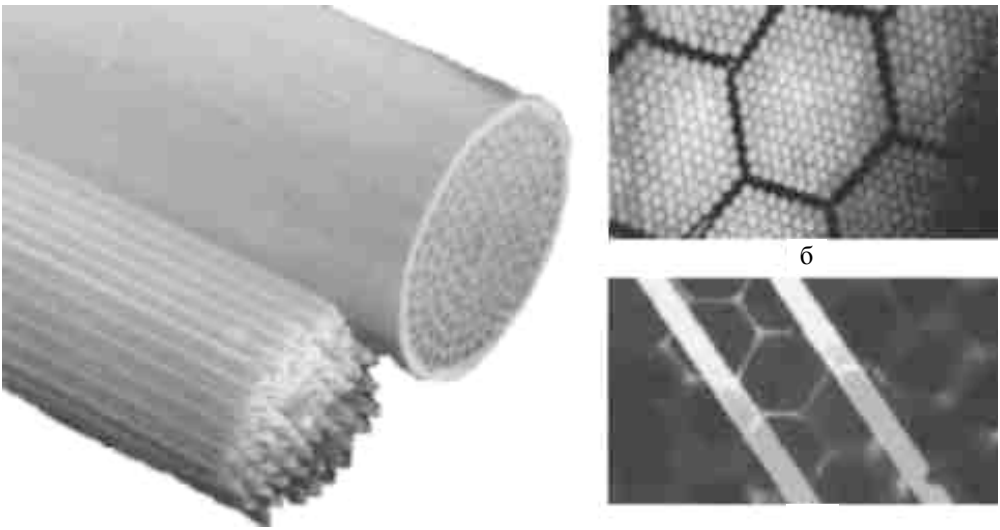
Содержание водорода в капиллярах из армоса при различных «аспектных» отношениях d/R, при давлении водорода в капиллярах 200 МПа

d/R	σ, кг/мм^2	Содержание водорода, мас. %	Содержание водорода, г/ дм^3
0,02	1010	117,0	67,2
0,04	560	56,7	64,5
0,05	410	44,7	63,2
0,075	276,6	28,6	60,0
0,1	210	20,6	56,7

На рис. 2 показана принципиальная возможность создания элементов аккумулятора водорода на основе матрицы из капилляров, выполненной из стекла.

Микропористые структуры позволяют создавать аккумуляторы водорода самых разнообразных конструкций и практически любых размеров – от аккумуляторов водорода для портативных источников питания (мобильные телефоны, компьютеры, бытовая техника) до аккумуляторов водорода для транспорта и аэрокосмического комплекса. При этом высокое удельное со-

держание водорода, отсутствие потерь, присущих, например, криогенным вариантам хранения, высокая взрыво- и пожаробезопасность создает хорошие предпосылки для развития этого направления.



а б в

Рис. 2. Прототип элемента аккумулятора водорода из стекла: а – набор матриц капилляров без оболочки и с внешней оболочкой, диаметр матриц в оболочке 50 мкм; б – структура матрицы; в – шестигранные капилляры в структуре матрицы. Расстояние между линиями стандарта 65 мкм, толщина стенки шестигранного капилляра 1,25 мкм

Достоинства метода:

– высокое удельное содержание водорода, отсутствие потерь, присущих, например, криогенным вариантам хранения и транспортировки;

– безопасность хранения, транспортировки и использования водорода.

Недостатки метода:

– сложность изготовления аккумуляторов водорода;

– необходимость сверхвысоких давлений (до 300 МПа) для насыщения аккумуляторов водородом, что сопряжено с высокими энергозатратами;

– исследования недостаточно достоверны и не вышли за рамки предварительных экспериментальных результатов и предположений, основанных на «общих соображениях» о предполагаемой структуре сорбентов.

4. Химические методы хранения водорода

4.1. Химические гидриды

Водород можно хранить и транспортировать не только в свободном состоянии, но и в химически связанном. Все материалы, являющиеся средой хранения химически связанного водорода, можно разделить на две группы.

К *первой* относятся вещества, содержащие в своем составе химически связанный водород и способные в определенных условиях (повышенная температура и действие катализатора) выделять его. Например, разложения аммиака при 800–900 °С:

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2 - 92 \text{ кДж}.$$

Ко *второй* группе относятся так называемые энергоаккумулирующие вещества, не всегда содержащие химически связанный водород, но способные генерировать его в процессе гидролиза. Классический пример – губчатое железо, взаимодействующее с водяным паром при 550–600 °С:

$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2.$$

Другие энергоаккумулирующие вещества – это алюминий, кремний и прочие элементы, гидролиз которых в слабощелочных растворах происходит в более мягких условиях – вплоть до комнатной температуры. Варьируя состав сплава и внешние условия в реакторе – генераторе водорода, можно добиться достаточно быстрой и легко управляемой кинетики выделения водорода в мягких условиях. Это делает данный метод весьма перспективным в ряде специфических применений, например в автономных генераторах водорода, работающих в полевых условиях [56, 57].

Возможен также *гидролиз соединений*, содержащих в своем составе химически связанный водород. Получение водорода из ковалентных соединений, например метанола, при повышенных температурах (~ 400 °С) в присутствии катализатора аналогично применению материалов первой группы.

Еще один способ – использование высоких давлений для синтеза необычных гидридов [58, 59]. Показано, что твердофазный синтез в условиях высоких квазигидростатических давлений (ВКГД) и синтез с использованием высоких газовых давлений (ВГД) водорода – эффективные способы получения новых гидридов с высоким содержанием водорода. Так, в условиях ВКГД был синтезирован гидрид Mg_3MnH_7, структура которого приведена на рис. 3.

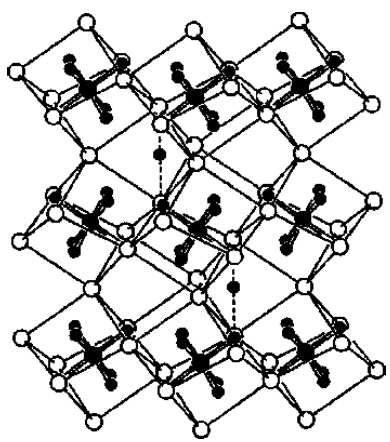


Рис. 3. Структура гидрида $Mg_{13}MnH_7$ [60]

В структуре этого гидрида впервые было обнаружено существование комплексного иона $[MnH_6]^{5-}$, изоэлектронного комплексу $[FeH_6]^{5-}$ с 18-электронной оболочкой. Комплекс $[MnH_6]^{5-}$ находится внутри куба, образованного атомами Mg, а дополнительный гидридный анион расположен в пирамидальной пустоте, образованной катионами магния. Соединение Mg_3MnH_7 имеет содержание водорода 5,2 мас. %. При нормальном давлении он разлагается на металлические магний и марганец с выделением водорода при температуре выше 523 К.

Достоинствами хранения водорода в виде гидридов металлов являются:

– основное преимущество хранения водорода в химически связанном состоянии – высокое массовое и объемное содержание водорода в некоторых гидридах;

– достаточно быстрая и легко управляемая кинетика выделения водорода в мягких условиях;

– экономичность хранения и транспортировки;

– безопасность хранения и транспортировки.

Недостатки метода хранения:

– основной недостаток хранения водорода в химически связанном состоянии – трудность многократного использования аккумулятора водорода для хранения водорода в условиях циклирования;

– процессы перезарядки водородом для некоторых гидридов могут быть реализованы только при высоких температуре (~400 °С) при давлении ~10 МПа, что сопряжено с высокими энергозатратами;

– в случае фуллеренов представляет проблему процесс полимеризации, снижающий обратимую водородоемкость системы в процессе циклической работы;

– высокая стоимость некоторых металлов и сплавов делает их использование малопривлекательным.

4.2. Органические гидриды

Из органических жидких гидридов, которые можно использовать в качестве аккумуляторов водорода, следует назвать бензол-циклогексан [2]:

$$C_6H_6 + 3H_2 \leftrightarrow C_6H_{12} + Q$$

и толуол-метилциклогексан

$$C_7H_8 + 3H_2 \leftrightarrow C_7H_{14} + Q.$$

Теоретически для проведения процесса дегидрирования циклогексана и метилгексана необходимо затратить тепло 206,2 и 204,9 кДж/моль соответственно. При этом в обоих случаях освобождаются по три моля водорода с теплотой сгорания 725,9 кДж/моль. Таким образом, теоретическая энергоемкость циклогексана и метилциклогексана (по хранимому водороду) составляет 518,3 кДж/моль, а КПД хранения составляет 72 %.

Основной проблемой использования жидких гидридов является подбор катализаторов для реакции гидрирования/дегидрирования [2].

Достоинство метода:

– высокое сдержание водорода.

Недостатки метода:

– сложность подбора эффективных катализаторов;

– процессы гидрирования/дегидрирования могут быть реализованы только при температуре ~ 400 °С и давлении водорода ~ 10 МПа, что вызывает высокие энергозатраты.

5. Абсорбция водорода в объеме материала

5.1. Металлические гидриды

Из известных методов хранения наиболее высокая степень плотности водорода достигается либо в твердофазном связанном состоянии, либо при адсорбции на поверхность емкости, либо при абсорбции в нее. Описанным выше методам хранения и транспортировки водорода серьезной альтернативой является металлогидридный способ, т. е. хранение водорода в форме гидридов металлов или интерметаллических соединений (ИМС) из-за уникального сочетания свойств систем «металл–водород», включая возможность достижения экстремально высоких объемных плотностей атомов водорода в матрице металла (рис. 4), широкого диапазона рабочих давлений и температур, селективности процессов поглощения/выделения, значительных изменений физических свойств металла при его насыщении водородом, каталитической активности и целого ряда других нетривиальных особенностей [13].

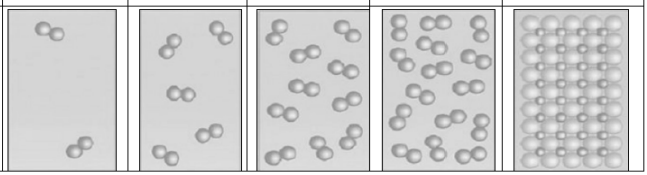
Состояние водорода	Газообразный водород			Жидкий водород	Водород в гидриде
Давление, атм	1	350	700	1	1
Температура, К	300	300	300	20	300
Расстояние H_2–H_2 или H–H, нм	3,3	0,54	0,45	0,36	0,21
Концентрация атомов, ат./см^3	$5{,}6\cdot10^{19}$	$1{,}3\cdot10^{22}$	$2{,}3\cdot10^{22}$	$4{,}2\cdot10^{22}$	$10{,}7\cdot10^{22}$
Схема расположения молекул или атомов водорода					

Рис. 4. Условия и компактность различных систем хранения водорода (Тарасов Б. П.)

Основные направления исследований в области гидридов:

- разработка новых гидридных материалов;
- обратимость реакции поглощения и выделения водорода;
- роль катализаторов или примесей;
- термодинамика (влияние давления и температуры);
- кинетика сорбции-десорбции;
- нетепловые системы;
- производительность.

Исследования в области топливных элементов пробудили новый интерес к аланатам – сложным комплексным гидридам, содержащим алюминий, водород и другие элементы.

Исследования в области комплексных гидридов находятся на начальной стадии. Вот некоторые из направлений исследований [7]:

- поиск лучших добавок, чем титан, цирконий, железо и углерод (исследования до сих пор фокусировались на катализаторах из этих элементов);

• исследование поведения примеси титана после реакции дегидрирования;

• оптимизация процесса с целью обеспечения его обратимости до максимально возможной степени;

• определение оптимальной конструкции контейнеров для аланатов с учетом теплопроводности, характеристик расширения, потенциальной реакции водорода с материалами контейнера, замедляющими реакцию в случае аварий при мокрой погоде;

• улучшение параметров синтеза аланатов с целью большей доступности и снижения стоимости;

• поиск других сложных комплексных гидридов, помимо аланатов.

К *низкотемпературным* относят металлогидриды, имеющие равновесное давление водорода выше атмосферного при температурах до 100 °С [61]: соединения типа AB_5, AB_2, AB, а также псевдобинарные гидриды некоторых ОЦК-сплавов на основе ванадия и системы Ti-Cr.

К *высокотемпературным* металлогидридам, главным образом относятся сплавы и интерметаллиды на основе магния. Они имеют более высокую, чем низкотемпературные металлогидриды, водородоемкость – до 7,6 мас. % для MgH_2. Однако скорость абсорбции/десорбции водорода данными материалами более медленная.

Характеристика ряда металлогидридных систем хранения водорода приведена в табл. 7.

Таблица 7

Характеристики перспективных металлогидридных систем хранения водорода [1]

Металлическая фаза	ρ, 10^3 кг/м^3	Содержание водорода в гидриде, мас. %	Условия выделения водорода		$\Delta H_{обр}$, кДж/моль H_2
			T, К	P_{H_2}, МПа	
$LaNi_5$	8,3(6,6)	1,4	293	0,12…0,15	31
$La_{0,7}Mm_{0,3}Ni_5$	8,2(6,5)	1,4	293	0,35…0,40	30
TiFe	6,9(5,5)	1,7	293	0,1…0,2	30…33
(Ti, Zr)(Mn, V, Fe, Gr)$_2$	6…7(5…6)	1,8…2,2	293	0,1…1,0	30…40
$Ti_{0,32}V_{0,25}Cr_{0,43}$	–	2,63	303	0,1…1,0	38
Mg_2Ni	3,4(2,7)	3,7	523	0,12…0,15	65
Mg-*Mm*-Ni	2,5(2,1)	5…5,4	573	0,3 и 0,1	70

Примечания. 1) *Mm* – мишметалл – смесь редкоземельных элементов: Ce – 50 %, La – 27 %, Nd – 16 %, Pr – 5 %, других РЗЭ – 2 мас. %. 2) В скобках указана плотность гидрида (сплава). 3) $\Delta H_{обр}$ – количество тепла, выделяемого при образовании гидрида (соответственно поглощаемого при диссоциации гидрида).

Преимущества использования металлогидридов:

– компактность – основное преимущество гидридного метода хранения водорода;

– уникальное сочетание свойств систем «металл–водород»;

– возможность достижения экстремально высоких объемных плотностей упаковки атомов водорода в матрице гидрида металла;

– в зависимости от типа гидридообразующего металла (интерметаллида, сплава) и внешних условий, абсорбция/десорбция водорода может быть реализована в чрезвычайно широких диапазонах рабочих давлений и температур;

– селективность процессов поглощения/выделения;

– высокая безопасность;

– металлогидридный способ хранения обеспечивает максимальную компактность;

– каталитическая активность и целый ряд других нетривиальных особенностей;

– из рассматриваемых классов металлогидридов гидриды интерметаллических соединений (ИМС) имеют наибольшее прикладное значение для создания систем хранения водорода;

– интерметаллические гидриды имеют подходящую кинетику поглощения/выделения водорода по реакциям, протекающим в мягких условиях;

– охрупчивание металлов и ИМС при поглощении водорода может быть эффективно использовано в некоторых приложениях, где требуется тонкодисперсное измельчение металлических материалов, например при производстве постоянных магнитов;

– особенностями низкотемпературных металлогидридов являются низкие тепловые эффекты реакции (Q < 45 кДж/ моль H_2), а также высокие скорости сорбции/десорбции водорода при давлениях, близких к атмосферному, и температурах вблизи комнатной;

– низкотемпературные металлогидриды перспективны в качестве материалов для создания систем компактного и безопасного хранения водорода, характеризующихся простотой эксплуатации, технологической гибкостью и низкими энергозатратами;

– высокотемпературные металлогидриды имеют более высокую, чем низкотемпературные металлогидриды, водородоемкость – до 7,6 мас. %;

– во многих металлических гидридах находится больше водорода, чем в том же объеме жидкого водорода;

– при этом гидридному аккумулятору можно придавать произвольную форму, что облегчает применение его в энергетических и технологических установках, работающих в условиях дефицита свободного объема;

– а значительные тепловые эффекты реакции (Q = 20...40 кДж/моль) приводят к тому, что сорбция водорода сопровождается существенным нагревом, а десорбция – охлаждением металлогидридного материала;

– важное преимущество металлогидридного метода хранения водорода – высокая безопасность.

Недостатки использования металлогидридов:

– поглощение водорода металлами и ИМС сопровождается охрупчиванием исходного материала и образованием тонкодисперсных порошков металлогидридных фаз;

– данное обстоятельство усложняет технические решения при разработке металлогидридных аккумуляторов водорода – возникает необходимость

введения фильтров для газа либо создания непылящих металлогидридных композитов;

– низкотемпературные металлогидриды имеют слишком низкую водородоемкость с типичными значениями в пределах 1,5 – 3 мас. %;

– скорость абсорбции/десорбции водорода высокотемпературными металлогидридами более медленная, чем низкотемпературными металлогидридами;

– десорбция водорода из высокотемпературных металлогидридов может протекать только при повышенных (250 – 350 °С) температурах;

– высокотемпературные металлогидриды характеризуются высокими энергозатратами на обеспечение процессов выдачи и приема водорода как из-за более высокого (примерно в два раза, чем у низкотемпературных гидридов) теплового эффекта реакции, так и вследствие необходимости поддерживать повышенную температуру;

– по массе системы на основе низкотемпературных металлогидридов существенно больше традиционных, что делает проблематичным (за некоторыми исключениями) использование этих металлогидридов на автотранспорте;

– относительно высокая стоимость.

5.2. Аккумулирование водорода сплавами легких металлов и редкоземельных элементов

5.2.1. Гидрид магния

Среди абсорбентов водорода гидрид магния занимает особое положение. Это обусловлено двумя причинами: высоким количеством запасаемого водорода и возможностью проведения обратимого процесса $Mg + H_2 \Leftrightarrow MgH_2$ [10]. Содержание водорода в гидриде магния MgH_2 достигает 7,6 мас. %, что значительно превосходит соответствующие величины для наиболее известных гидридных интерметаллических соединений, редкоземельных элементов и титана (1,3 – 2,0 мас. %) [62].

Однако, несмотря на высокое содержание водорода гидрид магния не нашел практического применения в высокотемпературных системах аккумулирования водорода, так как скорость реакции магния с водородом даже при высоких температурах и давлениях очень мала и уменьшается в процессе гидрирования из-за образования на поверхности частиц магния плотной корки его гидрида. Кроме того, препятствиями использования магния в металлогидридных аккумуляторах являются: высокие температура выделения/поглощения водорода и чувствительность к примесям кислорода и влаги, склонность к спеканию, неудовлетворительная кинетика сорбции и десорбции. Указанные недостатки могут быть частично устранены введением катализаторов, таких как: Pd, V, Ti или ИМС $LaNi_5$, TiFe, $MmNi_5$ [63 – 67].

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод, что гидриды РЗМ являются своеобразными катализаторами реакции гидрирования магния – донорами атомарного водорода. Магниевая составляющая в активированных образцах начинает абсорбировать водород уже при комнатной тем-

пературе. В общем виде механизм гидрирования магния в присутствии гидрида лантаноида можно представить схемой, приведенной на рис. 5.

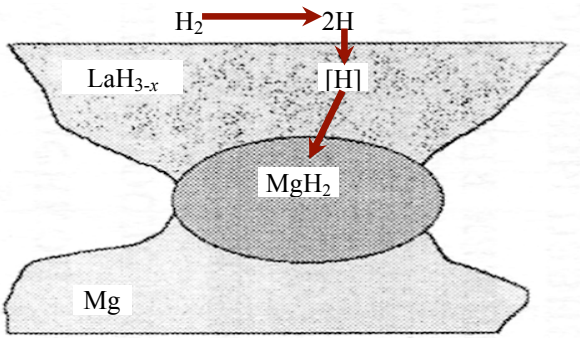


Рис. 5. Схема механизма гидрирования магния в присутствии гидрида лантаноида [10]

Установлено [10], что кривые гидрирования для всех изученных образцов магниевых сплавов характеризуются максимальной начальной скоростью. Скорость реакции возрастает с увеличением температуры и давления водорода. Все изученные кинетические зависимости имеют двухстадийный характер. Определено, что на первой стадии скорость гидрирования лимитируется процессом зародышеобразования гидрида магния на дисперсных зернах магния, на второй – процесс гидрирования лимитируется диффузией водорода. Переход к диффузионно-контролируемой стадии в рассматриваемых процессах обусловлен двумя факторами:

– образованием на границах раздела Mg/LnH_3 слоя гидрида магния с низкой водородопроницаемостью;

– перекрыванием внутренних пор и микротрещин в результате объемного расширения фаз при гидрировании.

На рис. 6 приведены кривые поглощения водорода магниевыми сплавами, прошедшими предварительную активацию и содержащими 7–23 % мишметалла и 22–26 % никеля. Видно, что степень поглощения достигает значений, близких к 1, за несколько минут даже при температуре 150–200 °С. С точки зрения оптимальных количества запасаемого водорода и температуры реакции наиболее перспективны эвтектические сплавы Mg-Mm(Ce)-Ni. Суммарное влияние гидрида РЗМ и Mg_2Ni в условиях дисперсной эвтектической структуры дает возможность проводить абсорбцию водорода при 200–260 °С и его десорбцию с очень высокой скоростью при 340–350 °С. Обратимое количество запасаемого водорода в таком материале составляет 5,0–5,7 мас. %.

Реакция образования гидрида магния является экзотермической и стандартное изменение энтальпии составляет 75 кДж/моль H_2, что соответствует равновесному давлению 0,1 МПа при температуре около 300 °С. Компактный магний не может быть полностью прогидрирован из-за образования на поверхности слоя гидрида, который обладает очень низкой водородопроницаемостью и препятствует дальнейшему протеканию реакции. Последующая

циклическая сорбция/десорбция водорода протекает легче, однако остается слишком медленной для практического использования и требует применения катализаторов или кардинальных модификаций микроструктуры [62].

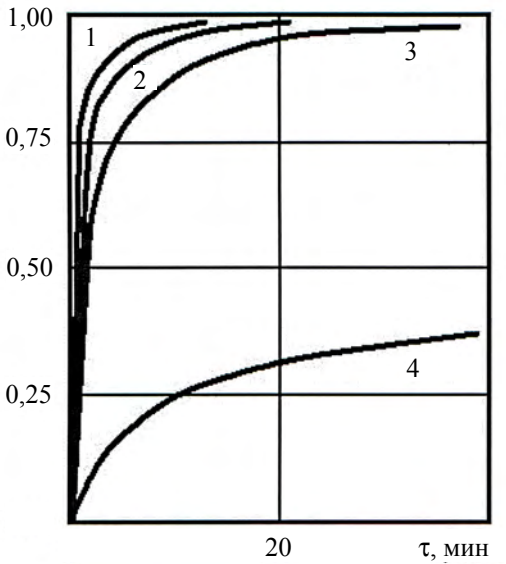


Рис. 6. Степень поглощения водорода сплавами Mg-Mm-Ni [10]:
1, 2 – 200 °С; 3 – 150 °С и магнием (4 – 618 К)

Гидрид MgH_2 совмещает высокую емкость хранения водорода (7,6 мас. %) с выгодной низкой стоимостью, а также распространенностью Mg [62, 67, 68] в природе и с хорошей обратимостью реакции [67, 69].

Главные недостатки MgH_2 в качестве водородного аккумулятора для хранения водорода – высокая температура десорбции водорода, медленная кинетика десорбции и высокая реактивность к кислороду, воздуху и влаге [70, 71]. Высокая термодинамическая стабильность MgH_2 приводит к относительно высокой энтальпии десорбции, которая соответствует температуре десорбции 300 °С при давлении водорода в 0,1 МПа, что является неблагоприятным для практического применения [72, 73].

Достоинства гидрида магния:

– высокое количество запасаемого водорода (до 7,6 мас. %);

– возможностью проведения обратимого процесса $Mg + H_2 \Leftrightarrow MgH_2$;

– низкая стоимостью;

– распространенность магния в природе.

Недостатки гидрида магия:

– скорость реакции магния с водородом даже при высоких температурах и давлениях очень мала и уменьшается в ходе процесса гидрирования из-за образования на поверхности частиц магния плотной корки его гидрида;

– препятствиями использования магния в качестве рабочего материала в металлогидридных генераторах водорода являются высокие температуры его выделения и поглощения;

– склонность к спеканию;

– высокая чувствительность к примесям кислорода и влаги;

– неудовлетворительная кинетика сорбции и десорбции водорода, что требует применения дорогостоящих катализаторов или кардинальных микроструктурных модификаций;

– высокая энтальпия десорбции, которая соответствует температуре 300 °С при давлении водорода в 0,1 МПа, что является неблагоприятным для практического применения.

5.2.2. Интерметаллидные соединения

Образование гидридов интерметаллидов сопровождается внедрением атомов водорода в междоузлия (пустоты) металлической матрицы и значительным расширением кристаллической решетки. Типичным примером являются гидриды $R\mathrm{Ni}_5\mathrm{H}_6$ (R – РЗМ), где атомы водорода занимают тетраэдрические пустоты $R_2\mathrm{Ni}_2$ и $R\mathrm{Ni}_3$ структуры исходного интерметаллида (рис. 7).

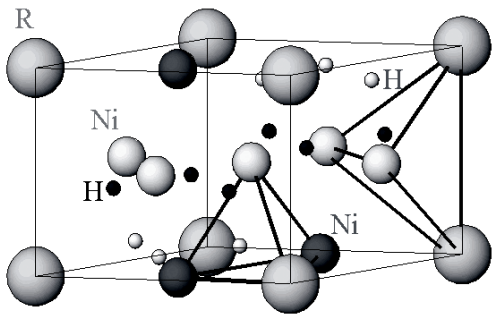


Рис. 7. Структура интерметаллического гидрида $R\mathrm{Ni}_5\mathrm{H}$ [13]

Достоинства интерметаллидных соединений:

– обратимая и селективная абсорбция водорода, т. е., наиболее удобный материал для обратимо действующих аккумуляторов водорода;

– поглощение водорода достигает равновесия за несколько минут;

– для разложения требуются более низкие температуры, а при регенерации – более низкие давления, чем для гидридов металлов;

– способность сорбировать водород в значительных количествах при температурах, близких к комнатной, и относительно небольших давлениях;

– плотность атомов водорода в гидридах некоторых ИМС почти в 1,5 раза выше, чем в жидком водороде;

– сплавы на основе Ti, Fe, Mg могут сорбировать до 400 $см^3$ водорода на 1 г гидрида и легко выделять его при сравнительно низких температурах;

– присутствие гидрида РЗЭ резко улучшает кинетику реакции и может уменьшить формирование оксидов на поверхности, следовательно, улучшить водородное поглощение;

– бинарные соединения Mg-РЗЭ (РЗЭ = La, Ce, Pr, Nd или *Mm*-мишметалл) поглощают до 5,5 мас. % H_2 в условиях более мягких, чем чистый магний;

– небольшие добавки никеля к магнию приводят к резкому улучшению кинетических параметров гидрирования;

– кинетика поглощения и выделения водорода соединением Mg_2Ni сравнима с лучшими металлогидридными системами, а водородосорбционная емкость достигает 3,62 мас. %, что существенно больше, чем у низкотемпературных интерметаллических гидридов ($LaNi_5$, TiFe);

– сплавы с составами, близкими к эвтектическому, способны с высокой скоростью поглощать до 5,4–5,8 мас. % водорода при 250–280 °С и 1,0–1,5 МПа без изменения сорбционных характеристик при многократном проведении процесса;

– система Mg-Ni-Mm(La) и 10 мас. % активатора H_2 на основе $La_{0,67}Mm_{0,33}Ni_5$ обладает высокой водородоемкостью и удовлетворительной скоростью поглощения и выделения водорода, характерной для ИМС $LaNi_5$, $MmNi_5$;

– применение механического помола и механического сплавления к металлогидридным системам приводит к существенному улучшению кинетики процесса поглощения водорода, гидрирование при 300 °С и 1 МПа, дегидрирование происходит в течение 20 мин;

– частицы с нанокристаллической структурой обладают более легкой активацией;

– у нанокристаллического Mg_2Ni с добавкой Pd более быстрая кинетика десорбции при 200 °С, чем только после шарового помола материала без добавки в него Pd;

– добавка мишметалла в ИМС увеличивает циклическую стабильность;

– при добавке Ni в Mg и Mg_2CoH_5 они почти устойчивы даже после 800 циклов, а циклическая стабильность ИМС MgH_2 – 5 мас. % V составляет до 2000 циклов;

– катализаторы, добавленные в ИМС даже в небольших количествах, улучшают формирование гидрида;

– плохая кинетика MgH_2 сильно улучшается при добавлении различных оксидных катализаторов, которые увеличивают кинетику сорбции/десорбции при относительно низких температурах;

– система Mg_2FeH_6-MgH_2 обладает многочисленными преимуществами и показывает высокую объемную водородную плотность (150 кг H_2/м^3), что в два раза выше, чем для жидкого водорода;

– ИМС, содержащие Mg-Ti и Mg-V, показывают быструю кинетику поглощения водорода.

Недостатки метода:

– присутствие в ИМС значительного количества негидрируемого компонента существенно снижает общую водородную емкость;

– водородоемкость ИМС Mg_2Ni вдвое ниже емкости гидрида магния;

– увеличении концентрации мишметалла Mm в ИМС отрицательно воздействует на водородную емкость и на скорость реакции;

– относительно высокая стоимость ряда ИМС;

– с точки зрения практического использования бинарные интерметаллические соединения не всегда пригодны для целей аккумулирования водорода,

так как в большинстве случаев значения равновесного давления поглощения или выделения водорода не удовлетворяют условиям конкретной технической задачи.

5.2.3. Гидриды сплавов типа AB_5H_x

Достоинства интерметаллидов типа AB_5 [2, 74–77]:

– реакция протекает с очень высокой скоростью при небольшом давлении и комнатной температуре;

– в единице объема $LaNi_5H_{6,5}$ содержится в 1,5 раза больше водорода, чем в жидком водороде;

– чрезвычайно важным практическим свойством ИМС типа AB_5 является их достаточно высокая стойкость по отношению к примесям, содержащимся в водороде;

– можно использовать для безопасного хранения водорода;

– отбор водорода можно производить при неизменном давлении, соответствующем заданной температуре;

– многие соединения имеют высокие давления диссоциации при комнатной температуре;

– преимущество гидридов соединений $LaNi_5$ и FeTi в том, что насыщение водородом и отдача водорода могут быть достигнуты снижением давления без изменения температуры;

– диаграмма *P-C* показывает плоское плато и небольшой гистерезис;

– перспективен $LaNi_5$: легко активируется, достаточно стабилен и гидрируется при низких давлениях;

– соединение $La(Ni_{0,80}Fe_{0,20})_5$ демонстрирует самую большую водородоемкость ~2,2 мас. %, что приблизительно на 47 % выше, чем емкость исходного сплава $LaNi_5$; плато давления находится приблизительно при 0,1 МПа, что почти совпадает с данными для исходного $LaNi_5$;

– сплав $La(Ni_{0,80}Fe_{0,20})$ показывает хорошую кинетику гидрирования, которое протекает со скоростью приблизительно на 46 % выше, чем скорость для исходного сплава $LaNi_5$.

Недостатки метода [2, 74–77]:

– следы кислорода и влаги при проведении многократных циклов «абсорбция-десорбция» водорода не отравляют активную поверхность ИМС, а приводят к постепенному уменьшению водородоемкости вследствие образования оксидов металлов;

– стоимость относительно высока, а плато давления низко;

– водородная емкость ухудшается после нескольких циклов;

– наибольшую емкость по водороду имеет сплав магния с 5 % никеля, но десорбция водорода из этого соединения связана с повышенными затратами тепла;

– применение FeTi (содержание водорода в гидриде составляет 1,75 мас. %) ограничивается трудностями его активации и необходимостью использования водорода высокой чистоты;

– процесс активации FeTi ухудшен из-за формирования слоя оксида титана и для достижения максимального количества водорода в процессе сорбции/десорбции водорода нужны очень высокие температуры;

– в целом, содержание водорода в интерметаллидах типа AB_5 составляет от 1,1 до 1,5 % и любые сочетания элементов, входящих в интерметаллид, вряд ли существенно изменят полученные результаты;

– для хранения на борту автомобиля гидриды интерметаллидов типа AB_5 остаются на стадии опытных образцов из-за их низкой водородной емкости.

5.2.4. Гидриды сплавов типа AB_2 (фазы Лавеса)

Достоинства интерметаллидов типа AB_2 [78 – 86]:

– довольно высокое содержание водорода;

– многообразие двойных металлических систем, в которых обнаружено существование фаз Лавеса, позволяет получать многокомпонентные металлические композиции, водородсорбционные свойства которых плавно изменяются с изменением соотношения составляющих атомов *A* и *B*;

– сплав $Fe_{20}V_{80}$ имеет высокую водородную сорбционную-десорбционную емкость, хорошие активационные характеристики и быструю кинетику абсорбции/десорбции;

– закалка этого сплава при температурах от 1673 К является эффективным способом увеличить емкость и сгладить плато давления из-за гомогенезации состава сплава и исчезновения фаз Лавеса после закалки: закаленный сплав может поглощать до 3,76 мас. % H при 298 К и может выделять 2,35 мас. % H при 298 К и 2,56 мас. % H при 373 К;

– увеличение содержания V в новых ОЦК сплавах эффективно при ускорении сорбции водорода, улучшении сорбционных свойств и выравнивании плато десорбции водорода;

– ряд составов фаз Лавеса имеет хорошую водородную емкость хранения, быструю кинетику, долгий срок службы и относительно низкую цену по сравнению с параметрами системы $LaNi_5$.

Недостатки метода [78 – 86]:

– недостатком ванадий-содержащих гидридов является высокая цена ванадия и низкое по сравнению с магнием содержание водорода в гидриде;

– у сплавов на основе ОЦК фазы Ti не смотря на их замечательные способности в отношении абсорбции водорода, высокая стоимость – один из критических недостатков, ограничивающих их успешное применение на практике;

– гидриды фаз Лавеса слишком устойчивы при комнатной температуре;

– составы типа AB_2 более чувствительны к газообразным примесям, чем составы типа AB_5 – даже небольшое количество кислорода может быть разрушительным для AB_2.

5.2.5. Комплексные гидриды

Комплексные гидриды: аланаты, содержащие ионы $[AlH_4]^-$, амиды, содержащие группы $[NH_2]^-$ и имиды, боргидриды, содержащие ионы $[BH_4]^-$ [87–91].

Преимущества при аккумулировании водорода:

– возможность достижения очень высокого содержания водорода (например, для $LiBH_4$ – 18 мас. %);

– аланаты и борагидриды особенно интересны из-за их легкого веса и способности удержания большого количества водородных атомов, связанных с металлическими атомами;

– поскольку литий и бериллий – самые легкие гидридообразующие металлы, обратимое содержание водорода в этих комплексных гидридах высоко – почти 9 мас. %.

Недостатки метода:

– ограничения из-за кинетических и термодинамических недостатков;

– борагидриды устойчивы и разлагаются только при повышенных температурах;

– аланаты замечательны из-за их высокой емкости хранения, однако они разлагаются только в два этапа дегидрирования;

– основное препятствие для широкого использования литий-бериллиевых гидридов в системах хранения водорода – слишком низкие скорости реакций «гидрирование/дегидрирование»: реакция протекает в течение нескольких часов даже при температурах свыше 300 °C.

5.2.6. Алюмогидриды лития и натрия

Алюмогидриды лития или натрия обратимо поглощают и десорбируют водород в две стадии [92–95]:

$$3MAlH_4 \leftrightarrow M_3AlH_6 + 2Al + 3H_2, \quad M_3AlH_6 \leftrightarrow 3MH + Al + (3/2)H_2,$$

где M = Li и Na.

Достоинства комплексных гидридов для аккумулирования водорода:

– очень высокое общее расчетное содержание водорода – для разных реакций составляет до 8,0 мас. %;

– алюмогидрид натрия (аланат натрия) $NaAlH_4$ был возможным кандидатом для практического применения для хранения в транспортных средствах из-за теоретически обратимой водородной емкости хранения 5,6 мас. %, низкой цены и его широкой распространенности;

– при использовании соответствующих катализаторов из переходных или редкоземельных металлов реакции гидрирования-дегидрирования для комплексных гидридов могут быть обратимыми;

– теоретически $NaAlH_4$ и Na_3AlH_6 содержат большое количество водорода: 7,4 и 5,9 мас. %, соответственно.

– скорость гидрирования и дегидрирования увеличивается с помощью легирования.

Недостатки метода:

– скорости данных реакций гидрирования-дегидрирования при умеренных температурах и давлениях слишком низки для их практического использования в системах хранения водорода;

– хотя у сложных алюминиевых гидридовы хорошая водородная емкость хранения, они не рассматриваются как перспективные перезаряжаемые аккумуляторы из-за их необратимости и плохой кинетики;

– десорбция водорода не происходит за одну стадию реакции, т. е. обратимость двух реакций – критический фактор для практического применения;

– процесс характеризуется медленной кинетикой и обратимостью только при специальных условиях;

– разложение NaH происходит при слишком высокой температуре (425 °C) для практического применения в системах хранения;

– при добавке 2 мол. % TiN достигается циклическая емкость хранения 5 мас. % H_2 после 17 циклов, однако наблюдается уменьшение в скорости гидрирования-дегидрирования с числом циклов;

– хотя титан имеет положительное влияние как катализатор, кинетика увеличена не достаточно, в некоторых случаях время десорбции водорода может составлять до 4200 мин.

5.2.7. Аккумулирование водорода в других сплавах и соединениях

Аланаты лития ($LiAlH_4$ и Li_3AlH_6) и калия ($KAlH_4$) [93, 96].

Соединение лития Li_3NH_4 [96, 97].

Аминоборан NH_3BH_3 [5, 14].

Боргидрид магния $Mg(BH_4)_2$ [98].

Боргидрид кальция $Ca(BH_4)_2$ [99].

Литиевые боргидриды и литий-бериллийгидриды ($LiBH_4$, $Li_3Be_2H_7$) [100, 101].

Система Mg-Ca-Li-N-H [102].

Соединения Li_3AlN_2 и Li_3FeN_2 [103].

Металлические оксидные структуры, силикаты, фосфаты (типа $MH_2(H_2)_n$ или $[M(H_2)n]^{2+}$) [104].

Каждый способ хранения водорода имеет свои *достоинства* и *недостатки*, но оптимального материала в настоящее время не существует

6. Новые методы сорбции/десорбции, передовые идеи

• Механохимия (механическое сплавление, механическое воздействие и т. д.).

• Сонохимия (ультразвуковая активация – один из современных способов ускорения протекания химических реакций).

• Облучение (например, облучение углеродных наноструктур с целью улучшения их сорбционных свойств).

• Хранение в различных с жидкостях.

- Трехмерные металлические сплавы с непрерывной наноструктурой.
- Нанопористые полимеры и твердые координированные нанопорошки.
- Органические и неорганические клатраты.

Заключение

➢ Рассмотрены основные методы и системы хранения водорода.

➢ Дано описание современных материалов – аккумуляторов водорода и рассмотрены новые сорбционные/десорбционные механизмы.

➢ Сделан вывод, что наиболее перспективным на данный момент является хранение водорода в твердой фазе (в расчет принимались не только физические свойства материала-аккумулятора водорода, но и экономическая целесообразность, а также безопасность данного метода).

➢ Проанализированы и выявлены достоинства и недостатки каждого метода накопления и хранения водорода. Показано, что материал Mg-Mm-Ni является наиболее привлекательным для исследования, т. к. его емкость выше, чем у остальных сплавов, исследующихся на данный момент.

➢ Показано, что определенный интерес представляют обратимо поглощающие и десорбирующие водород алюмогидриды лития или натрия как наиболее легкие материалы с большой сорбционной способностью водорода.

➢ Показано, что для перехода к водородной энергетике необходимо решить серьезные научные, технологические и технические проблемы. Среди ряда проблем можно выделить создание эффективных материалов – аккумуляторов водорода, их всестороннее изучение для оптимизации эксплуатационных параметров.

Список литературы

1. Ажажа В. М., Тихоновский М. А., Шепелев А. Г. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2006. № 1. С. 145–152.

2. Гамбург Д. Ю., Семенов В. П., Дубовкин Н. Ф., Смирнова Л. Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справочник / Под ред. Д. Ю. Гамбурга и Н. Ф. Дубовкина. М.: Химия. 1989. 672 с.

3. Schlapbach L. // MRS Bulletin, September 2002. P. 675–679.

4. Züttel A. // Materials Today, September 2003. P. 24–33.

5. Yartys V. A., Lototsky M. V. // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials / Ed. by T. N. Veziroglu, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, B. Baranowski, A. P. Shpak, V. V. Skorokhod. Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 75–104.

6. A Multiyear Plan for the Hydrogen R&D Program: Rationale, Structure, and Technology Roadmaps // Office of Power Delivery; Office of Power Technologies; Energy Efficiency and Renewable Energy; U.S. Department of Energy, August 1999.

7. Армстронг Т. Р., Хейр М. Дж. // International Scientific J. for Alternative Energy and Ecology. 2004. № 2 (10). P. 15–20.

8. Водородная энергетика и топливные элементы – взгляд в будущее: Заключительный отчет экспертной группы Евросоюза, 2003. (www.ioffe.rssi.ru/FuelCells/FC-final.pdf).

9. Тарасов Б. П. // Междунар. научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2003. Спец. выпуск. С. 38–39.

10. Вербецкий В. Н., Митрохин С. В. // Междунар. научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2005. № 10 (30). С. 41–61.

11. Hart D. // Financial Times Energy Publishing, a Division of Pearson Professional Limited, 1997.

12. Irani R. S. // MRS Bulletin, September 2002. P. 680–682.

13. Тарасов Б. П., Бурнашева В. В., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А. // Междунар. научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2005. № 12 (32). С. 14–37.

14. Shangzhao Shi, Jiann-Yang Hwang // International J. of Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. P. 224–228.

15. Talu O. // The 2005 Annual DOE Hydrogen Program Merit Review Presentation (ST 7), Washington, DC; May 23–25, 2005.

16. Bulychev B. M. // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials / Ed. by T. N. Veziroglu, S. Yu. Zaginaichenko, D. V. Schur, B. Baranowski, A. P. Shpak, V. V. Skorokhod. Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 105–114.

17. Langmi H. W., Walton A., Al-Mamouri M. M., et al. // J. Alloys and Compounds. 2003. Vol. 356–357. P. 710–715.

18. Rosi N. L., Eckert J., Eddaoudi M., et al. // Science. 2003. Vol. 300. P. 1127–1129.

19. Елецкий А. В. // УФН. 2004. Т. 174. № 11. С. 1191–1131.

20. Dillon A. C. // Nature. 1997. Vol. 386. P. 377–379.

21. Dillon A. C. // Fullerenes. 1999. Vol. 3. P. 716–721.

22. Dillon A. C. // Transactions of the Int. Conf. of the American Carbon Soc. «Carbon'2004». Brown University, Providence, RI, USA, 2004.

23. Ztittel Z. et al. Hydrogen storage in carbon nanostructures // Int. J. Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27. P. 203–212.

24. Murata K. // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. P. 11132–11138.

25. Lueking A. // Transactions of the VIII World Renewable Energy Congress. Denver, CO, USA, 2004.

26. Williams K. A., Eklund P. C. // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 320. P. 352–358.

27. Stan G., Cole M. W. // J. Low Temp. Phys. 1998. Vol. 110. P. 539–543.

28. Yang F. H., Yang R. T. // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 437–444.

29. Volpe M., Cleri F. // Surface Science. 2003. Vol. 544. P. 24–34.

30. Stojkovic D. et al. // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. P. 195406-1–195406-5.

31. Нечаев Ю. С, Алексеева О. К. Методологический, прикладной и термодинамический аспекты сорбции водорода графитом и родственными углеродными наноструктурами // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 12. С. 1308–1337.

32. Park C. et al. Further studies of the interaction of hydrogen with graphite nanofibers // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 10572–10581.

33. Bauschlicher C. W., So C. R. // Nano Lett. 2002. Vol. 2, N 2. P. 337–341.

34. Pimenova S. M. // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. P. 2127–2130.

35. Ichimura K. // Physica. B. 2002. Vol. 323. P. 137–139.

36. Hirscher M. // J. Alloys Compd. 2002. Vol. 330–332. P. 654–658.

37. Lee H. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. P. 577–579.

38. Нечаев Ю. С. // Междунар. научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2005. № 2(22). С. 64–73.

39. Shiraishi M. // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 367. P. 633–636.

40. Башкин И. О. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 79. № 5. С. 280–285.

41. Шульга Ю. М. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80. № 12. С. 884–888.

42. Pradhan B. K. // Physica. B. 2002. Vol. 323. P. 115–121.

43. Тарасов Б. П., Гольдшлегер Н. Ф., Моравский А. П. // Успехи химии. 2001. Вып. 70 (2). С. 149–166.

44. Трефилов В. И., Щур Д. В., Тарасов Б. П. и др. Фуллерены – основа материалов будущего. Киев: ИПМ НАНУ и ИПХФ РАН (Изд-во АДЕФ-Украина), 2001.

45. Тарасов Б. П., Гольдшлегер Н. Ф. // Междунар. научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2002. № 3. С. 20–39.

46. Schur D. V., Tarasov B. P., Zaginaichen-ko S. Yu. et al. // Int. J. of Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27. N 10. P. 1063–1069.

47. Schur D. V., Tarasov B. P., Shul'ga Y. M. et al. // Carbon. 2003. Vol. 41. Iss. 7. P. 1331–1342.

48. Tarasov B. P., Maehlen J. P., Lototsky M. V. et al. // J. of Alloys and Compounds. 2003. Vol. 356–357. P. 510–514.

49. Тарасов Б. П., Мурадян В. Е., Шульга Ю. М. и др. // Междунар. научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2002. № 6. С. 4–11.

50. Фурсиков П. В., Тарасов Б. П. // Междунар. научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». АЭЭ. 2004. Т. 10. С. 24–49.

51. Hirscher M., Becher M., Haluska M. et al. // J. Alloys and Compounds. 2003. Vol. 356–357. P. 433–437.

52. Panella B., Hirscher M., Roth S. // Carbon. 2005. Vol. 43. Is. 10. P. 2209–2214.

53. Hirscher M., Becher M. // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2003. Vol. 3. N 1/2. P. 3–17.

54. Клеперис Дж., Гринберга Л., Вайварс Г., Клавинс Дж. // Альтернативная энергетика и экология. 2006. С. 69–71.

55. Чабак А. Ф. // Междунар. научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2005. № 8 (40). С. 24–49.

56. Sarmurzina R. G., Sokolskii D. V., Kurapov G. G. et al. // Hydrogen Energy Progress VII. Proc. of the 7th World Hydrogen Energy Conf., Moscow, USSR, 25–29 September 1988. Vol. 2 / Ed. by T. N. Veziroglu, A. N. Protsenko. New York: Pergamon Press. P. 931–941.

57. Трошенькин Б. А. Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы. Киев: Наукова думка, 1985.

58. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Калашников Я. А. и др. // Вестник МГУ. 1978. № 19. С. 718.

59. Lakner J. F., Urile F., Steweard S. A. // J. Less-Common Metalls. 1980. Vol. 72. P. 87.

60. Zotov T. A., Petrii O. A., Verbetsky V. N. // NATO Science Series:II: Mathematics, Physics and Chemistry Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, Alushta, Crimea, Ukraine, 16-22 September, 2001. Vol. 82. P. 229–234.

61. Akiba E., Okada M. // MRS Bulletin. September 2002. P. 699–703.

62. Клямкин С. Н., Лукашев Р. В., Тарасов Б. П. и др. // Материаловедение. 2005. № 9. С. 53–56.

63. Тарасов Б. П., Фокин В. Н., Борисов Д. Н., и др // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. ISJAEE. 2004. № 1(9). С. 47–52.

64. Кулиев С. И., Клямкин С. Н., Вербецкий В. Н., Гасанзаде А. А., Семененко К. Н. Взаимодействие с водородом сплавов магний-мишметалл-никель // Изв. АН СССР. Сер.: Металлы .1988. Т. 1. С. 173–176.

65. Вербецкий В. Н., Клямкин С. Н. // В сб.: Труды 7-й Всемирной конф. по водородной энергетике, 25–29 сентября 1988 г. Т. 2. С. 1209–1216.

66. Вербецкий В. Н., Клямкин С. Н. // В сб.: Магниевые сплавы для современной технологии. М.: Наука. 1992. С. 159–168.

67. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в трех томах / Под общ. ред. акад. РАН Н. П. Лякишева М.: Машиностроение. 1993. Т. 3. Кн. 1. С. 145.

68. Sandrock G. // J. Alloys and Compounds. 1999. Vol. 293–295. P. 877–888.

69. Yan Feng, Lifang Jiao, HuatangYuan, Ming Zhao. // International Journal of Hydrogen Energy. 2006. P. 1–5.

70. Baum L., Meyer M., Mendoza-Zerlis L. // Physica. 2007. B 389. P. 189–192.

71. Yigang Yan, Yungui Chen., Chaoling Wu et al. // Journal of Power Sources. 2007. Vol. 164. P. 799–802.

72. Cheetham A. K., Eckert J., Kubas G. J. // The 2005 annual DOE hydrogen program merit review presentation (STP 50), Washington, DC; May 23–25, 2005.

73. Mills R. // Fusion Technol. 2000. Vol. 37. P. 157.

74. Семененко К. Н., Малышев В. П., Петрова Л. А. и др. // Изв. АН СССР.Сер.: Неорганич. Материалы. 1977. Т. 13 С. 2009.

75. Yartys V. A., Burnasheva V. V., Semenenko K. N. et al. // Int. J. Hydrogen Energy 1982. Vol. 7. P. 957.

76. Lartigue C., Percheron-Guegan A., Achard J.-C., Soubeyroux J.-L. // J. Less-Common Metals. 1985. Vol. 113. P. 127.

77. http://www.ergenics.com

78. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Митрохин С. В., Бурнашева В. В. // Ж. Неорганич. Химии. 1980. Т. 25. С. 1731.

79. Shaltiel D., Jacob I., Davidov D. // J. Less-Common Metals. 1977. Vol. 53. P. 117.

80. Митрохин С. В., Вербецкий В. Н., Снегов Е. Ю., Семененко К. Н. // Вестник МГУ. Сер.: Химия. 1980, Т. 21. С. 606.

81. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Пильченко В. А. // Вестник МГУ. Сер: Химия. 1986. Т. 27. С. 332.

82. Митрохин С. В., Вербецкий В. Н., Семененко К. Н. // Вестник МГУ. Сер.: Химия. 1981. Т. 22. С. 418.

83. Митрохин С. В., Зиневич С. Ю. // Изв. АН СССР. Сер.: Металлы. 1988. Т. 5. С. 182.

84. Вербецкий В. Н., Лотоцкий М. В., Митрохин С. В., Семененко К. Н. // Вестник МГУ. Сер.: Химия. 1983. Т. 24. С. 414.

85. Яртысь В. А., Митрохин С. В., Вербецкий В. Н., Семененко К. Н. // Ж. Неорганич. Химии. 1992. Т. 37. С. 32.

86. Жураковский Е. А., Поруцкий С. Г., Митрохин С. В. и др. // Доклады АН СССР. 1985. Т. 283. С. 1347.

87. Kesavan T. R., Ramaprabhu S., Rama Rao et al. // J. of Alloys and Compounds. 1996. Vol. 244. P. 164.

88. Bell N. A., Coates G. E. // J. Chem. Soc. 1968. Vol. 19. P. 628.

89. Ashby E. C., Prasad H. S. // Inorg. Chem. 1975. Vol. 14 (12). P. 2869.

90. Overhauser A. W. // Phys. Rev. 1987. Vol. B35. P. 411.

91. Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J. O. // J. Alloys and Compounds. 2000. Vol. 307. P. 157–166.

92. Bogdanović B., Brand R. A., Marjanovic A. et al. // J. of Alloys and Compounds. 2000. Vol. 302. P. 36–58.

93. Zaluski L., Zaluska A., Ström-Olsen J. O. // J. Alloys and Compounds. 1999. Vol. 290. P. 71–78.

94. Bogdanovic B., Schwickardi M. // Appl. Phys. A. 2001. Vol. 72. P. 221–223.

95. Bogdanovic B., Scwickardi M. // J Alloys Compounds. 1997. Vol. 253–254. P. 1–9.

96. Dafert F. W., Miklauz R. // Diese Sitzungsberichte Bd. CXVIII, July 1910. P. 981–996.

97. Chen P., Xiong Z., Luo J. et al. // Nature. 2002. Vol. 420. P. 302–304.

98. Grigorii L. Soloveichik, Yan Gao et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34. P. 916–928.

99. Jae-Hun Kim, Jae-Hyeok Shim, Young Whan Cho. // J. of Power Sources. 2008. Vol. 181. P. 140–143.

100. Fakioglu E., Yürüm Y., Veziroglu T. N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2004. Vol. 29. P. 1371–1376.

101. Züttel A., Rentsch S., Fischer P. et al. // J. Alloys Compounds. 2003. Vol. 356–357. P. 515–520.

102. Yongfeng Liu, Zhitao Xiong, Jianjiang Hu et al. // J. of Power Sources. 2006. Vol. 159. P. 135–138.

103. Henrietta W. Langmi, Scott D. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34. P. 8108–8114.

104. Shangzhao Shi, Jiann-Yang Hwang // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. P. 224–228.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 0,15–0,7 $T_{ПЛ}$

М. А. Мурзинова

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН (ИПСМ РАН) Уфа, Россия
mma@imsp.ru

На примере диаграммы состояния системы «титан – водород» рассматриваются основные правила работы с двойными диаграммами состояния. Кратко описываются изменения фазового состава и структуры сплавов этой системы, свойств α- и β-фаз титана при изменении содержания водорода и температуры, а также влияние фазового состава сплава на его прочность и пластичность при различных температурах.

Введение

Подавляющее число промышленных сплавов являются многокомпонентными многофазными системами. Собственные свойства фаз определяются их кристаллическим строением и химическим составом, а свойства сплава – объемной долей фаз, размерами, формой кристаллов каждой фазы, их расположением относительно друг друга (кристаллографической ориентировкой) и видом сопряжения (типом межфазной границы). Все вышеперечисленные параметры характеризуют микроструктуру сплава. Выбирая условия обработки (например, термической и/или деформационной), можно управлять некоторыми параметрами микроструктуры и, следовательно, свойствами сплава.

Изучению связей между составом, строением и свойствами материалов и закономерностей их изменения при различных видах воздействия посвящена прикладная наука «Материаловедение», изложенная в многотомных классических изданиях и периодической литературе.

Накопленный опыт позволил разработать набор алгоритмов, которые, в частности, позволяют предсказывать фазовый состав сплавов в зависимости от температуры и содержания легирующего компонента. Использование общих закономерностей развития фазовых превращений в твердом состоянии дает возможность управлять размерами, а иногда и формой кристаллов образующейся фазы.

Цель данной статьи – напомнить основные правила работы с двойными диаграммами состояния сплавов, терминологию, используемую при анализе диаграмм, и на примере системы «титан – водород» продемонстрировать двойственное влияние водорода на прочность и пластичность титана, которые кардинально меняются при изменении фазового состава сплава.

1. Основные определения и правила работы с диаграммами состояния двухкомпонентных сплавов (на примере системы Ti-H)

Фаза – это часть системы (сплава), которая однородна по химическому составу, строению и свойствам и отделена поверхностью раздела от других подобных частей той же системы [1, 2].

Фазовый состав сплавов (состояние системы) зависит от содержания компонентов, температуры, давления, действия гравитационного, электрического, магнитного полей и т. п. Учет одновременного влияния всех параметров достаточно сложен и часто не является необходимым. К основным параметрам состояния относят состав, температуру и давление. Графическое изображение всех возможных состояний термодинамической системы в пространстве основных параметров состояния температуры *T,* давления *p* и состава *C* называют диаграммой состояния (фазовой диаграммой, диаграммой равновесия) [1–3].

Правила построения и интерпретации диаграмм состояния равновесных систем основаны на принципах термодинамики. При этом соблюдаются следующие условия и правила [3]. 1) Условие фазового равновесия, согласно которому химические потенциалы μ_i каждого *i*-го компонента во всех фазах при равновесии равны. 2) Условие химического равновесия, согласно которому сумма химических потенциалов вступающих в реакцию веществ при равновесии равна аналогичной сумме для продуктов реакции. 3) Правило фаз Гиббса, согласно которому число компонентов *K*, число фаз Ф и вариантность системы ν (т. е. число независимых параметров состояния, которые можно в определенных пределах изменять без изменения числа и природы фаз) связаны соотношением (1):

$$\nu = K - \Phi + 2. \qquad (1)$$

В уравнении (1) число 2 означает, что учитываются только два интенсивных параметра состояния – температура и давление. Если учитываются и другие параметры, например, напряженности электромагнитного или гравитационного полей, вариантность системы соответственно увеличивается. 4) Правило «о соприкасающихся пространствах состояния», согласно которому если два разных пространства состояния (поля в случае плоской диаграммы) соприкасаются по линии, то они различаются между собой на одну фазу, если поля соприкасаются в точке, то состояния различаются на две фазы. Законы термодинамики определяют положение точек и линий (поверхностей в трехмерном случае) на диаграмме состояния, форму линий (поверхностей) и углы пересечения между ними [2]. В настоящее время активно разрабатываются расчетные методы построения диаграмм состояния, что особенно важно для многокомпонентных систем. При этом необходимо знать закономерности изменения термодинамических параметров всех компонентов системы от температуры, давления, состава и типа фаз. Для ряда элементов такие данные приведены в [4]. Большинство опубликованных диаграмм состояния построены на основе экспериментальных данных, полученных, главным образом, методами термического анализа. Эффективными являются методы измерения

физических свойств системы при изменении температуры. Для идентификации кристаллического строения фаз используют рентгеноструктурный фазовый анализ. Применение взаимодополняющих методик позволяет определить условия образования и существования не только стабильных, но и метастабильных фаз[1] (в квазиравновесных условиях) и нанести соответствующие линии на диаграмму состояния. Границы фазовых областей, полученные расчетными методами, ненадежно определенные экспериментально, линии для метастабильных фаз, температуры магнитных переходов обычно наносятся на диаграмму пунктиром, штрихпунктирном и т. п. [2].

Подавляющее число диаграмм состояния для металлических систем двумерные и построены для условий постоянного атмосферного давления (т. к. считают, что только очень высокие давления изменяют фазовый состав сплавов в твердом и жидком состояниях). Для систем «металл – газ» это неверно. В этом случае двумерную диаграмму можно рассматривать как разрез по плоскости постоянного давления трехмерной диаграммы, связывающей температуру, состав и давление. В этом простейшем случае диаграмма состояния показывает равновесный фазовый состав сплава при заданных температуре и концентрации.

Шкала концентрации на фазовой диаграмме может быть проградуирована как в массовых, так и в атомных процентах, последнее удобнее для решения научных задач. Между весовыми и атомными процентами существует простая связь (2) и (3) [2]. Если система состоит из компонентов *A* и *B*:

$$C(B),\ \text{ат.}\ \% = 100 \cdot \frac{x_B}{M_B} \Big/ \left(\frac{x_B}{M_B} + \frac{x_A}{M_A} \right); \qquad (2)$$

$$C(B),\ \text{масс.}\% = 100 \cdot y_B M_B \big/ \left(y_B M_B + y_A M_A \right), \qquad (3)$$

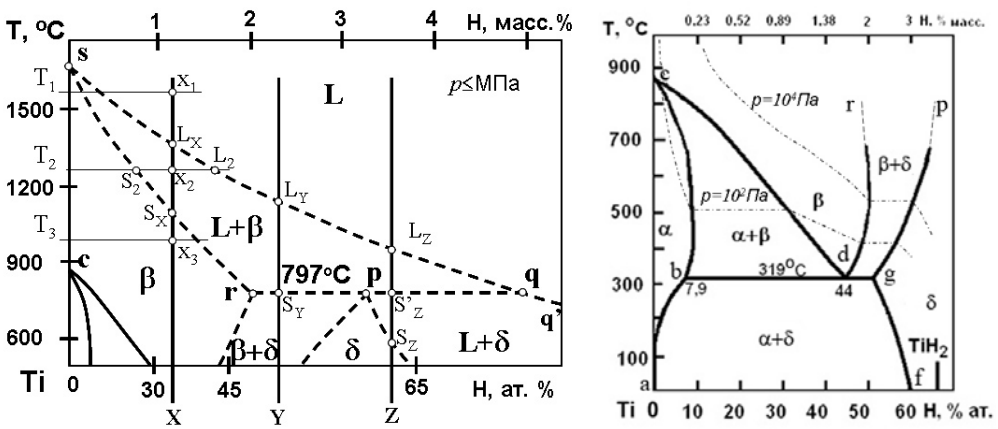
где x_B и x_A – концентрации компонентов *B* и *A*, соответственно, выраженные в % по массе; M_B и M_A – атомные массы компонентов *B* и *A*, соответственно; y_B и y_A – концентрации компонентов *B* и *A*, соответственно, выраженные в атомных %. Если число компонентов больше двух, то в знаменателях уравнений (2) и (3) увеличивается количество слагаемых типа $\frac{x_I}{M_I}$ и $y_I M_I$, соответственно. Из (2) (3) следует, что диаграммы, построенные для одной и той же пары компонентов, могут иметь различный вид, если в одном случае за единицу измерения концентрации выбраны массовые проценты, а в другом – атомные. Эти различия тем сильнее, чем больше разница атомных масс компонентов.

---

[1] Метастабильные фазы очень часто наблюдаются в металлических сплавах после различных видов обработки. Одним из ярких примеров является образование мартенсита в сталях. Эта метастабильная фаза весьма устойчива при нормальных условиях, и для перевода сплава (фазы) в стабильное состояние необходимы затраты энергии. (Определения стабильной, метастабильной и нестабильной фазы даны в [///].)

Каждое реально существующее состояние сплава на фазовой диаграмме изображается так называемой *фигуративной точкой*, а изменение фазового состава сплава рассматривается как движение фигуративной точки на диаграмме. Анализ относительного расположения линий и точек, которые образуют диаграмму, позволяет однозначно и наглядно определять условия фазового равновесия, появления в системе новых фаз и химических соединений, образования и распада жидких и твердых растворов и т. п. [3].

На рис. 1 представлены фрагменты диаграммы Ti-H: высокотемпературная область (рис. 1,а) [5] и – низкотемпературная (рис. 1,б) [6]. Экспериментальные данные о растворимости водорода вблизи точки плавления противоречивы и подробно проанализированы в [7], и высокотемпературная часть диаграммы построена расчетным методом [2]. Вид диаграммы, представленный на (рис. 1,а), является распространенным для систем с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. И, несмотря на то, что на практике титан не выплавляют в среде водорода, представляется целесообразным рассмотреть этот фрагмент и напомнить основные специальные термины, которые используют при анализе фазовых диаграмм.



а б

Рис. 1. Фрагменты диаграммы состояния титан- водород: а – высокотемпературная область [3]; б – низкотемпературная область

1.1. Кристаллизация сплавов системы Ti-H

Рассмотрим, как будет меняться фазовый состав сплавов титана с водородом с понижением температуры и увеличением содержания водорода в области температур кристаллизации (рис. 1,а). Для этого нанесем на диаграмму вертикальные линии, указывающие составы сплавов **X**, **Y**, и **Z** (такие линии называют *конфигуративными линиями сплавов*), и горизонтальные линии, указывающие температуры T_1, T_2 и T_3, а также обозначим точки пересечения этих линий с линиями диаграммы. Отрезок S_2L_2 называют *конодой*. *Конода* – линия на диаграмме состояния, соединяющая составы фаз, находящихся в равновесии при T = const и p = const [3].

Точка **s** на рис. 1,а указывает, что чистый титан кристаллизуется при 1667 °С [7]. При этом образуются кристаллы, имеющие объемноцентрированную кубическую (ОЦК) решетку. Эта высокотемпературная модификация титана и твердые растворы на ее основе называются β-фазой титана. С увеличением содержания водорода в расплаве титана от **s** до **r** (т. е. от 0 до ~50 ат. %), температуры начала и окончания кристаллизации жидких растворов понижаются по линиям **sq** и **sr**, соответственно.

Геометрическое место точек на диаграмме состояния, указывающее изменение температуры начала равновесной кристаллизации в зависимости от состава жидких растворов при охлаждении, и – окончания плавления при нагреве, называют *линией ликвидус* (от лат. liquidus – жидкий). Во многих случаях линия ликвидус состоит из двух и более ветвей. Геометрическое место точек на диаграмме состояния, указывающее изменение температуры окончания равновесной кристаллизации в зависимости от состава растворов при охлаждении, и – начала плавления при нагреве, называют *линией солидус* (от лат. solidus — плотный, твердый). Линия солидус тоже часто состоит из нескольких ветвей [3].

Таким образом, линия **sq** – ветвь линии ликвидус, а линия **sr** – ветвь линии солидус. Равновесная кристаллизация любого сплава протекает в интервале температур. Рассмотрим сплав **X**. При температуре T_1 сплав **X** находится в состоянии однофазного жидкого раствора с концентрацией водорода $\mathbf{X} = x_1$, т. к. фигуративная точка этого сплава при T_1 – точка x_1 – находится выше линии **sq**. (*Фигуративная точка сплава* при данной T – это точка пересечения вертикали, указывающей состав сплава с горизонталью, указывающей температуру [3]). Примем следующие обозначения для фаз, находящихся в равновесии при выбранной температуре: основной символ записи будет соответствовать обозначению фазы на диаграмме состояния, нижний символ – ее составу, т. е. запись $\mathbf{L}_{x1}$ означает «жидкий раствор состава x_1». Сплав **X** начнет кристаллизоваться при $T \le L_x$, и при всех температурах от L_x до S_x его состояние будет представлено смесью жидкого раствора и кристаллов β-фазы. Например при T_2 в равновесии будут находиться жидкий раствор состава L_2 и β-кристаллы состава S_2, а фазовый состав сплава можно записать так: $(L_2 + \beta_{S2})$. Видно, что составы фаз, сосуществующих в равновесии при данной температуре (T_2), определяются точками пересечения горизонтали T_2 с линиями, ограничивающими двухфазную область на диаграмме состояния, а именно: состав жидкого раствора – точкой на линии ликвидус, состав кристаллической фазы – точкой на линии солидус. Правомерность такого утверждения следует из «условия фазового равновесия». Равновесная кристаллизация сплава **X** завершится при $T \le S_x$, и, например, при T_3 его структура будет представлена кристаллами β-фазы с содержанием водорода равным $x_3 = \mathbf{X} - \beta_X$. В ОЦК решетке титана атомы водорода располагаются преимущественно в тетраэдрических пустотах (порах), образуя *твердые растворы внедрения* [8].

В сплавах титана с водородом, концентрация которого находится в интервале от **r** до **p** ($\sim 50 < C_H < \sim 63{,}5$ ат. %), равновесная кристаллизация тоже

будет начинаться с образования кристаллов β-фазы. Например, в сплаве **Y** кристаллы β-фазы начнут появляться при температуре $T \le L_Y$; с понижением температуры до S_Y их количество будет возрастать, а содержание водорода в β-кристаллах – увеличиваться до **r**; при этом количество жидкого раствора, находящегося в равновесии с β-кристаллами будет уменьшаться, а содержание водорода в нем увеличится до **q**. Т. е. *к моменту достижения* температуры $T = S_Y = 797$ °C в системе будут присутствовать жидкий раствор состава **q** – L_q и β-фаза состава **r** – β_r. При постоянной температуре $T = 797$ °C эти две фазы взаимодействуют между собой с образованием гидрида титана с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой – δ-фазы состава **p** – δ_p. Такая реакция называется перитектической[2] [1–3] (от греч. peritéko плавлю, расплавляю, разжижаю) и записывается выражением (4):

$$L_q + \beta_r \leftrightarrow \delta_p. \qquad (4)$$

Перитектическая реакция протекает при постоянной температуре (в данном примере $T = 797$ °C), при этом в равновесии находятся три фазы, состав каждой из которых не изменяется. «В чистом виде» эта реакция реализуется в сплаве титана с концентрацией водорода C_H = **p** – в этом случае весь жидкий раствор L_q и все кристаллы β_r прореагируют и образуют только гидрид δ_p. В сплаве **Y** жидкого раствора недостаточно, чтобы с ним прореагировали все имеющиеся β-кристаллы. Поэтому, когда перитектическая реакция закончится, сплав перейдет в твердое состояние, и его структура будет двухфазной (β + δ), т. е. состоять из смеси кристаллов β- и δ-фаз. Таким образом, сплавы титана с водородом, в которых $\mathbf{r} < C_H < \mathbf{p}$, будут находиться в твердом состоянии при любой температуре ниже линии **rp**, и она является еще одной ветвью линии солидус системы Ti-H.

В сплавах с содержание водорода $\mathbf{p} < C_H < \mathbf{q}$ ($\sim 63{,}5 < C_H < \sim 72$ ат. %), например в сплаве **Z**, как и в двух предыдущих случаях кристаллизация начнется с образования β-кристаллов. К моменту достижения перитектической температуры $T = S'_Z = 797$ °C в сплаве **Z** будут присутствовать две равновесные фазы ($L_q + \beta_r$), между которыми при $T = 797$°C будет протекать перитектическая реакция (4). После того, как все имеющиеся β_r-кристаллы прореагируют с жидким раствором L_q и образуют гидрид δ_p, кристаллизация сплава **Z** не завершится – его фазовый состав будет представлен смесью кристаллов δ-гидрида и жидким раствором L. Т. е. линия **qp** является ветвью линии ликвидус системы Ti-H. Кристаллизация сплава **Z** завершится при $T = S_Z$, когда

[2] Другая распространенная реакция в системах с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии называется эвтектической (от греч. éutektos — легко плавящийся) и записывается выражением: $L_e \leftrightarrow \alpha_x + \beta_y$ (здесь α и β абстрактные фазы, не имеющие отношения к системе Ti-H). Эвтектическая реакция тоже протекает при постоянной температуре, и при этом в равновесии находятся три фазы, состав каждой из которых не изменяется [1–3].

конфигуративная линия сплава пересечет ветвь линии солидус (**p**S_Z на рис. 1,а), при этом структура сплава **Z** будет однофазной – состоять из кристаллов δ гидрида с содержанием водорода равным **Z**.

Подведем краткий промежуточный итог вышесказанному. Согласно рис. 1,а водород понижает температуру плавления титана. При $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ растворимость водорода в твердом титане меньше, чем в жидком: $S_2 < L_2$. В сплавах системы Ti-H с $C_H \le 66{,}67$ ат. % после завершения равновесной кристаллизации структура может быть представлена следующими фазами. 1) Однофазным твердым β-раствором водорода в ОЦК решетке титана. Максимальная растворимость водорода в β-титане составляет ~50 ат. % (точка **p**). 2) Двухфазной смесью твердых растворов (β + δ). 3) Однофазным твердым раствором водорода в ГЦК решетке δ-гидрида титана. Растворимость водорода в δ-гидриде на границе с β-фазой уменьшается, а на границе с жидким раствором – увеличивается при понижении температуры (расходящиеся от точки **p** пунктирные линии на рис. 1,а).

1.2. Фазовые превращения в сплавах системы Ti-H в твердом состоянии

Рассмотрим, как будет меняться фазовый состав сплавов титана с водородом с понижением температуры и увеличением содержания водорода при температурах существования твердых растворов (рис. 1,б). Результаты исследований низкотемпературной области системы Ti-H описаны в ряде монографий [6–11]. В этих же работах рассматриваются условия образования и типы гидридов, кинетические и термодинамические уравнения растворимости водорода в титане, анализируются причины некоторого расхождения результатов отдельных исследований. На рис. 1,б штрихпунктирной линией нанесены изобары равновесного давления водорода. Видно, что при постоянной температуре содержание водорода в титане увеличивается с повышением давления, а при постоянном давлении – с понижением температуры. В данной статье влияние давления на структурные изменения не рассматривается[3]. Будем считать, что в титане присутствует водород в заданной концентрации, которая остается постоянной при последующем нагреве (деформации) сплава на воздухе при атмосферном давлении[4], поэтому изобары в дальнейшем не приводятся.

Точка **c** на рис. 1,б указывает, что чистый титан при $T = 882{,}5$ °C [7] претерпевает полиморфное превращение. При этом высокотемпературная ОЦК решетка перестраивается в низкотемпературную гексагональную плотно упакованную (ГПУ). Низкотемпературная модификация титана и твердые растворы на ее основе называются α-фазой. Полиморфное превращение чистого металла (как и кристаллизация/плавление) протекает при постоянной температу-

[3] Структурные изменения в наводороженном титане под влиянием высоких давлений рассмотрены в [12].

[4] Такое упрощение допустимо, т. к. окисная пленка, образующаяся на поверхности титанового образца, препятствует удалению водорода из титана при нагреве до 980 °C [13]. Согласно [11], уменьшение содержания водорода в сплавах титана не наблюдается после нагрева на воздухе до 1020 °C.

ре, а твердых растворов – в интервале температур. Из рис. 1,б следует, что с увеличением содержания водорода в β-фазе от 0 до 44 ат. % температура начала полиморфного $\beta \rightarrow \alpha$ превращения понижается от 882,5 до 319 °С (по линии **cd)**. Однако однофазные α-твердые растворы в результате этого превращения образуются только в том случае, если $C_H <$ 7,9 ат. % (точка **b** на рис. 1,б). При 7,9 < C_H < ~ 50 ат. % (**b** < C_H < **g**) β-фаза претерпевает *эвтектоидное* превращение. Поэтому рассмотрим отдельно структурные изменения, протекающие при охлаждении, в сплавах титана с малым (C_H < **b**) и большим (**b** < C_H < **d**) содержанием водорода. Для этого на диаграмму состояния нанесем конфигуративные линии двух сплавов **U** и **W** и обозначим точки пересечения этих линий с линиями диаграммы (рис. 2). Проведем горизонтальные линии, соответствующие температурам T_1 и T_2 и обозначим точки пересечения горизонталей с линиями сплавов (фигуративные точки) и линиями диаграммы.

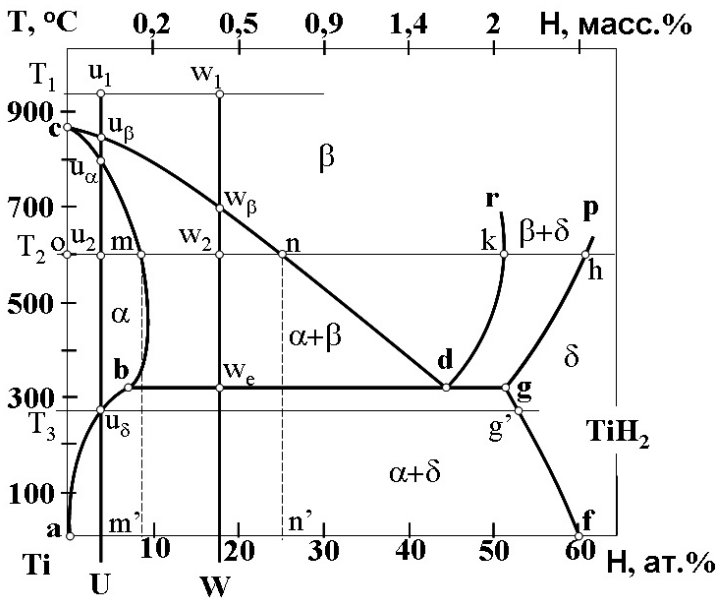


Рис. 2. Фрагмент диаграммы состояния Ti-H, линии указывающие составы сплавов **U** и **W**, точки и отрезки, поясняющие правила определения содержания водорода в фазах при температурах T_1, T_2 и T_3, и «правило отрезков»

Структура сплава **U** при T_1 представлена кристаллами β-твердого раствора с $C_H = u_1 =$ **U** – его фигуративная точка u_1 расположена в однофазной β-области диаграммы. Зафиксировать этот твердый раствор экспериментально не удается [7, 9, 11], поскольку при больших скоростях охлаждения ОЦК решетка сдвиговым путем перестраивается в ГПУ (происходит мартенситное превращение), а водород «успевает» продиффундировать и образовать гидриды. Схема микроструктуры сплава в точке u_1 представлена на рис. 3,а сверху. «Квадратная сетка» в β-кристаллах «изображает» ОЦК решетку. Если сплав **U**

охлаждать медленно, то при $T \le u_\beta$ в сплаве начнется полиморфное $\beta \rightarrow \alpha$ превращение, которое завершиться при $T \le u_\alpha$. Структура сплава **U** при любой $u_\delta < T < u_\alpha$ представлена кристаллами α-твердого раствора с C_H = **U** (т. к. в этом температурном интервале любая из его фигуративных точек, например u_2, расположена в однофазной α-области диаграммы). Схема микроструктуры сплава в точке u_2 представлена на рис. 3,а в середине. «Косая сетка» в α-кристаллах «изображает» ГПУ решетку[5]. В ГПУ решетке титана атомы водорода также, как и в ОЦК, располагаются преимущественно в тетраэдрических пустотах (порах), образуя *твердые растворы внедрения* [8]. Если сплав **U** охладить ниже температуры $T_3 = u_\delta$, (линия сплава пересечет кривую **ab)**, то из твердого α-раствора начнут выделяться гидриды. Согласно [6, 7, 14], эти гидриды имеют гранецентрированную тетрагональную (ГЦТ) решетку, и их обозначаются как γ-гидрид. Тетрагональность решетки обусловлена упорядоченным расположением атомов водорода вдоль одного из направлений типа <001> в решетке гидрида. Обычно гидриды имеют форму пластин и располагаются по границам зерен и субзерен α-фазы [15] (рис. 3,а, снизу).

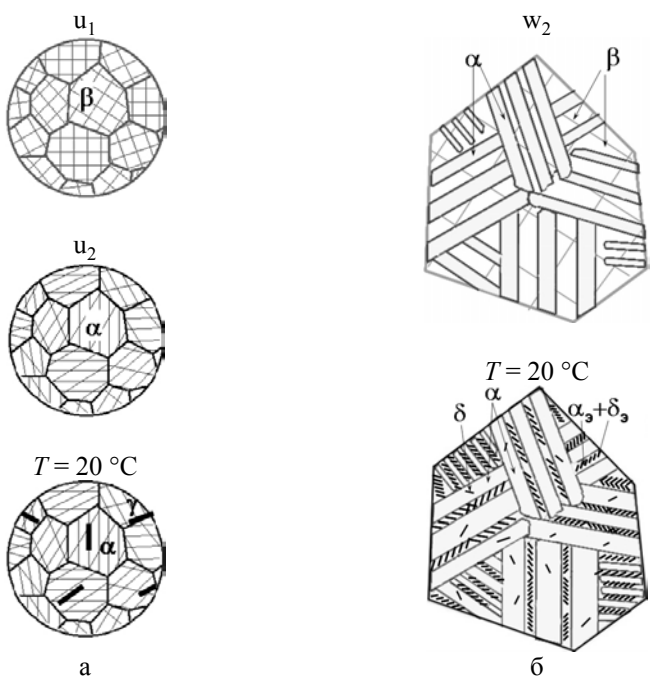
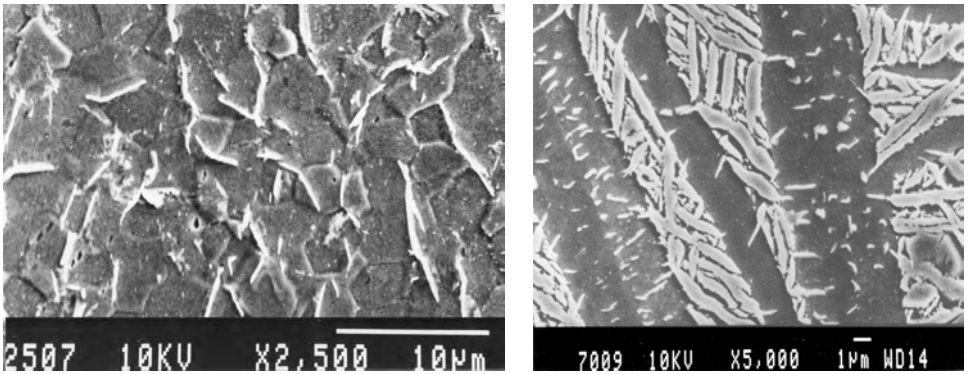


Рис. 3. Схемы микроструктур сплавов системы Ti-H, в точках, обозначенных на рис. 2: а – сплав **U**; б – сплав **W**

[5] Обычно в результате полиморфного превращения твердых растворов в пределах одного β-зерна образуется несколько колоний α-пластин [7, 9], что показано на схеме рис. 3,б.

При медленном охлаждении до комнатной температуры содержание водорода в ГПУ решетке титана будет уменьшаться по линии u_δ, **a**, а в гидриде – увеличиваться по линии g'**f**. Подобные изменения в структуре будут протекать в любом сплаве системы Ti-H с **a** < C_H < **b**. Структура технически чистого титана с содержанием водорода 3,7 ат. % показана на рис. 4,а.



а б

Рис. 4. Микроструктура титана с содержанием водорода: а – 3,7 ат. %; б – 23 ат. %

Рассмотрим сплав **W** с **b** < C_H < **d**. При T_1 его фигуративная точка w_1 находится в однофазной β-области, поэтому структура сплавов **U** и **W** в микроскопе будет выглядеть подобно – состоять из β-зерен. Однако, концентрация водорода в сплаве **W** больше, чем в **U**. Если принять, что **U** = 4 ат. %, а **W** = 18 ат. %, то в сплаве **U** один атом водорода будет приходиться на 12 ОЦК ячеек, а в сплаве **W** – на ~2,3 ячейки[6]. При всех температурах $w_e < T < w_\beta$ – ниже линии **cd** и выше **bd** – в сплаве **W** будут соседствовать кристаллы двух фаз: α и β. Если α-фаза выделяется при охлаждении, то обычно ее кристаллы образуют колонии пластин в теле β-зерен – формируется пластинчатая (α + β)-микроструктура. Микроструктура, содержащая колонии α-пластин, которые сформируются в одном β-зерне сплава **W** при T_2 схематически показана на рис. 3,б сверху.

При медленном охлаждении сплава **W** от T_2 до $T = w_2 = 319^oC$ будет происходить рост и/или образование новых кристаллов α-фазы. Содержание водорода в ГПУ решетке α-фазы изменится незначительно – по линии m**b**, а в ОЦК решетке β-фазы сильно увеличивается - по линии n**d**. К моменту достижения температуры $T = w_2 = 319^oC$ в сплаве **W** будут присутствовать α-фаза состава **b** – α_b и β-фаза состава **d** – β_d. При $T = 319^oC$ β-фаза состава **d** претерпевает *эвтектоидное* превращение [1, 2] – распадается на смесь кристаллов α_b и δ_g:

$$\beta_d \leftrightarrow \alpha_b + \delta_g. \qquad (5)$$

[6] На одну ОЦК и ГПУ ячейку приходиться по 2 атома [2, 16].

Т. е. ОЦК решетка перестраивается таким образом, что образуются кристаллы α-фазы с ГПУ решеткой и кристаллы δ-фазы с ГЦК решеткой[7]. Концентрация водорода в этих новых α-кристаллах равна **b** (7,9 ат. %), а в δ-кристаллах – **g** (~50 ат. %). Эвтектоидное превращение протекает при постоянной температуре, при этом в равновесии находятся три фазы $\beta_{\mathbf{d}}$, $\alpha_{\mathbf{b}}$ и $\delta_{\mathbf{g}}$, состав каждой из которой не меняется во время превращения.

По завершении эвтектоидного превращения в сплаве **W** будут присутствовать две фазы: $\alpha_{\mathbf{b}}$ и $\delta_{\mathbf{g}}$, но кристаллы α-фазы образовавшиеся при $w_{\mathbf{e}} < T < w_{\boldsymbol{\beta}}$ и во время эвтектоидного превращения обычно легко отличить друг от друга. α-фаза, которая присутствовала в сплаве до начала эвтектоидного распада, в превращении не участвует и сохраняет свое колониальное строение. Новые α-кристаллы образуют дисперсную пластинчатую смесь с кристаллами δ-гидрида в тех участках, где до превращения была β-фаза. При медленном охлаждении сплава **W** до комнатной температуры δ-гидрид обогащается водородом и при комнатной температуре достигает состава **f**, а α-фаза обедняется по водороду до **a**, что приводит к выделению гидридов внутри первичных кристаллов α-фазы. Схематическое изображение микроструктуры сплава **W** при комнатной температуре и микроструктура технически чистого титана с $C_{\mathbf{H}} = 23$ ат. % показаны на рис. 3,б (внизу) и 4,б, соответственно. Во всех сплавах титана с содержанием водорода от **b** до **d** структурные изменения подобны тем, которые были только что рассмотрены. Изменяться будет лишь количественное соотношение фаз.

1.3. Правила определения концентрации компонентов в фазах и количественного соотношения фаз.

Итак, если состав сплава известен, то по диаграмме состояния легко определить какие равновесные фазы присутствуют в нем при любой температуре. Для этого необходимо определить, в какой фазовой области диаграммы находится фигуративная точка сплава при данной *T*. Если фигуративная точка оказалась в однофазной области – структура сплава представлена этой фазой и содержание компонентов в ней равно их содержанию в сплаве. Если фигуративная точка оказалась в двухфазной области диаграммы, то для определения состава сосуществующих фаз и их долей сравнивают отрезки, отсекаемые конодой (линией, указывающей температуру) с линиями диаграммы, ограничивающими двухфазную область. Линии, ограничивающие области сосуществования твердых фаз с переменной растворимостью компонентов, называют линиями *сольвуса* [1, 2]. Другое определение звучит так: линия (точка, поверхность) на диаграмме состояния, указывающая предельную растворимость элемента в твердом растворе при каждой температуре, называется линией *сольвуса* (от лат. solvo – растворяю). Все линии диаграммы на рис. 2 (за исключени-

[7] Схемы перестройки решеток описаны в литературе: ОЦК/ГПУ [7, 9], ОЦК/ГЦК [17]. Из этих схем следует, что для осуществления превращения атомам титана, расположенным в узлах ячеек, достаточно переместиться диффузионным путем на расстояния, соизмеримые с межатомными.

ем горизонтали **bdg**, которая показывает температурно-концентрационные условия развития эвтектоидного превращения) являются линиями *сольвуса*. Линия **abc** – линия сольвуса α-фазы, **cdr** – линия сольвуса β-фазы, **pgf** линия сольвуса δ-фазы. Каждая из них состоит из двух ветвей. Например, линия **abc** состоит из ветвей **ab** и **bc**. Линия[8] **ab** ограничивает слева двухфазную область (α + δ) и при каждой $T = \text{const}$ указывает концентрацию водорода в α-фазе, находящуюся в равновесии с δ-фазой. Концентрация водорода в δ-фазе при этой же T определяется точкой на линии сольвуса δ-фазы – **fg**, которая ограничивает (α + δ)-область справа. Использование этого правила позволяет, например, говорить, что в сплаве **W** при T_3 в равновесии сосуществуют α-фаза состава u_δ и δ-фаза состава g' (рис. 2).

Итак, содержание компонентов в сосуществующих равновесных твердых фазах при каждой температуре постоянно и определяется точками на линиях сольвуса. Содержание водорода в каждой фазе легко определить, опустив перпендикуляр из точки пересечения горизонтали, проведенной через выбранную температуру, с линией сольвуса на ось концентраций. Так в сплаве **W** при T_2 концентрация водорода в α-фазе равна m, (проекции точки m на ось концентраций (в ат. %) обозначена m' (в данном примере m' = 8 ат. %), а в β-фазе – n (проекция – n', n' = 25 ат. %). Часто бывает удобнее подразумевать, что перпендикуляры «проведены», не затемнять рисунок, не вводить дополнительных обозначений и рассматривать состояние сплава при заданной температуре.

Определим долю α-фазы в сплаве **W** при температуре T_2 (рис. 2) [1, 2].

Рассмотрим отрезки на горизонтали T_2. Длина отрезка $|\text{om}|$ соответствует содержанию водорода в α-фазе, $|\text{on}|$ – в β-фазе, а $|\text{ow}_2|$ – в сплаве. Пусть V_α и V_β – доли α- и β-фаз, соответственно. Очевидно, что

$$V_\alpha + V_\beta = 1. \tag{6}$$

Количество водорода в сплаве равно его суммарному содержанию в каждой фазе:

$$|\text{om}|V_\alpha + |\text{on}|V_\beta = |\text{ow}_2|\left(V_\alpha + V_\beta\right). \tag{7}$$

Из этих двух уравнений легко получить:

$$V_\alpha\left(|\text{on}| - |\text{om}|\right) = |\text{on}||\text{ow}_2| \tag{8}$$

откуда

$$V_\alpha = \frac{|\text{w}_2\text{n}|}{|\text{mn}|} \tag{9}$$

и

$$\frac{V_\alpha}{V_\beta} = \frac{|\text{w}_2\text{n}|}{|\text{mw}_2|} \tag{10}$$

Уравнения (9) и (10) описывают *«правило отрезков»* или *«правило рычага»*. Т. е., измерив длины соответствующих отрезков на диаграмме состоя-

[8] Слово «ветвь» обычно не используется.

ния в миллиметрах, можно определить доли равновесных фаз при каждой температуре. При этом необходимо помнить, что каждому миллиметру соответствует содержание компонента (в данном случае водорода), выраженное в атомных или массовых процентах. Поэтому и результат такого определения величина V_α будет показывать либо атомную[9], либо массовую долю[10] α-фазы. И атомная, и массовая доли фазы отличаются от ее объемной доли, которая соответствует площади, занимаемой этой фазой на изображении микроструктуры, и определяется экспериментально [18]. Чтобы по диаграмме состояния рассчитать объемную долю фазы необходимо ее массовую долю разделить на плотность фазы или атомную долю – на удельный атомный объем фазы[11] [1, 2]. Необходимые справочные данные можно найти, например, в таблицах ASTM, разработанных для фазового рентгеноструктурного анализа.

Количественные данные о фазовом составе, полученные по диаграмме состояния, характеризуют равновесное состояние сплава. В реальных условиях обработки равновесие часто не достигается. В этом случае доля фазы, которая образуется при охлаждении с высокой температуры, может быть меньше расчетной. В реальных неравновесных условиях переменным может быть и состав сосуществующих фаз. Часто экспериментально фиксируется разница концентрации элементов в центре кристалла фазы и вблизи межфазной границы раздела. Важно, что вблизи межфазной границы в каждом кристалле граничащих фаз эта концентрация соответствует равновесной. Т. е., в неравновесных условиях, например, в начале развития фазового превращения, в тонких соприкасающихся слоях граничащих фаз (на межфазной границе раздела) равновесие достигается быстро [17]. Этот факт позволяет, в частности, оценить скорость растворения/выделения фаз при заданной температуре, используя равновесную диаграмму состояния [17]. Один из таких алгоритмов рассмотрен в следующем разделе.

1.4. Изменения фазового состава титана при его насыщении водородом из газовой фазы

Фазовые превращения в сплавах системы Ti-H, рассмотренные в разделах 1.1 и 1.2, будут протекать, если водород каким-то образом введен в расплав титана или в β-твердый раствор при высокой температуре, и его содержание в сплаве не меняется при охлаждении. Для получения больших концентраций водорода титановые заготовки обычно выдерживают в среде очищенного газообразного водорода при температурах β-области и затем проводят отжиг для равномерного распределения водорода по объему заготовки [11].

Если водород вводить в чистый титан при некоторой постоянной температуре ниже 882,5 °С – ниже температуры полиморфного β/α превращения, структурные изменения будут иными. Из диаграммы (рис. 2) следует, что β-фа-

[9] Атомная доля фазы – доля всех атомов сплава, образующих данную фазу.

[10] Массовая доля фазы – доля массы сплава, приходящаяся на данную фазу.

[11] Удельный атомный объем фазы – это объем кристаллической ячейки фазы, приходящийся на каждый атом этой ячейки.

за, а затем δ-гидрид должны появиться непосредственно в процессе диффузионного насыщения. Диффузия, которая сопровождается появлением новой фазы, называется реактивной [19]. В учебных пособиях предложены два механизма[12] образования новой фазы при реактивной диффузии. Рассмотрим только один, который предполагает изменение концентрации легирующего элемента в соответствии с диаграммой состояния: т. е. сначала образуется твердый раствор водорода в α-фазе, а когда достигается предел растворимости – образуется вторая фаза β- или δ, в зависимости от температуры. Этот процесс включает в себя, как минимум, перестройку кристаллической решетки α-титана на границе раздела фаз и диффузионный подвод/отвод растворенных атомов водорода. Обычно считают, что перестройка решетки происходит быстро, и скорость процесса контролируется диффузией. В случае с водородом это может быть наоборот. Не вдаваясь в детали механизма превращения, рассмотрим, как образуется вторая фаза в системе титан-водород, учитывая, что для выравнивания концентрации водорода по сечению заготовки требуется некоторое время.

Вновь обратимся к фрагменту диаграммы на рис. 2. Предположим, что массивную заготовку чистого титана насыщают водородом из газовой фазы при температуре T_2. Концентрация водорода в α-фазе при T_2 может изменяться от 0 до m, в β-фазе – от n до k, в δ-фазе – от h до ~ 63 ат. % (последняя точка на рис. 2 не показана). Рассмотрим, как будет меняться распределение водорода и фаз по сечению заготовки с увеличением содержания водорода в сплаве (рис. 5).

Структура чистого титана при T_2 представлена зернами α-фазы. Водород, поданный в систему, начинает растворяться в α-фазе титана и диффундировать от поверхности вглубь заготовки. Концентрация водорода в твердом α-растворе плавно увеличивается, пока не будет достигнут предел растворимости водорода в α-фазе при T_2 – точка m (рис. 5,а). Как только концентрация водорода в поверхностном слое заготовки превысит величину m (8% ат.), на поверхности образуется β-фаза состава точки n (25 ат. %). На границе раздела фаз концентрация водорода возрастет скачком от m до n. В структуре поверхностного слоя будут присутствовать две фазы α- и β. Но кристаллы сосуществующих фаз не перемешаны, как в предыдущих случаях (рис. 3, 4), межфазная граница разделяет слои α и β фаз (рис. 5,б,в). Слои имеют переменный состав: в слое α-фазы $0 < C_H \le$ m, в слое β-фазы n $\le C_H <$ k, но на границе раздела фаз устанавливаются равновесные концентрации водорода: m и n в α- и β-фазах соответственно (рис. 5,в).

[12] Считают, что на границе раздела фаз протекает химическая реакция, в результате образуется тонкий слой соединения, который разобщает реагирующие элементы, и дальнейший рост новой фазы идет за счет диффузии компонентов через образовавшийся слой.

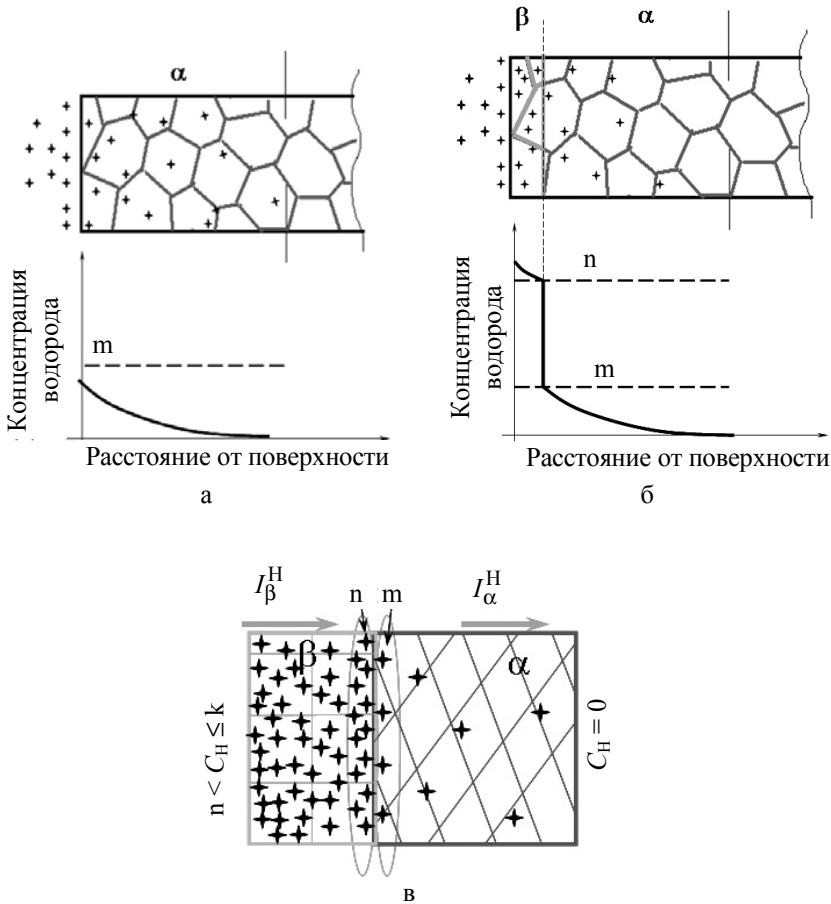


Рис. 5. Схема распределения водорода в фазах титана при T_2: а – в поверхностном слое заготовки $C_H < m$; б, в – в поверхностном слое заготовки $C_H > m$, в – потоки водорода в α- и β-фазах, обеспечивающие движение межфазной границы вглубь заготовки

Постараемся представить, как происходит такое $\alpha \rightarrow \beta$-превращение. Выделим 6 ГПУ ячеек. Предельная растворимость водорода в α-титане (8 ат. %) достигается, если в каждых 6 ячейках, которые содержат 12 атомов титана, находится по 1 атому водорода. Как только в эти 6 ячеек попадает еще 1 атом водорода, возникает ситуация, при которой на 3 соседние ячейки (на 6 атомов титана) приходится 2 атома водорода, что и соответствует предельной растворимости водорода в ОЦК решетке β-фазы (25 ат. %), сосуществующей (граничащей) с α-фазой при T_2. Положение атомов титана в ГПУ решетке становится неустойчивым, и происходит их перестройка в ОЦК решетку: атомы в базисной плоскости ГПУ решетки смещаются, образуя диагональную плоскость куба ОЦК решетки.

При T_2 β-фаза может растворить до ~48 ат. % водорода – точка k на рис. 2. Поступающие через поверхность заготовки атомы водорода будут повышать

его концентрацию у поверхности заготовки в слое β-фазы, что приведет к возникновению градиента концентрации водорода в ней (рис. 5,в): от поверхности прутка к межфазной β/α границе. Одновременно выравнивающая диффузия в α-фазе будет отводить атомы водорода от межфазной границы. В области межфазной границы будет происходить перестройка решетки, а сама β/α граница – смещаться вглубь заготовки. Если продолжать подавать водород, то этот процесс будет идти до тех пор, пока структура всей заготовки не будет состоять только из кристаллов β-фазы. Затем концентрация водорода в ней начнет плавно увеличиваться, пока на поверхности заготовки не будет превышен предел растворимости водорода в β-фазе. Далее, подобно выше рассмотренному случаю, на поверхности заготовки образуется δ-гидрид состава h. Возникнет межфазная δ/β-граница, на которой концентрация водорода изменяется скачком. Вновь поступающие атомы водорода пойдут на постройку (увеличение толщины) гидридного слоя и увеличение концентрации водорода в гидриде. При этом δ/β-граница будет смещаться вглубь заготовки.

Если насыщение проводить при температурах ниже эвтектоидной (319 °С), то картина будет аналогичной, с той лишь разницей, что после достижения предельной концентрации водорода в α-фазе возникнет слой гидрида, а не β-фазы.

Показано [19], что если процесс контролируется диффузией атомов водорода, то скорость движения межфазной β/α границы определяется соотношением:

$$\frac{dL}{d\tau} = \frac{D_\beta\left(\frac{\partial C_\beta}{\partial x}\right) - D_\alpha\left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial x}\right)}{\Delta C_{\beta/\alpha}}, \qquad (11)$$

где L – перемещение границы за время τ; $D_\beta\left(\frac{\partial C_\beta}{\partial x}\right)$ и $D_\alpha\left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial x}\right)$ – потоки водорода в β- и α-фазах, соответственно; $\Delta C_{\beta/\alpha}$ – скачок концентрации водорода на границе раздела фаз. Видно (11), что скорость движения межфазной границы тем больше, чем интенсивнее диффузия водорода в слое β-фазы, медленнее его диффузия в слое α фазы, меньше разница концентраций на границе фаз (короче отрезок mn на диаграмме состояния). Если известны коэффициенты диффузии, по диаграмме состояния можно определить не только величину $\Delta C_{\beta/\alpha}$, но и наибольшую величину градиента концентрации в фазах (в рассмотренном примере $\partial C_\alpha = m$, $\partial C_\beta = k - n$), что удобно для оценочных расчетов скорости движения межфазной границы.

С практической точки зрения описанная последовательность образования двух- и многофазных слоев и скорость их роста может представлять интерес в случае насыщения водородом металлов, используемых для хранения водорода. При некоторых условиях взаимодействия водорода с титаном диффузия водорода по границам зерен преобладает над решеточной. Новая фаза

(β или гидрид) появляется вблизи границ и тройных стыков зерен, не образуя сплошного слоя.

Очевидно, что появление в приповерхностном слое или в объеме изделия хрупкой гидридной фазы даже в незначительном количестве крайне нежелательно, поскольку вызывает развитие хрупкости. Поэтому содержание водорода в титановых полуфабрикатах и изделиях строго регламентируется и не превышает 0,015 % по массе (0,7 ат. %).

Однако в настоящее время насыщение титана и его сплавов водородом используется в комплексных технологиях, включающих обратимое водородное легирование. В нашей стране они обобщены названием «Водородная технология титановых сплавов» [11], за рубежом используют разные термины, наиболее распространенными являются Termohydrogen processing/or treatment (THP, THT) и Hydrovac (HVC) [20]. Все эти виды обработки основаны на фазовых превращениях, протекающих в титане и его сплавах, легированных водородом, при разных температурах, и учитывают свойства фаз.

2. Прочность и пластичность титана с разным содержанием водорода

2.1. Хрупкость, вызванная присутствием гидридов

Выделение гидридов приводит к гидридной хрупкости, для которой характерны следующие особенности [21–23]. 1. Присутствие гидридов слабо влияет на характеристики прочности и пластичности титана, если при стандартных испытаниях на растяжение скорость движения траверсы меньше 10-20 мм/мин (скорость деформации меньше $\sim 5\cdot 10^{-2}$ с$^{-1}$). 2. Склонность к гидридному охрупчиванию возрастает с увеличением скорости нагружения и особенно заметна при испытаниях на ударный изгиб (рис. 6,а,б). 3. Склонность к гидридному охрупчиванию возрастает с понижением температуры испытаний и в присутствии острых концентраторов (рис. 6 в).

Изучению механизмов гидридного разрушения посвящено множество работ. Показано, что микромеханизмы разрушения могут различаться как при изменении условий испытаний (эксплуатации), так и при изменении структурного состояния матричной α-фазы (а в двухфазных сплавах титана – размеров, формы, взаимного расположения кристаллов и объемной доли α- и β-фаз), размеров и формы гидридов. В частности, показано [24] (см. табл.), что с повышением содержания водорода ударная вязкость наноструктурированного титана снижается медленнее, чем мелкокристаллического.

В практике водородной обработки выделение большого количества гидридов при охлаждении наводороженного титана (и его сплавов) ниже эвтектоидной температуры и последующего нагрева выше нее (часто многократного) используют для измельчения α-зерен [7, 14]. Собственно эффект гидридного охрупчивания нашел свое применение при переработке титановых отходов [7, 25]. Титановую стружку насыщают водородом, что позволяет легко ее измельчить, затем компактируют и прессуют при температурах (~ 0,7) $T_{пл}$, и полученный полуфабрикат отжигают в вакууме, снижая содержание водорода

до безопасного при эксплуатации уровня. На этапе прессования проявляется прямо противоположный эффект, связанный с присутствием водорода в сплаве, – эффект водородного пластифицирования.

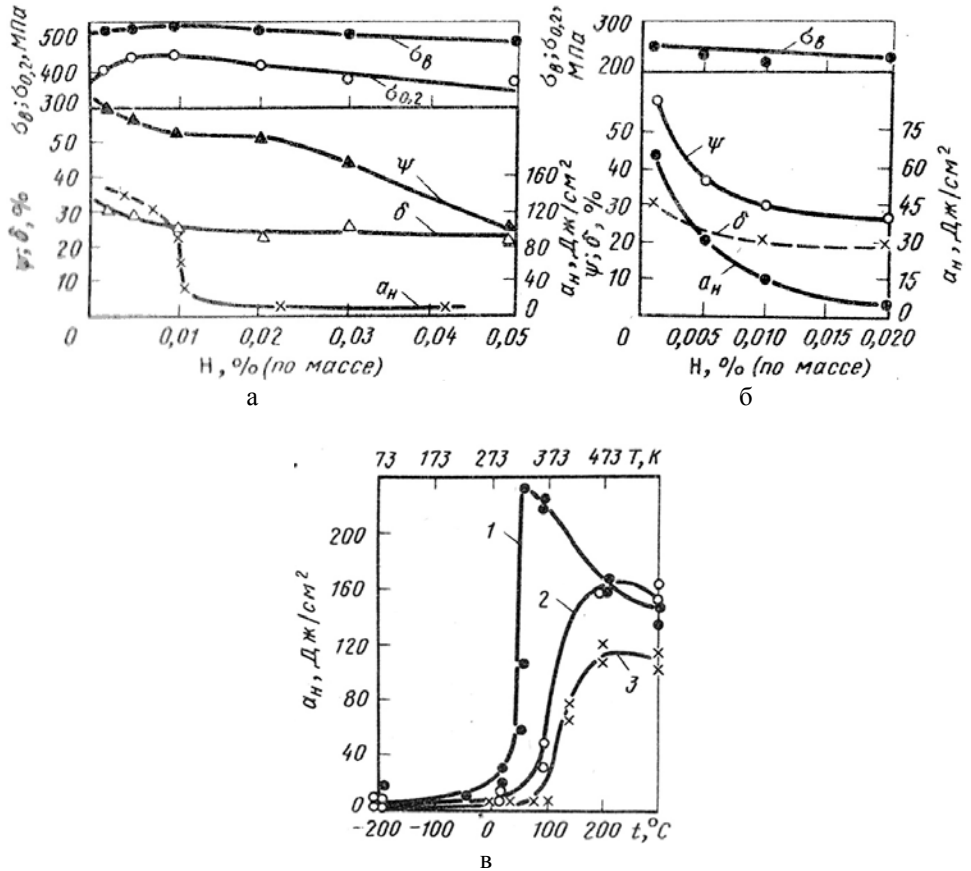


Рис. 6. Влияние водорода на механические свойства [21] а – титана, б – циркония, в – влияние температуры на ударную вязкость титана с содержанием водорода 0,035 масс. % при радиусе надреза в мм 1 – 0,5; 2 – 2; 3 – 5

Влияние содержания водорода на механические свойства титана с микрокристаллической и наноструктурой при комнатной температуре [24]

Содержание водорода, ат. %	Микрокристаллическая структура			Нанокристаллическая структура		
	σ_{02}, MPa	δ, %	$a_н$, Дж/см^2	σ_{02}, MPa	δ, %	$a_н$, Дж/см^2
0,1	280	45	110	630	24	80
0,4	–	–	67	–	–	75
5	345	32	25	670	20	65
16	440	19	5	720	18	10

2.1. Влияние водорода на прочность титана при температурах выше эвтектоидной

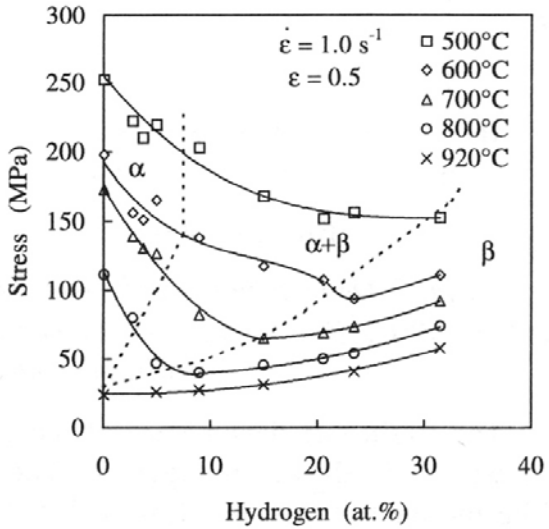
Из диаграммы состояния (рис. 2) следует, что водород является эффективным β-стабилизатором и сильно снижает температуру полиморфного β/α превращения титана. Легирование водородом позволяет перевести титан и α-титановые сплавы в двухфазное (α + β)-состояние [5–7], а в (α + β)-сплавах – увеличить объемную долю β-фазы и уменьшить в ней содержание β-стабилизаторов замещения [7]. β-фаза (с ОЦК решеткой) более пластична, «мягче», чем α-фаза (с ГПУ решеткой), особенно при высоких температурах. Поэтому увеличение доли β-фазы приводит к улучшению деформируемости титановых полуфабрикатов, что легло в основу патента Цвиккера, появившегося в 1959 году, и дало толчок интенсивному изучению этого явления в 70-х годах. Результаты этих исследований обобщены в [7, 20]. Показано, что практически для любого сплава титана можно выбрать такую концентрацию водорода и температуру деформации, при которых будут снижаться напряжения течения и/или повышаться пластичность. Для практики важно, что, не повышая деформирующих усилий, можно на 100–200 °С снизить температуру изготовления деталей методами горячей деформации, а значит использовать более дешевый материал для штампа и значительно замедлить окисление полуфабриката при обработке давлением.

Влияние концентрации водорода и температуры испытаний на напряжения течения титана σ показано на рис. 7,а [13]. Видно, что σ снижаются с увеличением содержания водорода в α-фазе, с увеличением доли β-фазы при деформации в (α + β)-области и возрастают с повышением концентрации водорода в β-фазе. Последнее легко объясняется с позиций классического механизма твердорастворного упрочнения, однако степень упрочнения β-фазы водородом пропорциональна квадрату концентрации [13], тогда как обычно она составляет величину 0,5….0,8 [26].

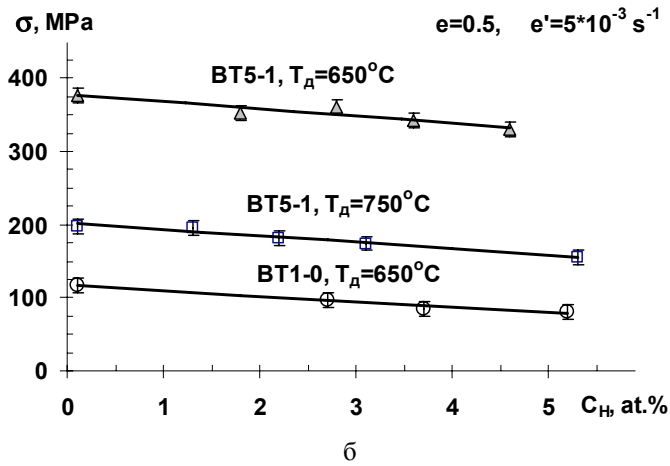
Неожиданным является эффект разупрочнения α-фазы титана при растворении в ней водорода, причем он наблюдается и в том случае, если α-фаза содержит атомы замещения (Al, Sn, Zr) (рис. 7,б). Для его объяснения исследовали влияние содержания водорода на величины упругих модулей титана при различных температурах [27] и на эффект динамического деформационного старения α-титана [28]. Показано [27], что модули сдвига и Юнга β-фазы повышаются пропорционально квадрату концентрации водород, а α-фазы – уменьшаются (рис. 8). Кроме того, водород, растворенный в α-титане, может «вытеснять» атомы прочих примесей (O, C, N, Fe) от линий дислокаций, а сам меньше препятствует их движению [19]. Оба экспериментально обнаруженных эффекта способствуют снижению напряжений течения [17]. Величина относительного разупрочнения Q[13] α-фазы титана при растворении в ней «предельного» содержания водорода, по нашим данным, составляет около

[13] $Q = \left|(\sigma_H - \sigma_0)\cdot 100\%/\sigma_0\right|$, где σ_0 и σ_H – напряжения течения базового сплава и легированного водородом, соответственно.

30 %, в легированном сплаве – 17 % и уменьшается до 10 % при снижении температуры. Если водород переводит титан (сплав) в ($\alpha + \beta$) состояние – Q может составлять 200–400 %. Поэтому для повышения технологической пластичности титановых сплавов обычно добавляют 10–20 ат. % водорода.

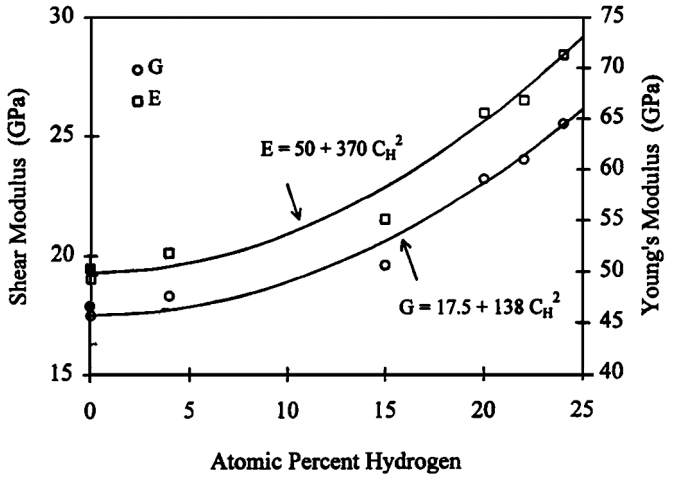


а

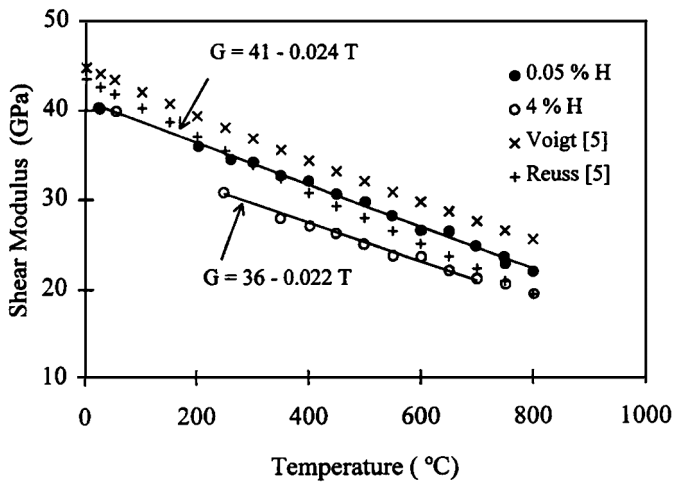


б

Рис. 7. Влияние концентрации водорода и температуры деформации на напряжения течения а – технически чистого титана [13], б – α-сплавов ВТ1-0 и ВТ5-1 при деформации в однофазной α-области



а



б

Рис. 8. Влияние концентрации водорода на модули сдвига и Юнга [27]
а – β-фазы титана, б – α-фазы титана

После проведения деформационной и/или термической обработки водород удаляют из титана и его сплавов путем вакуумного отжига. В процессе нагрева происходит растворение гидридов, а в ходе дегазации – полиморфное $\beta \rightarrow \alpha$ превращение. Большинство фазовых превращений включает две стадии: зарождение новых кристаллов и их рост. Практически любой вид термической обработки многофазных сплавов основан на возможности регулирования скорости зарождения и роста кристаллов. Это реализуется за счет выбора температуры обработки, а также скорости нагрева и охлаждения. (Другими словами, за счет «перемещения» с разной скоростью по диаграмме состояния вверх и вниз вдоль линии, указывающей состав сплава). Использование обратимого водородного легирования дает дополнительную возможность воздей-

ствия, а именно – регулирования состава, или «перемещения» в горизонтальном направлении по диаграмме состояния. Эти возможности в совокупности с умелым управлением фазовыми превращениями в твердом состоянии используются для повышения технологических и эксплуатационных свойств титановых сплавов [7, 20].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 09-02-92666-ИНД_а, №11–08–00404–а

Список литературы

1. Мортон К. Смит. Основы физики металлов в 2-х т., т.1. Пер. с англ. М. Я. Рубинштейна под рел. Б. Я. Любова. М: ГНТИЛ по черной и цветной металлурги, 1960. 352 с.

2. Hugh Baker, Editor, Introduction to Alloy Phase Diagrams. ASM Handbook, v. 3. Alloy phase diagrams Copyright © 1992 by ASM International.

3. Диаграмма состояния. [Электронный документ]. http://www.edudic.ru/hie/1179/ .Проверено 30.01.2012.

4. Dinsdale A.T. SGTE Data for Pure Elements, CALPHAD, 15(4), 1991, pp. 317-425.

5. Okamoto H. ASM Handbook, v. 3. Alloy phase diagrams Copyright © 1992 by ASM International.

6. Колачев Б. А., Садков В. В., Талалаев В. Д., Фишгойт А. В. Вакуумный отжиг титановых конструкций. М.: Машиностроение, 1991. 224 с. с ил.

7. Белов С. П., Брун М. Я., Глазунов С. Г. Ильин А. А. и др. Ответств. ред. Глазунов С. Г., Колачев Б. А. Металловедение титана и его сплавов. М.: Металлургия, 1992, 352 с.

8. Гельд В. П., Рябов Р. А., Мохрачева Л. П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука,1985.-232с.

9. Цвиккер У. Титан и его сплавы. Берлин - Нью-Йорк, 1974, Пер. С нем. М.: Металлургия, 1979. 512 с. с ил.

10. Колачев Б. А., Ильин А. А., Лавренко В. А., Левинский Ю. В. Гидридные системы: Справочник. М.: Металлургия, 1992. 352 с.

11. Ильин А. А., Колачев Б. А., Носов В. К., Мамонов А. М. Водородная технология титановых сплавов. М.: МИСИС. 2002. 392 с.

12. Ещенко Р. Н., Елкина О. Е., Пилюгин В. П. и др. Формирование мультифазной дисперсной структуры в титане с водородом при сдвиге под давлением. ФММ, 1999. Т. 88, № 1. С. 80–85.

13. Senkov O. N, Jonas J. J., Effect of phase composition and hydrogen level on the deformation behaviour of titanium – hydrogen alloys//Metallurgical and materials transactions A. 1996. Vol. 27A. P. 1869–1876.

14. Caibei Zhang, Qiang Kang, Zuhan Lai, Rong Ji, Acta Metall. 1996. Vol. 44, N 3. P. 1077–1084.

15. Бокштейн С. З., Гинзбург С. С., Назарова Е. Н., Нефедов В. Г. Исследование распределения водорода в металлических материалах с помощью авторадиографических методик // Журнал физической химии, 1981, 5. С. 1269–1273.

16. Смитлз К. Дж. Металлы: Справ. изд. Пер. с англ., 1980, 447 с.

17. Смирнов М. А., Счастливцев В. М., Журавлев Л. Г. Основы термической обработки стали: учебное пособие. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 495 с.

18. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия, 1976, 270 с. (или 1970, 376 с.)

19. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1975, 248 с.

20. Senkov O. N., Froes F. H. Thermohydrogen processing of titanium alloys // International Journal of Hydrogen Energy. 24 (1999). P. 565–576.

21. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985, 216 с.

22. Numakuta H., Koiwa M. Hydrride Precipitation in Titanium. Acta Metal. 1984. Vol. 32, N 10. P. 1799–1807.

23. Shih D. S., Robertson I. M., Birnboum H. K. Hydrogen embrittlement of α Titanium in situ TEM Studies. Acta Metall. 1988. Vol. 36, N 1. P. 111–124.

24. Murzinova M. A., Salishchev G. A. Effect of decrease of hydride-induced embrittlement in nanocrystalline titanium. Advanced Engineering Materials. Vol. 12, N 8. P. 765–768, (2010).

25. Froes F. H., Eylon D. in: Hydrogen Effects on Material Behavior (Eds: A. W Thompson, N. R. Moody), The Metallurgical Society, 1990.

26. Штремель М. А. Прочность сплавов. Учебник для вузов в 2-х томах. М: МИСИС, 1997,1999.

27. Senkov O. N., Dubois M., Jonas J. J. Elastic Moduli of Titanium-Hydrogen Alloys in the Temperature Range 20 to 1100 °C // Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, Volume 27A, p. 3965.

28. Senkov O. N., Jonas J. J. Dynamic Strain Aging and Hydrogen-Induced Softening in Alpha Titanium // Metall. And Mater. Transaction. Vol. 27 A, 1996. P. 1877–1887.

ПОРОГОВЫЙ ХАРАКТЕР ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕСОРБЦИИ ДЕЙТЕРИЯ ИЗ Mg-Zr КОМПОЗИТОВ

И. М. Неклюдов, А. Н. Морозов, В. Г. Кулиш, В. И. Журба, Н. С. Ломино, В. Д. Овчаренко, А. С. Куприн, И. В. Колодий, А. Г. Галицкий

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Украина
morozov@kipt.kharkov.ua

Методом плазменного напыления изготовлены композиционные материалы системы Mg-Zr и изучены температуры десорбции ионно-имплантированного дейтерия в зависимости от концентрации компонент. Выявлено, что введение примеси Zr к магнию приводит к значительному снижению температуры десорбции дейтерия (~ 400 K) в сравнении с выделением из образцов магния. Ступенчатый вид кривой зависимости температуры максимума термоактивированного выделение дейтерия из магний-циркониевых композитов с изменением содержания циркония в этих соединениях свидетельствует о наличии двух разных структурных состояний системы Mg-Zr в зависимости от соотношения компонент. Полученные данные по десорбции водорода на примере композитов Mg-Zr свидетельствуют о перспективности поиска материалов накопителей водорода, в составе которых имеются химические элементы с низкой растворимостью в компонентах сплава.

Введение

Сплавы на основе магния являются перспективными с точки зрения современных требований к системам металлогидридного хранения водорода с низкой себестоимостью. Свидетельством значительного научного и прикладного интереса является значительный рост количества публикаций [1–11] и докладов на конференциях [12–16], посвященных изучению поведения водорода в сплавах на основе магния. Однако их использование сопровождается трудностями, одной из которых есть высокая температура десорбции водорода из сплавов, которая находится в пределах 500–600 К.

На наш взгляд, заслуживают внимание композиционные материалы в составе которых имеется повышенная концентрация химических элементов, которые имеют низкую растворимость или вообще не взаимодействуют с компонентами композита. Получение и исследование таких композиционных материалов может привести к проявлению непредсказуемых свойств. Согласно диаграмме состояния системы Mg-Zr [17] никаких соединений между Mg и Zr не образуется. Сообщение о существовании соединения Mg_2Zr, полученное О. А. Карсоном и Д. Т. Аустином [18] дальнейшими экспериментами И. М. Васеева и Н. Дж. Браина [19] не было подтверждено. При этом М. Хансен [20]

ставит под сомнение соответствие образцов, исследованных в работе [18], понятию «истинного сплава». В данной работе методом плазменного напыления изготовлены композиционные материалы системы Mg-Zr и изучены температуры десорбции ионно-имплантированного дейтерия в зависимости от концентрации компонент.

Эксперимент

Для получения композитов системы Mg-Zr с разным содержанием магния и циркония использовался метод плазменного распыления – напыления компонент сплава (рис. 1), позволивший поатомным напылением компонент создать композиты с высокой концентрацией нерастворимых компонент.

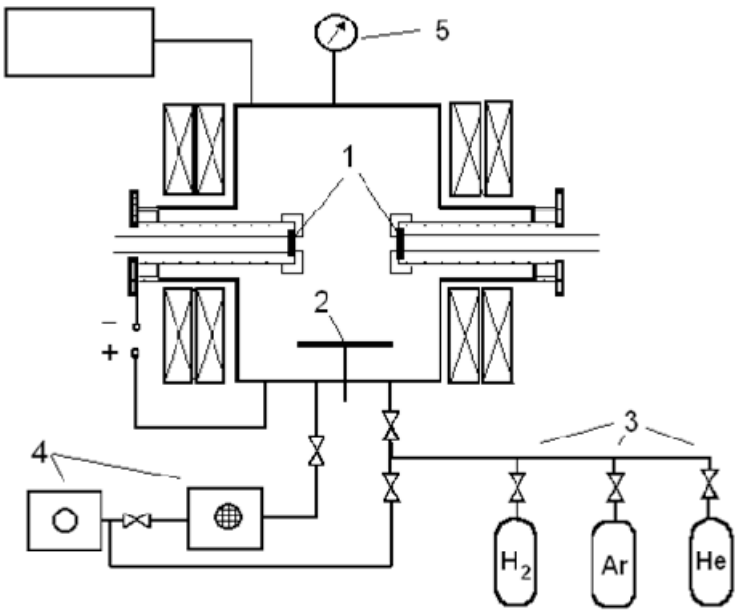


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для изготовления образцов методом плазменного распыления-напыления компонент сплава: 1 – катоды из металлов, которые распыляются – магния и циркония; 2 – держатель образцов; 3 – баллоны с газами; 4 – форвакуумный и высоковакуумный насосы; 5 – измеритель давления

Расстояние между катодами ~240 мм. Нанесение магний-циркониевого композита толщиной 1–3 мкм осуществлялось на фольги из молибдена толщиной $\delta \sim 0{,}2$ мм, шириной 10 мм и длиной 250 мм, которые располагались между катодными узлами установки. Параллельно с молибденовыми фольгами располагались медные пластинки размером 10×10 мм^2, которые служили эталонами для определения толщины полученных образцов гравиметрическим методом и концентрации компонент сплава методом рентгено-флюоресцентного анализа.

На рис. 2 приведен график зависимости концентрации магния в композитах системы Mg-Zr, измеренных методом рентгено-флюоресцентного анализа в зависимости от расстояния между магниевым и циркониевым катодами. Из полученных лент вырезались образцы размером 10×5 мм^2, которые в дальнейшем использовались для исследований. В зависимости от положения образца между катодами определялась средняя концентрация компонент композита.

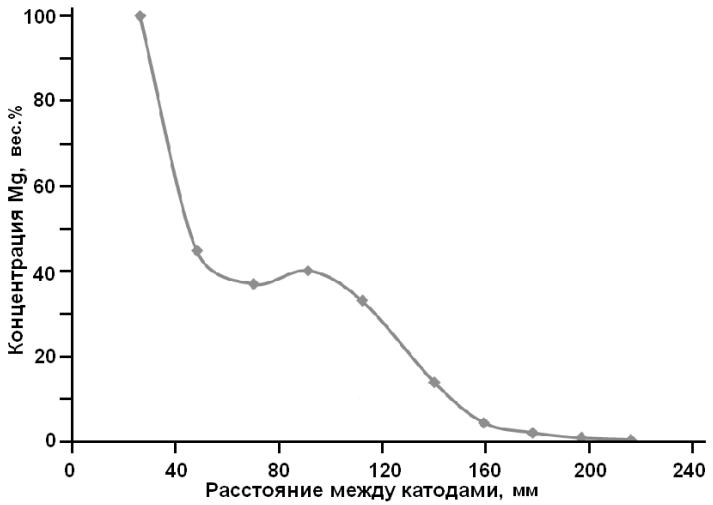


Рис. 2. Зависимость концентрации магния в образцах композитов системы Mg-Zr от расстояния между магниевым и циркониевым катодами

Изучение температурных диапазонов десорбции дейтерия осуществлялось методом термодесорбционной спектроскопии. Дозированное введение дейтерия осуществлялось имплантацией ионов D_2^+ энергией 14 кэВ плотностью тока ~5 мкА/см^2. С целью уменьшения влияния фонового водорода, имеющегося в образцах и в камере мишеней, в экспериментах использовался изотоп водорода – дейтерий. Образцы крепились на фольги-нагреватели из циркония размером 5×45×0,3 мм^3. Измерение температуры осуществлялось вольфрам-рениевой термопарой ВР5/10, прикрепленной к нагревателю.

Результаты и обсуждения

На рис. 3 представлены спектры термодесорбции дейтерия из магний-циркониевых композитов состава $Mg_{01}Zr_{99}$, $Mg_{44}Zr_{56}$, $Mg_{69}Zr_{31}$, $Mg_{73}Zr_{27}$ и $Mg_{99}Zr_{01}$.

Экспериментально установлено, что увеличение концентрации магния до величины ~ 69 ат. %, практически не приводит к изменение структурного состояния композиционного соединения, о чем свидетельствуют спектры термодесорбции дейтерия, которые практически идентичные. Температурный диапазон десорбции дейтерия из этих магний-циркониевых композитов, с высоким

содержимым циркония, лежит в области фазового перехода α-Zr → β-Zr. Точнее, выделение дейтерия завершается на его температурной границе.

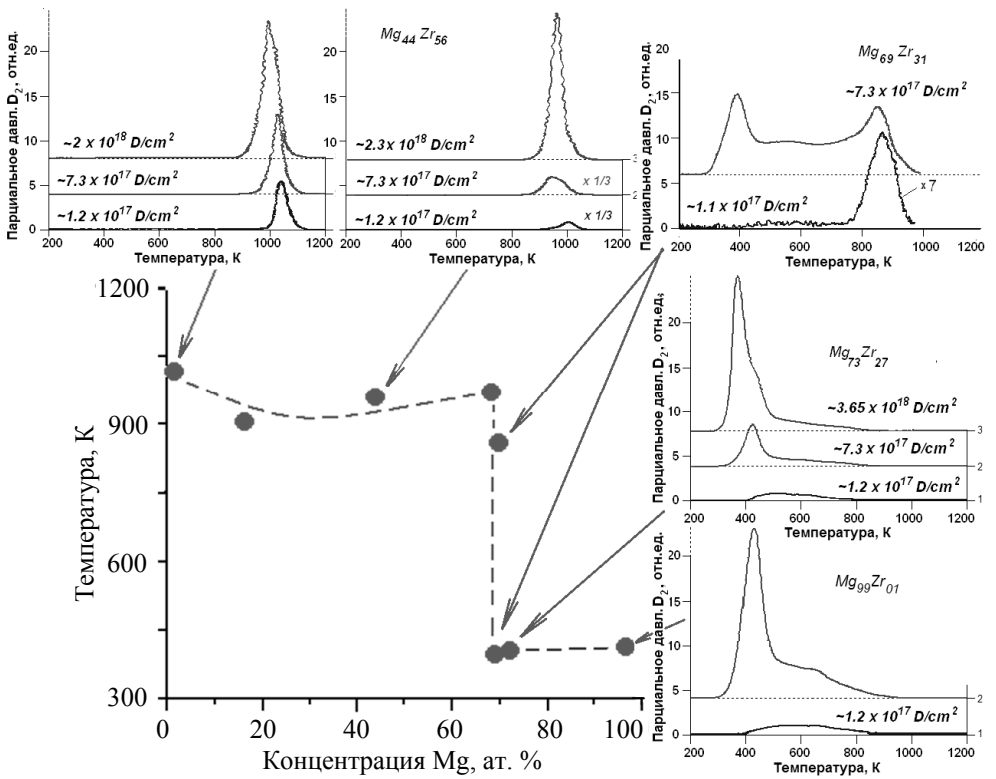


Рис. 3. Зависимость температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия от состава Mg-Zr композитов. Доза дейтерия ~7,3×10^{17} D/см^2, $T_{обл.}$~100 K

Сравнение со спектром термоактивированного выделения дейтерия из массивных образцов циркония [22–23], указывает на особенности поведения водорода в образцах композита, полученного методом плазменного распыления-напыления на молибденовых подложках, которое проявляется в отсутствии фазового перехода даже при незначительных концентрациях магния порядка ~1 ат. %. Также для магний-циркониевых композитов на подложке, полученных этим способом, в данном диапазоне концентраций компонент характерным признаком является отсутствие газовыделения обусловленного распадом гидридов компонент, согласно фазовым диаграммам состояния систем Mg-H и Zr-H. То есть наличие молибденовой подложки для магний-циркониевого композита толщиной порядка 1–3 мкм делает не возможными любые изменения его структурного состояния.

Согласно диаграмме состояния системы Mo-Zr, установлено существование твердого раствора циркония в молибдене [24]. Указанное приводит к мнению, что дейтерий в магний-циркониевом композите с содержанием циркония не ниже 31 ат. % находится в состоянии пресыщенного твердого раствора. Учитывая, что максимумы скорости выделения имплантированного дейтерия

приходятся на температурные интервалы, которые превышают температуру плавления магния, и неизменность характера термодесорбционного спектра при снижении содержания циркония, следует отметить, что выделение дейтерия в данном диапазоне температур происходит при распаде твердого раствора дейтерия в цирконии. То есть в этом диапазоне концентраций компонент магний-циркониевых композитов определяющая роль в характере взаимодействия с водородом принадлежит цирконию. Однопиковый характер спектра термодесорбции дейтерия говорит об однородности структурного состояния композитов в этом диапазоне значений концентраций компонент, который указывает на перспективность, с точки зрения однородности структуры, получение магний-циркониевых композитов разного соотношения компонент плазменным методом напыления – распылением. В спектрах термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия из магний-циркониевого композита состава $Mg_{69}Zr_{31}$ рядом с основным пиком термодесорбции дейтерия в результате развала твердого раствора дейтерия в α-Zr появился дополнительный, незначительный по интенсивности более низкотемпературный пологий пик с переменной энергией активации десорбции дейтерия, который в спектре наблюдается начиная практически от температуры имплантации, это свидетельствует об изменении структурного состояния магний-титанового композита в случае состава $Mg_{69}Zr_{31}$.

Дальнейшее, даже незначительное, увеличение содержания магния в магний-циркониевых композитах приводит к качественным изменениям спектра термоактивованного выделения дейтерия. Например, рост концентрации магния в магний-циркониевом композите при соотношении компонент $Mg_{70}Zr_{30}$, проявляется в снижении на ~150 К температуры десорбции высокотемпературной составляющей интегрального спектра газовыделения дейтерия при сохранении небольшого по интенсивности пологого плато десорбции дейтерия в температурном диапазоне 400–750 К. То есть, если композит состава $Mg_{69}Zr_{31}$ является предельным с точки зрения завершения превалирующего влияния циркониевой компоненты на захват и удержание дейтерия в магний-циркониевых композитах, полученных методом плазменного распыления – напыления, то композит состава $Mg_{70}Zr_{30}$ определяет кардинальное изменение структурного состояния композита.

Как представлено выше, в магний-циркониевых композитах состава $Mg_{17}Zr_{83,}$ $Mg_{44}Zr_{56}$, $Mg_{69}Zr_{31}$ и циркония на молибденовых подложках максимум десорбции дейтерия приходится на диапазон температур в пределах ~ 1000 К, что, согласно фазовым диаграммам состояния систем Zr-H и Mg-H, отвечает распаду твердого раствора дейтерия в α-Zr. Термодесорбция ионно-имплантированного дейтерия из магний-циркониевого композита состава $Mg_{70}Zr_{30}$ показала смещение высокотемпературного выделения дейтерия в более низкотемпературную область от температуры максимума ~ 870 К к температуре максимума ~ 400 К. Сложность выяснения природы десорбции дейтерия (температура максимума ~ 870 К) связана с тем, что данный диапазон температур отвечает, согласно фазовым диаграммам состояния систем Zr-H и Mg-H и спектрам термодесорбции дейтерия из циркония и магния, выделению

дейтерия при распаде как гидрида циркония, так и твердого раствора дейтерия в магнии. Отсутствие термодесорбции дейтерия из магний-циркониевых композитов с большим содержимым магниевой компоненты свидетельствует, что выделение дейтерия в данном диапазоне температуры связаны с циркониевой компонентой и отвечает десорбции дейтерия при распаде гидрида циркония. Условием, которое обеспечивает образование гидрида циркония в нашем случае для магний-циркониевого композита состава $Mg_{70}Zr_{30}$ служит высокая концентрация магния, наличие которой уменьшило влияние подложки, которая препятствовала каким-нибудь структурным преобразованиям в цирконии и магний-циркониевых композитах состава с меньшим содержанием магния $Zr_{31+x}Mg_{69-x}$.

Наличие низкотемпературного пика и протяжной области десорбции дейтерия свидетельствует о наличии в магний-циркониевых композитах еще двух разных структурных состояний. Одним из них есть аморфный слой на границе раздела подложка-композит. Низкотемпературный пик, как будет показано ниже, связан с влиянием магниевой компоненты на захват и удержание водорода в магний-циркониевых композитах.

Увеличение дозы внедренного дейтерия сопровождается перестройками в структуре композита и, судя по спектру термодесорбции, можно утверждать, что композит состава $Mg_{73}Zr_{27}$ имеет свою индивидуальную структуру. Об этом можно судить исходя из результатов исследований, которые свидетельствуют, что увеличение концентрации магниевого компонента существенно меняет свойства материала и, соответственно, закон поведения дейтерия в композите. При этом теряет превалирующую роль циркониевая компонента и, соответственно, превалирующую роль определяет магниевая компонента.

Спектры термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия из образцов магний-циркониевых композитов состава $Mg_{73}Zr_{27}$, $Mg_{99}Zr_{01}$ имеют существенные отличия по сравнению со спектрами из композитов с содержанием циркония не ниже 31 ат. %. В отличие от «однопикового» характера спектра выделения дейтерия из магний-циркониевых композитов состава $Mg_{01}Zr_{99}$, $Mg_{17}Zr_{83}$, $Mg_{44}Zr_{56}$ и $Mg_{69}Zr_{31}$, спектр десорбции дейтерия из композита $Mg_{73}Zr_{27}$ имеет более сложную протяженную по температуре структуру.

Внедрение низкой концентрации дейтерия ($D \sim 1{,}2\times10^{17}$ D/см^2) в спектре отображается как небольшая по интенсивности широкая область десорбции дейтерия с нечетко проявленными пиками десорбции. Указанное приводит к мнению, что магний-циркониевые композиты с содержимым циркония ниже 31 ат. % находится в аморфном состоянии характерную особенность которого отображает спектр десорбции внедренного дейтерия в виде непрерывной десорбции в температурном диапазоне 400 – 800 К.

Увеличение дозы введенного дейтерия сопровождается появлением в спектре термодесорбции дополнительного низкотемпературного пика, который с ростом дозы введенного дейтерия становится превалирующим и имеет температуру максимума десорбции основного низкотемпературного пика ~ 400 К. Это свидетельствует в значительном снижении температуры десорбции дейтерия из магний-циркониевых композитов с концентрацией циркония

ниже 27 ат. %. Концентрация дейтерия в магний-циркониевых композитах которые находятся в аморфном состоянии, согласно проведенным оценкам, составляет несколько процентов. Превышение этой концентрации сопровождается вмешательством внедренного дейтерия в структурное состояние композита и образованию гидрида магния, температура распада которого, происходит при температуре ~ 400 К.

Рентгеноструктурные исследования показали, что образцы системы Mg-Zr рентгеноаморфные. На рентгенограммах видны только интенсивные линии от молибденовой положки и фон. Имплантация дейтерия не внесла изменений в рентгенограммы.

Для композита состава $Mg_{73}Zr_{27}$ зависимость общего количества десорбированного дейтерия от дозы облучения показывает почти линейный рост (см. рис. 4), который свидетельствует в перспективности дальнейших исследований водородо-аккумулирующих свойств магний – циркониевых композитов.

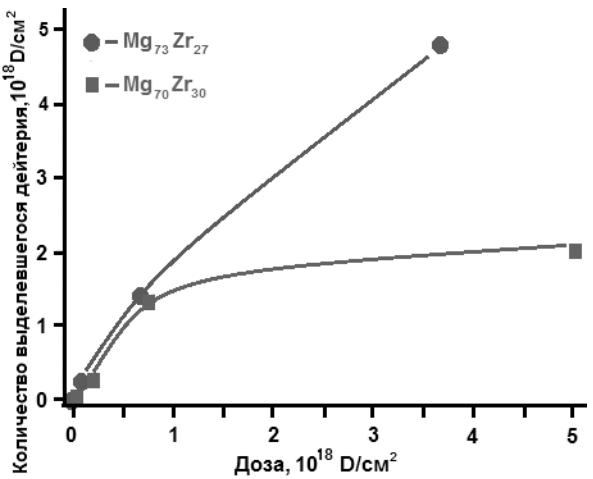


Рис. 4. Зависимость общего количества десорбированного дейтерия от дозы облучения для композитов состава $Mg_{70}Zr_{30}$ и $Mg_{73}Zr_{27}$

Наблюдается, как минимум, два температурных диапазона максимума скорости десорбции дейтерия из магний-циркониевых композитов $Mg_{100-x}Zr_x$: для $x < 30$ ат. % и для $x > 30$ ат. %. На рис. 3 графически представлено соответствие температурных диапазонов максимума скорости десорбции дейтерия от содержания циркония в исследовавшихся образцах. Зависимость температуры максимумов термоактивированного выделение дейтерия от относительного состава компонент магний-циркониевых композитов демонстрирует пороговый характер температурного выделения одной и той же дозы имплантированного дейтерия в зависимости от состава магний-циркониевого композита. Для наглядности приведены спектры дейтерия.

Выводы

Выявлено, что введение примеси Zr к магнию приводит к значительному снижению температуры десорбции дейтерия (~ 400 K) по сравнению с выделением из образцов магния. Ступенчатый вид кривой зависимости температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия из магний-циркониевых композитов с изменением содержания магния в этих соединениях свидетельствует о наличии двух разных структурных состояний системы Mg-Zr в зависимости от соотношения компонент.

Полученные данные по десорбции водорода на примере соединений Mg-Zr свидетельствуют о перспективности поиска материалов накопителей водорода, в составе которых имеются химические элементы с низкой растворимостью в компонентах сплава.

Благодарности

Это исследование выполнено при финансовой поддержке целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Водород в альтернативной энергетике и новейших технологиях», проект № 26.

Список литературы

1. Asano K., Enoki H., Akiba E. Synthesis of Mg–Ti FCC hydrides from Mg–Ti BCC alloys // J. Alloys Compd. 478 (2009) 117–120.

2. Jain I. P., Lal C., Jain A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material // Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 5133–5144.

3. Amirkhiz B. S., Danaie M., Mitlin D. The influence of SWCNT-metallic nanoparticle mixtures on the desorption properties of milled MgH_2 powders // Nanotechnol. 20, 2009, 204016 (13pp).

4. Danaie M., Tao S. X., Kalisvaart P., Mitlin D. Analysis of deformation twins and the partially dehydrogenated microstructure in nanocrystalline magnesium hydride (MgH_2) powder // Acta Mater. 58 (2010) 3162–3172.

5. Checchetto R., Bazzanella N., Miotello A., Mengucci P. Catalytic properties on the hydrogen desorption process of metallic additives dispersed in the MgH2 matrix. J. Alloys Compd. 446–447 (2007) 58–62.

6. Gu H., Zhu Y., Li L. Effect of La/Ni ratio on hydrogen storage properties of Mg-Ni-La system prepared by hydriding combustion synthesis followed by mechanical milling // Int. J. Hydrogen Energy, 33, 2008, 2970–2974.

7. Kwon S., Baek S., Mumm D., Hong S., Song M. Enhancement of the hydrogen storage characteristics of Mg by reactive mechanical grinding with Ni, Fe and Ti // Int. J. Hydrogen Energy, 33, 2008, 4586–4592.

8. Milanese C., Girella A., Bruni G., Cofrancesco P., Berbenni V., Villa M., Matteazzi P., Marini A.. Reactivity and hydrogen storage performances of magnesium–nickel–copper ternary mixtures prepared by reactive mechanical grinding // Int. J. Hydrogen Energy, 33, 2008, 4593–4606.

9. Vermeulen P., Graat P. C. J., Wondergem H. J., Notten P. H. L. Crystal structures of Mg_yTi_{100-y} thin film alloys in the as-deposited and hydrogenated state // Int. J. Hydrogen Energy, 33, 2008, 5646–5650.

10. Zlotea C., Sahlberg M., Ozbilen S., Moretto P., Andersson Y. Hydrogen desorption studies of the $Mg_{24}Y_5$-H system: Formation of Mg tubes, kinetics and cycling effects // Acta Mater. 56 (2008) 2421–2428.

11. Chen M., Yang X-B., Cui J., Tang J-J., Gan L-Y., Zhu M., Zhao Y-J. Stability of transition metals on Mg(0001) surfaces and their effects on hydrogen adsorption // Int. J. Hydrogen Energy, 37 (2012) 309–317.

12. International Symposium on Metal-Hydrogen Systems – Fundamentals and Applications (MH2008), Reykjavik, Iceland; (MH2010), Москва, Россия.

13. Symposium «Nano- and Surface Science approaches to production and storage of hydrogen», Nov. 14–19, 2010, Netherlands.

14. Международные конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM», Саров (2001, 2004), Санкт-Петербург (2007), Воронеж (2010), Россия.

15. Международные конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Севастополь (2005), Судак (2007), Ялта (2009), Украина.

16. International Hydrogen Conference «Effects of Hydrogen on Materials», September 7–10, 2008, Sandia National Laboratories, Livermore, CA 94550, USA.

17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н. П. Лякишева / Том 2. М.: Машиностроение. 1997. С. 349–351

18. Carson O. A., Austin D. T. Can. Mining J., 73, 1952, 70–75.

19. Vesey I. M., Bray H. J., J. Inst. Met. 1964. Vol. 92, N 11, 383–384.

20. Хансен М., Андерко К.. Структуры двойных сплавов, v. 2, Москва, 1962, 1487 p.

21. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник/Под ред. Н. П. Лякишева / Том 2. М.: Машиностроение. 1997. С. 470–473.

22. Zr-D материаловед.

23. Zr-D*IHISM.

24. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н. П. Лякишева / Том 2. М.: Машиностроение. 1997. С. 470–473.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg-Ni-Ce

М. А. Бурлакова, В. Г. Баранов, И. И. Чернов, Б. А. Тарасов, Д. П. Шорников, В. И. Скрытный

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва
mephistka@mail.ru

Работа была посвящена исследованию влияния механического помола на кинетику поглощения водорода и показатели водородоемкости сплава системы Mg-Ni-Ce. Для проверки влияния среды и ее чистоты во время механохимической активации размольные стаканы заполняли газами Ar, H_2, Ar + H_2. На основе исследований кинетики гидрирования–дегидрирования образцов, полученных при разных режимах помола, установлено, что сплав $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$ после помола в атмосфере аргона обладает максимальной водородоемкостью при средней кинетике гидрирования– дегидрирования по сравнению с образцами после размола в атмосферах H_2 и смеси Ar с H_2.

Введение

К настоящему времени освоена широкомасштабная промышленная реализация физических методов хранения водорода: газобаллонного и криогенного. Использование сжатого или сжижженого газа имеет существенные недостатки, особенно при применении в транспортных системах: хранение, транспортировка и распределение как жидкого, так и сжатого водорода через трубопроводы связаны с существенными техническими трудностями и небезопасны [1]. В связи с этим хранение водорода в обратимых металлогидридах считается наиболее перспективным направлением развития аккумуляторов водорода применительно к транспортным средствам [2].

Обратимая реакция образования металлогидрида может быть осуществлена прямым взаимодействием гидридообразующего металла (интерметаллида) с газообразным водородом или электрохимически [3]:

$$\text{M (тв.)} + H_2\text{ (г.)} \Leftrightarrow MH_x\text{ (тв.)} + Q,$$
$$\text{M (тв.)} + H_2O\text{ (ж.)} + e^- \Leftrightarrow MH_x\text{ (тв.)} + OH^-\text{ (ж.)}.$$

В большинстве приложений металлогидридов, включая хранение и транспортировку водорода, реализуется первый – газофазный – процесс. Второй процесс используется в электрохимических приложениях, главным образом – химических источниках тока с металлогидридными электродами.

Многих недостатков газобаллонного либо криогенного хранения водорода лишены твердотельные сплавы-накопители водорода (СНВ), например,

в виде водородоемких гидридов, предназначенные для более легкого и безопасного решения проблем хранения, транспортировки и использования водорода. Кроме того, для зарядки СНВ требуются более низкие давления водорода, чем для зарядки газового баллона. Однако и СНВ имеют ряд недостатков, наиболее существенные из которых состоят в следующем [4, 5].

1. Высокая плотность СНВ, а масса водорода в гидридах на их основе составляет лишь небольшую долю общей массы.

2. Наноразмерный порошок СНВ имеет малую теплопроводность по сравнению с компактными сплавами (в 10 – 100 раз меньше).

3. Есть опасность самовозгорания тонкого порошка на воздухе.

4. Активные центры взаимодействия на поверхности СНВ могут загрязняться примесями в молекулярном водороде при зарядке.

5. Большое увеличение объема (до 10 – 20 %) при гидрировании СНВ может вызвать высокие напряжения в стенках контейнера.

6. Достаточно высокая стоимость ряда СНВ.

То есть, для перехода к водородной энергетике на основе СНВ необходимо решить серьезные научные, технологические и технические задачи. Среди ряда проблем (получение достаточно дешевого водорода в массовом количестве, хранение и доставку водорода, эффективное его использование) можно выделить создание эффективных материалов – твердотельных аккумуляторов водорода, их всестороннее изучение для оптимизации эксплуатационных параметров.

Сплавы-накопители водорода должны обладать [6, 7]:

- высокой водородной емкостью ($C_{H_2} \geq 5$ мас. %);
- быстрой кинетикой гидрирования – дегидрирования;
- небольшой энергией активации;
- низкой себестоимостью;
- минимальным снижением характеристик при циклировании гидрирования – дегидрирования.

Магний является многообещающим аккумулятором водорода для хранения водорода на борту автомобиля. Он обладает высокой водородоемкостью (7,6 мас. %) и объемной плотностью в два раза выше, чем у жидкого водорода [7]. Металлический магний – достаточно распространенный и недорогой металл. Кроме того, гидриды на основе Mg имеют высокие функциональные качества, такие как сопротивление высокой температуре, поглощение вибрации, обратимость и высокое количество циклов. К недостаткам магния следует отнести: высокую температуру выделения и поглощения водорода; склонность к спеканию; высокую чувствительность к примесям кислорода и влаги, а также неудовлетворительную кинетику абсорбции и десорбции водорода.

Указанные недостатки могут быть частично устранены введением катализаторов, получением сплава с переходными металлами или их оксидами, механохимической активацией [8].

В работах [9 – 11] было показано, что сплавы Mg–Ni–*Mm* (*Mm* – мишметалл, состоящий из смеси редкоземельных элементов: Ce – 50, La – 25, Nd – 16, Pr – 5, других РЗЭ – 4 мас. %) являются перспективными для накопления, хра-

нения и использования водорода, причем водородоемкость некоторых из них достигает до 6 мас. %. Дальнейшие исследования в направлении увеличения емкости по водороду и улучшения кинетики абсорбции–десорбции водорода показали целесообразность и перспективность поиска более эффективного накопителя водорода в системе Mg–Ni–Ce.

Методика эксперимента

Для изготовления образцов сплава на основе магния с легирующими добавками использовалась лабораторная электрическая печь. Приготовление сплавов производилось в графитовых тиглях, литье образцов – в стальную изложницу.

При литье сплава были использованы следующие шихтовые материалы:

– магний первичный МГ-95 (чистота 99,95 %);

– церий металлический, кусковой (чистота 99,79 %);

– никель металлический в виде листов (чистота 99,99 %).

Состав полученного сплава соответствует формуле $Mg_{0,63}Ni_{0,22}Ce_{0,15}$. После предварительных исследований, результаты которых частично опубликованы в работах [9–11], для достижения максимальных показателей водородоемкости и улучшенной кинетики абсорбции и десорбции водорода был получен сплав с содержанием магния до 90 мас. % (97 ат. %) с помощью шарового помола. Для этого в качестве исходных материалов использовались магний марки МГ-95 и полученный литьем сплав $Mg_{0,63}Ni_{0,22}Ce_{0,15}$ (85 мас. % Mg + 15 мас. % сплава $Mg_{0,63}Ni_{0,22}Ce_{0,15}$). Помол образцов производился в размольных стаканах из закаленной хромистой стали (объем 80 мл) при использовании 20 шаров из хромоникелевой стали диаметром 10 мм. Механическая обработка осуществлялась в планетарной мельнице «Пульверизетте-5» при использовании различных газовых сред (аргон, водород, смесь аргона и водорода) в течение 3 ч при скорости помола 400 об/мин. Условная формула полученного порошка ($Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$).

Гидрирование–дегидрирование (Г–Д) полученных образцов на основе магния проводили на специализированной установке. Для исследования процессов Г–Д водорода сплавами и снятия диаграмм «давление–состав–температура» (*P–C–T* диаграмма) на кафедре «Физические проблемы материаловедения» в отраслевой научно–исследовательской лаборатории № 709 НИЯУ МИФИ разработаны соответственно методика насыщения образцов водородом и установка гидрирования–дегидрирования [9–12]. Исследования проводили в интервале давлений водорода от 0,1 до 1,5 МПа в температурном интервале от 300 до 430 °С. Масса образцов не превышала 500 мг.

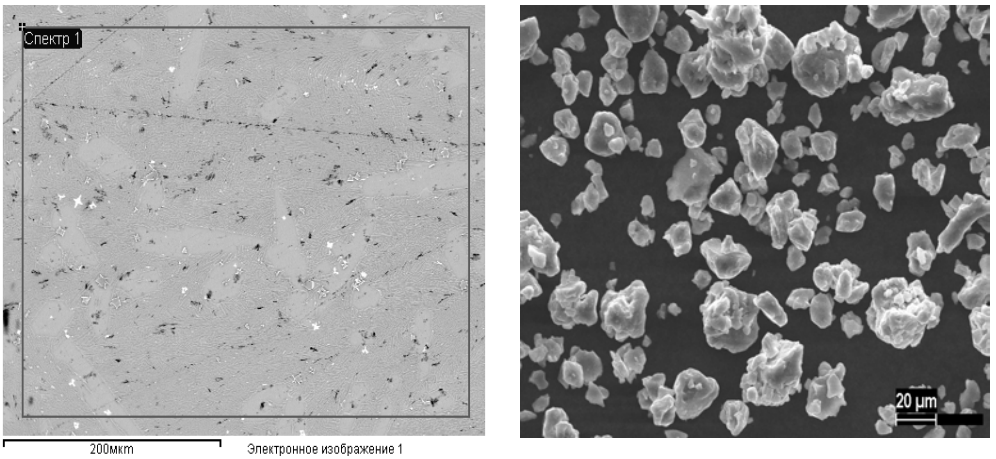
Подготовка и хранение синтезируемых порошков осуществлялось в перчаточном аргоновом боксе, однако загрузка в установку для Г–Д, рентгеновский фазовый анализ (РФА), транспортировку для исследования микроструктуры с помощью сканирующего электронного микроскопа *EVO*-50 (*Carl Zeiss*) осуществлялись на воздухе, что, возможно привело к формированию тонкого оксидного слоя MgO на поверхности порошка.

Для определения фазового состава образцов использован метод дифракции рентгеновского излучения. Съемка дифракционных спектров проводилась на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-3.0, предназначенном для порошковых (поликристаллических) материалов. Использовано характеристическое излучение меди. Для устранения K_β линий и увеличения отношения сигнал/фон после образца был установлен монохроматор из пиролитического графита.

Для проведения термодесорбционных исследований поведения водорода в образцах использовалась установка *STA* 409 *CD* фирмы «*Netzsch*».

Результаты и обсуждение

Морфология и гранулометрический состав исходного ($Mg_{0,63}Ni_{0,22}Ce_{0,15}$) и синтезированного порошков ($Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$) были изучены с помощью растрового электронного микроскопа (рис. 1). Структурно сплав состоит из эвтектики состава $Mg_{0,80}Ni_{0,13}Ce_{0,07}$ и выделений второй фазы $Mg_{0,88}Ni_{0,03}Ce_{0,09}$ (рис. 1,а). Анализ показал, что размер частиц порошка после помола в течение 3 ч варьируется от 2 до 50 мкм (рис. 1,б).



а б

Рис. 1. Микроструктура сплава: а – исходный сплав $Mg_{0,63}Ni_{0,22}Ce_{0,15}$; б – сплав $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$ после обработки в течение 3 ч в планетарной мельнице

Также был выполнен рентгенофазовый анализ сплава $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$ до помола в различных средах и после помола с последующим гидрированием. Полученные данные представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2,а,в, после помола в атмосфере аргона и смеси аргона и водорода образуются только фазы Mg и Mg_2Ni. Формирование гидридной фазы MgH_2 (рис. 2,б) является доказательством того, что процесс гидрогенолиза имеет место во время механоактивации образца в среде водорода. Кроме

того, в спектрах (рис. 2, г – е) появились оксидные фазы MgO и NiO вследствие окисления поверхности при загрузке образцов в автоклавы установки Г–Д.

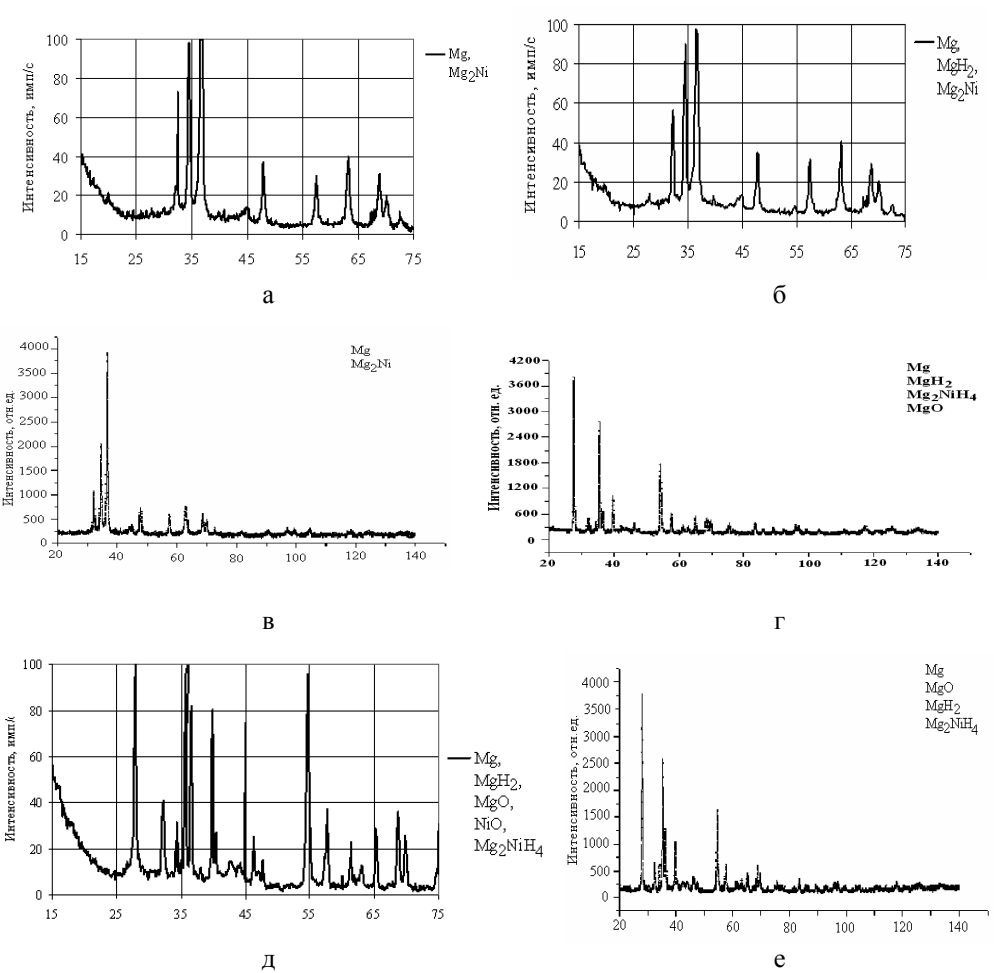


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ образца $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$ после помола в течение 3 ч: а – в атмосфере аргона; б – в атмосфере водорода; в – в смеси аргона и водорода; г – в атмосфере аргона и последующего гидрирования–дегидрирования; д – в атмосфере водорода с последующим гидрированием–дегидрированием; е – в смеси аргона и водорода с последующим гидрированием–дегидрированием

Результаты гидрирования–дегидрирования сплава $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$ после помола в течение 3 ч в среде Ar, H_2 и смеси Ar + H_2 представлены на рис. 3–5. Из рис. 3–5 следует, что максимальное значение водородоемкости образцов после помола в среде аргона, водорода, смеси аргона и водорода составляет приблизительно 5,5; 5,0; 4,9 % (по массе) соответственно.

Немного лучшей кинетикой гидрирования– дегидрирования (времена выхода на насыщение и полной отдачи водорода составляют около 25 и 20 мин соответственно) обладает образец, молотый в атмосфере), что, возможно, свя-

зано с тем, что диффузия водорода в порошок происходит легче из-за того, что предварительный процесс гидрогенолиза уже был проведен при помоле, что следует из данных РФА.

Отличие кинетики гидрирования–дегидрирования и показателей водородоемкости первого цикла от остальных можно объяснить тем, что в первом цикле происходит активация образца. Указанный процесс достигается в ходе измельчения порошка и обусловлен созданием микронапряжений в кристаллической решетке (для магния, например, параметры решетки a = 0,32029 нм, c = 0,52000 нм, а для гидрида магния a = 0,4515 нм, c = 0,3019 нм). При последующих циклах абсорбция происходит в уже подготовленном материале, и максимальное значение водородоемкости достигается при полном насыщении материала водородом [5–7].

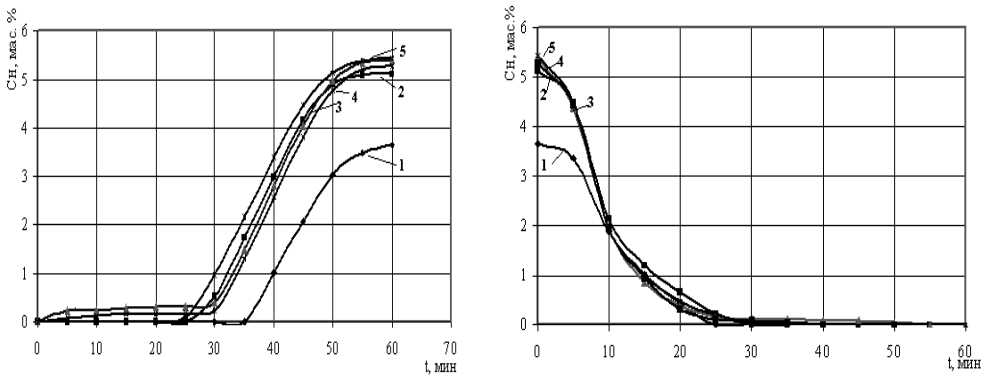


Рис. 3. Кинетика гидрирования и дегидрирования сплава $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$ после помола в атмосфере Ar в течение 3 ч: а – T = 310 °С, P = 1 МПа; б – T = 380 °С, P = 1 МПа (у кривых показано число циклов Г–Д)

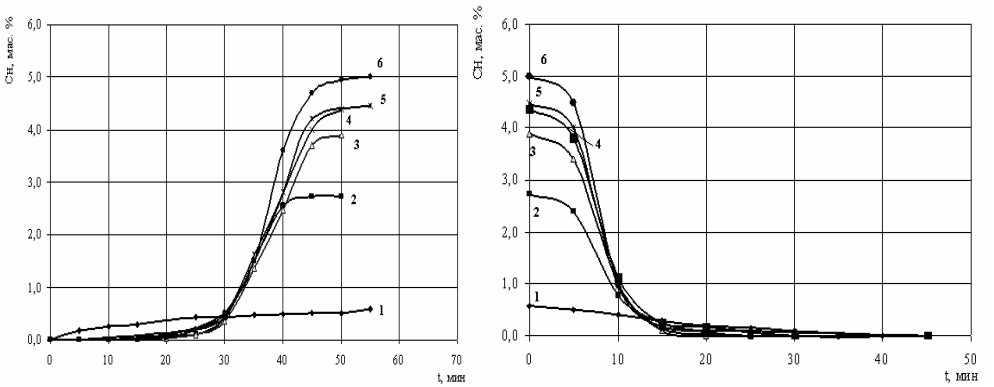
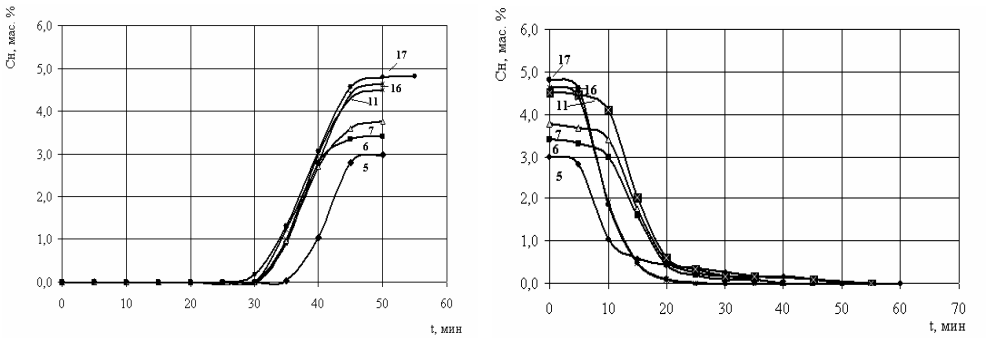


Рис. 4. Кинетика гидрирования и дегидрирования образца $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$ после помола в атмосфере H_2 в течение 3 ч: а – T = 330 °С, P = 1 МПа; б – T = 390 °С, P = 1 МПа



а б

Рис. 5. Кинетика гидрирования и дегидрирования образца $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$ после помола в атмосфере смеси Ar + H_2 в течение 3 ч: а – T = 340 °С, P = 1 МПа; б – T = 370 °С, P = 1 МПа

Как видно из рис. 5, образец после помола в течение 3 ч в смеси аргона и водорода обладает плохой кинетикой гидрирования-дегидрирования и наименьшим показателем водородоемкости, а максимальную водородоемкость имеет образец, молотый в аргоне. Как известно из литературы, снижение в показателях водородоемкости и кинетики гидрирования–дегидрирования образцов $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$, молотых в атмосфере водорода (объемная доля водорода > 99,99 %) и смеси аргона и водорода (объемная доля аргона > 91,2 %, водорода < 8,7 %), может быть связано с отрицательным влиянием примесей, находящихся в водороде (объемная доля кислорода с азотом < 0,01 %, водяных паров < 0,02 %) и смеси аргон–водород (объемная доля кислорода < 0,01 %). В случае механического помола в атмосферах водорода и смеси аргона с водородом фиксированное значение кислорода, находящегося в газовой среде, приводит к образованию оксидов на поверхности материалов, которые снижают водородоемкость и ухудшают в некоторых случаях кинетику гидрирования–дегидрирования.

Данные по водородоемкости и кинетике гидрирования–дегидрирования находятся в хорошем согласии с результатами термогравиметрии образцов на установке *STA* 409 *CD*, представленных на рис. 6 и 7 (для того, чтобы не загромождать рисунок, графики потери массы образца разделены на температурную и временную зависимости).

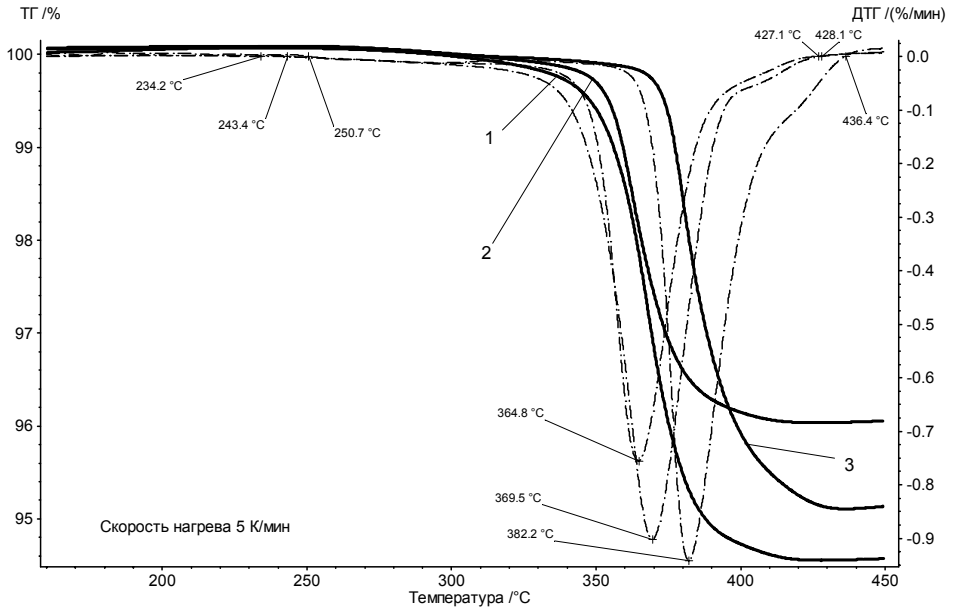


Рис. 6. Термогравиметрия образца $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$ молотого в течение 3 ч в атмосфере: 1 – аргона; 2 – смеси аргона и водорода; 3 – водорода

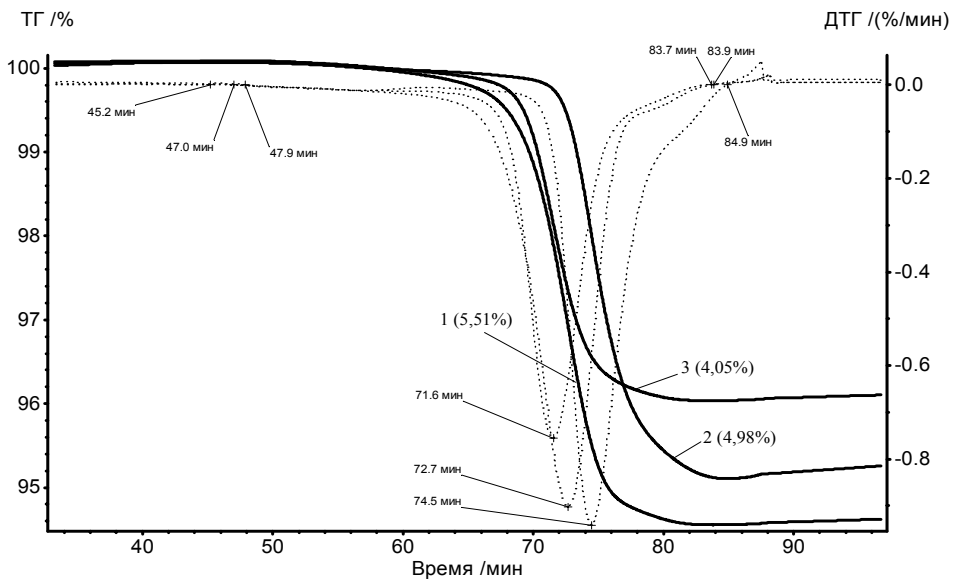


Рис. 7. Зависимость от времени потери массы образца $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$, молотого в течение 3 ч в атмосфере: 1 – аргона; 2 – водорода; 3 – смеси аргона и водорода

Выводы

Образцы композита $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$, синтезированные с помощью высокоэнергетического помола в различных газовых средах, показали, что помол в атмосферах аргона и водорода дает более высокую водородоемкость и улучшенную кинетику гидрирования–дегидрирования. Образцы, молотые в смеси аргона и водорода оказались более устойчивыми к диффузионному насыщению водородом и, как следствие, показали более медленную кинетику гидрирования–дегидрирования, меньшую водородоемкость и большее количество циклов, необходимых для активации образца.

Можно сделать предварительный вывод, что превышение определенного содержания кислорода (> 0,0002 %) в атмосфере водорода и смеси аргона и водорода при механическом помоле оказывает негативное влияние на материал, которое приводит к уменьшению водородоемкости и снижению кинетических характеристик сорбции/десорбции.

Список литературы

1. Гамбург Д. Ю., Семенов В. П., Дубовкин Н. Ф., Смирнова Л. Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справочник / Под ред. Д. Ю. Гамбурга и Н. Ф. Дубовкина. М.: Химия. 1989, 672 с.

2. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. Int. J. of Hydrogen Energy. 2007, № 9, p. 1121.

3. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. J. Alloys and Compounds. 1999, p. 877.

4. Колачев Б. А., Шалин Р. Е., Ильин А. А. Сплавы-накопители водорода. Справочник. М.: Металлургия. 1995, 384 с.

5. Чуприн К. Водородная бездна будущего. Страна Росатом. 2011, № 39, с. 9.

6. Клямкин С. Н., Лукашев Р. В., Тарасов Б. П. и др. Водородосорбирующие композиты на основе магния. Материаловедение. 2005, № 9, с. 53.

7. Тарасов Б. П., Бурнашева В. В., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А. Методы хранения водорода и возможности использования металлогидридов. Междунар. научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2005, № 12 (32), с. 14.

8. Mulas G., Schiffini L., Tanda G.. Hydriding kinetics and process parameters in reactive milling. Journal of Alloys and Compounds. 2005, p. 343.

9. Бурлакова М. А., Баранов В. Г., Чернов И. И. и др. Обратимое хранение водорода аморфными и кристаллическими сплавами. Перспективные материалы. 2011, № 1, с. 23.

10. Баранов В. Г., Бурлакова М. А., Чернов И. И. и др. Обратимое хранение водорода сплавами Mg–Ni–*Mm*. Физика и химия обработки материалов. 2011, № 6, с. 71.

11. Бурлакова М. А., Баранов В. Г., Чернов И. И. и др. Влияние газовой среды на кинетику накопления водорода сплавами Mg-Ni-Ce. Ядерная физика и инжиниринг. 2011, том 2, № 6, с. 516.

ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ПОРОШКОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ГИДРИРОВАНИЯ И ДЕГИДРИРОВАНИЯ

М. В. Царев, Е. В. Забавин, В. В. Мокрушин, П. Г. Бережко

ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской области
tsarev@dep19.vniief.ru

В работе исследовано влияние цикла гидрирования и дегидрирования порошковых металлов на средний размер частиц и их распределение по размерам. Исследовались металлические порошки скандия марки СкМ-1-7, палладия марки ППд-1, и электролитического циркония. Исходные порошки подвергались термической активации с целью перевода металлов в активное состояние, после чего проводилось их насыщение водородом в количествах, соответствующих их поглотительной способности, а также последующее термическое разложение. Фракционный состав порошков в исходном состоянии, а также после однократного цикла гидрирования и дегидрирования определялся микроскопическим методом на анализаторе «Микан».

По результатам работы показано, что после гидрирования и последующего дегидрирования всех исследованных в работе металлических порошков средний размер их частиц отличается от исходного, при этом форма кривой распределения частиц по размерам также изменяется. Характер наблюдаемых отличий определяется природой металла и средним размером частиц исходного порошка.

Известно, что при взаимодействии водорода с образцами переходных металлов происходит образование гидридных фаз, сопровождающееся увеличением объема, возможным разрушением и измельчением образцов, с образованием порошкообразных гидридов металлов (см., например, [1]). Аналогичные явления отмечены и при гидрировании интерметаллических соединений (типа $CaNi_5$ и др.), когда из-за того же различия удельных объемов интерметаллида и его гидрида процессы гидрирования-дегидрирования приводят к накоплению внутренних напряжений, растрескиванию и измельчению исходных образцов интерметаллидов [1, 2].

Средний размер частиц, образующихся в результате проведения циклов гидрирования-дегидрирования, зависит от числа этих циклов и имеет тенденцию после проведения определенного числа циклов оставаться примерно на некотором неизменном уровне [1, 2]. Например, по данным [1] для $LaNi_5$ зависимость среднего радиуса частиц от числа циклов гидрирования-дегидрирования выходит «на плато» после приблизительно 10 циклов, а, по другим данным [2] – после приблизительно ~ 80 циклов. Стабилизация среднего размера частиц от цикла к циклу сопровождается также увеличением реакционной способности порошка по отношению к водороду [3]. В случае порошка палла-

дия для получения полностью активированного и реакционноспособного состояния может потребоваться до 10 циклов гидрирования-дегидрирования [4]. Однако, например, для ванадия для стабилизации размера частиц порошка требуется от ~100 до ~120 циклов гидрирования-дегидрирования [2].

Представляют интерес также и данные по изменению среднего размера частиц порошков металлов после однократного гидрирования и дегидрирования. Например, в работе [5] с использованием ситового анализа исследовалось изменение гранулометрического состава частиц при проведении одного цикла гидрирования и дегидрирования при использовании в качестве исходных материалов частиц губчатого титана и порошка электролитического циркония [5]. В этой работе, в частности, показано, что при гидрировании и дегидрировании порошка электролитического циркония средний массовый размер его частиц может как уменьшаться, так и увеличиваться в зависимости от условий проведения указанных процессов [5].

В представляемом докладе приведены предварительные результаты продолжающихся в настоящее время исследований по изучению влияния процессов гидрирования и дегидрирования порошковых металлов различной природы с разными размерами частиц в исходном состоянии на их фракционный состав. К настоящему времени изучено изменение размеров частиц металлических порошков палладия ППд-1 и электролитического циркония после их гидрирования, а также гидрида скандия, полученного из металлического скандия СкМ-1-7, после его дегидрирования. Такой выбор объектов исследования обусловлен использованием вышеназванных материалов для решения конкретных прикладных задач.

Эксперименты по сорбции и десорбции водорода данными материалами проводилось на установке типа Сивертса [6]. В нашем случае это была стеклянная вакуумная установка с мерными емкостями, соединенными с реакционной кварцевой ампулой и ртутным манометром стеклянными трубопроводами. Для перевода металлов в активное состояние по отношению к водороду исходные металлические порошки предварительно активировали путем вакуумного отжига [7]. Отжиг проводился при остаточном давлении в системе не более $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. при температуре 150 °С в течение одного часа в случае порошка палладия, и при 450 °С в течение трех часов в случае порошка циркония. Согласно микроскопическому анализу никаких изменений во фракционном составе данных порошков после их вакуумного отжига не происходило, то есть спекание частиц в данных условиях отсутствовало. Нагрев кварцевых ампул с материалами осуществляли с помощью шахтных печей сопротивления. После окончания активации порошки охлаждались до комнатной температуры в режиме естественного охлаждения.

Насыщение порошков проводили высокочистым водородом, начальное давление которого над образцами составляло величину от ~0,2 до ~0,8 атм. Газ подавали на активированные порошки после их остывания до комнатной температуры в режиме естественного охлаждения. Реакцию гидрирования проводили до прекращения изменения давления в системе с использованием (в случае циркония) и без использования (в случае палладия) дополнительного внешнего нагрева ампулы с образцом. После гидрирования металла ампулу

извлекали из установки и отбирали пробу порошка для проведения анализа его дисперсности. Термическое разложение гидрида скандия проводили в этой же установке путем нагрева порошка до прекращения изменения давления в системе.

Дифференциальные и интегральные кривые числового распределения частиц порошков по размерам для каждого исследованного материала (металла и его гидрида) определялись микроскопическим методом. Для получения достоверных и воспроизводимых данных о фракционном составе порошков микроскопический анализ каждого материала проводился не менее двух раз с подсчетом не менее 2000 частиц за одно измерение, с последующим усреднением полученных результатов с помощью специального программного обеспечения. Полученные данные представлены на рис. 1 – 3.

Из интегральных кривых, приведенных на рис.1, видно, что после гидрирования порошка палладия марки ППд-1 размер его частиц в общей массе несколько увеличивается, что соответствует смещению кривых на рисунке в область больших размеров. Соответствующим образом заметно увеличивается и средний размер частиц порошка, определенный по 50-% уровню интегральных кривых (см. табл.). Сравнение максимумов дифференциальных кривых показывает гораздо большее их смещение в сторону больших размеров частиц, что отражает произошедшие изменения в форме кривой распределения. При этом из дифференциальных кривых также видно, что на фоне общего увеличения размеров основной массы частиц содержание мелкой фракции (< 10 мкм), напротив, несколько увеличивается. Наблюдаемые эффекты могут объясняться «распуханием» основной массы частиц палладия после их насыщения водородом, а также раскалыванием мелких частиц вследствие внутренних напряжений, образующихся в порошке после его насыщения водородом.

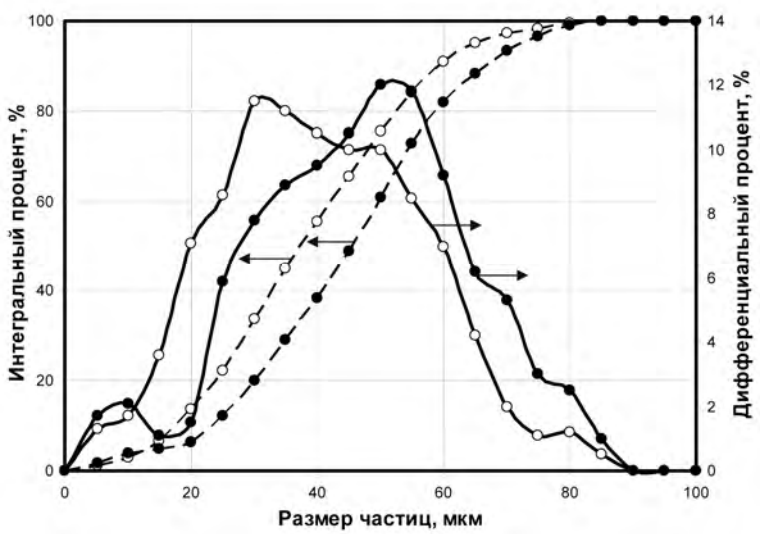


Рис. 1. Числовое распределение по размерам частиц порошка палладия ППд-1 до и после гидрирования: ○ – исходный порошок палладия; ● – порошок гидрида палладия

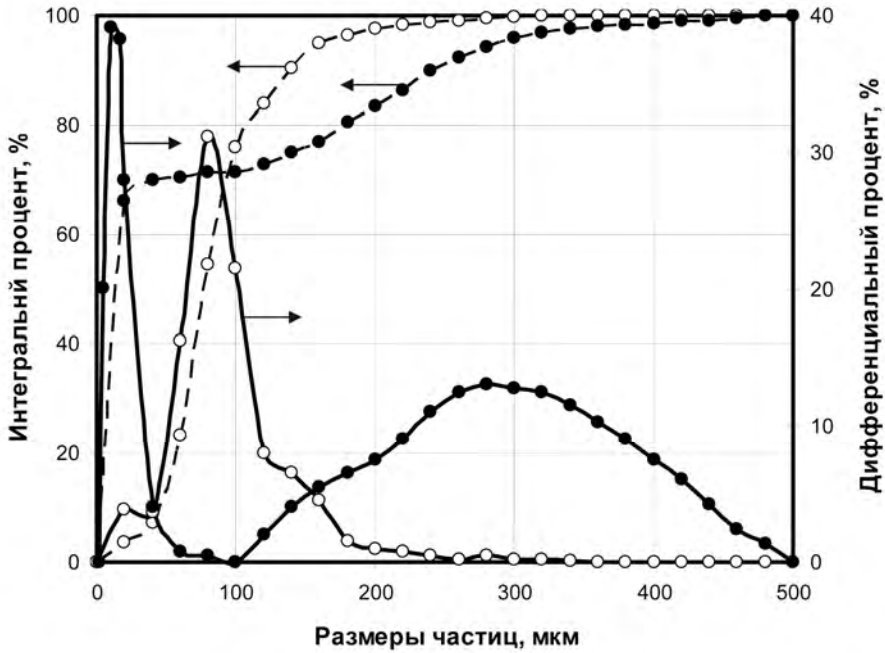


Рис. 2. Числовое распределение по размерам частиц порошка электролитического циркония до и после гидрирования: ○ – исходный порошок циркония; ● – порошок гидрида циркония

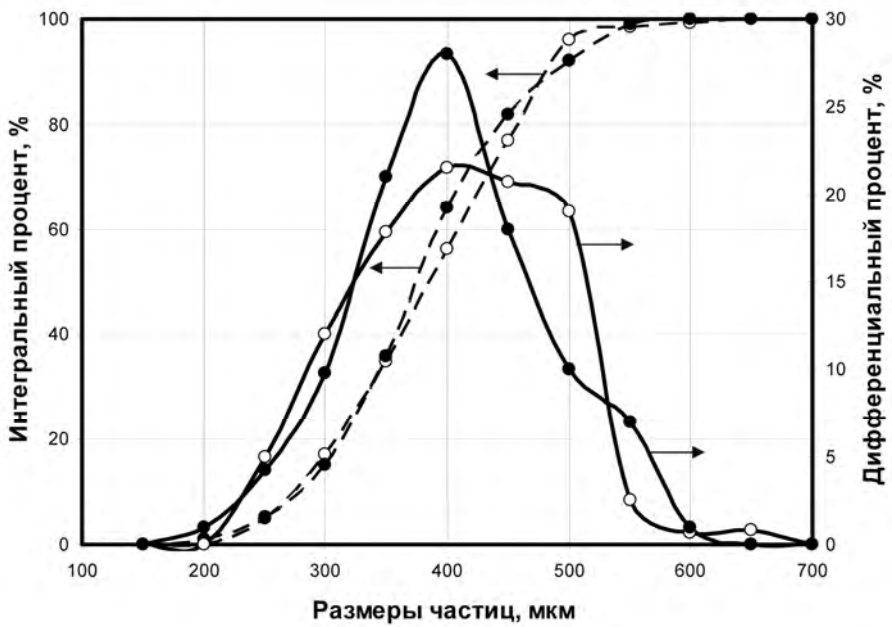


Рис. 3. Числовое распределение по размерам частиц порошка гидрида скандия до и после его дегидрирования: ○ – исходный порошок; ● – порошок после дегидрирования

Линейные размеры частиц исследованных порошков

Металл	Палладий		Цирконий		Скандий	
	Исходный порошок	После гидрирования	Исходный порошок	После гидрирования	Гидрид	После разложения
Средний размер частиц, мкм	37	45	75	18	378	362
Размер частиц, соответствующий максимуму на дифференциальной кривой, мкм	29	50	78	20 (1) 290 (2)	400	400

Совершенно иная картина наблюдается в случае гидрирования порошка электролитического циркония. Из рис. 2 видно, что и интегральная, и дифференциальная кривые числового распределения частиц порошка циркония по размерам отражают сильные отличия, произошедшие с фракционным составом данного материала после гидрирования. Полученные данные свидетельствуют, что распределение частиц по размерам после гидрирования становится бимодальным, что, вероятно, отражает конкурирование процессов «распухания» частиц порошка и, возможно, их частичного спекания, с процессами «раскалывания» частиц на более мелкие за счет внутренних напряжений, образующихся в материале при внедрении в его структуру водорода. При этом основная масса частиц исходного порошка имела линейные размеры в диапазоне от ~50 до ~120 мкм, а после гидрирования основной фракцией порошка стала фракция < 40 мкм. Такие, на первый взгляд, резкие различия в полученных нами результатах с результатами работы [5] на самом деле объясняются использованием двух различных методов определения фракционного состава исследуемых порошков. В работе [5] таким методом являлся ситовой анализ, дающий в итоге массовое распределение частиц по размерам, а в нашем же случае таким методом являлся метод микроскопического анализа, дающий числовое распределение частиц по их линейным размерам. Вследствие того, что ситовой анализ, проведенный в работе [5] (наименьший размер ячеек использованных сит составлял 200 мкм), не чувствителен к изменениям, происходящим с мелкой фракцией порошкового материала, его использование не позволило авторам этой работы сделать вывод о значительных изменениях в размерах частиц мелких фракций порошка циркония после его гидрирования и дегидрирования. В то же время числовое распределение частиц по размерам, получаемое методом микроскопического анализа, является очень чувствительным именно к изменению числа частиц порошка (в том числе и мелких), что в данном случае позволило зафиксировать появление двух максимумов на кривой распределения частиц по размерам.

Интерес представляет также сравнение фракционного состава порошковых гидридов металлов до и после их термического разложения. В данной работе такое сравнение было проведено на примере порошка гидрида скандия. Как следует из интегральных кривых на рис. 3 и данных таблицы, термическое разложение данного материала приводит к незначительному уменьше-

нию среднего линейного размера частиц порошка (на ~ 4 %). В то же время форма дифференциальных кривых изменяется более существенно, и свидетельствует о заметном увеличении содержания фракции 350–450 мкм по сравнению с исходным порошком при сохранении положении максимума на дифференциальной кривой (см. табл.).

Таким образом, в представляемой работе показано, что в зависимости от природы порошка и размера его частиц в исходном состоянии, фракционный состав порошковых металлов и их гидридов после гидрирования или дегидрирования может изменяться как в меньшей, так и в большей степени, причем характер этих изменений может быть различным. В случае насыщения водородом исходного металлического порошка на характер этих изменений могут влиять режимы активации исходного металла, условия его гидрирования, определяющие скорость тепловыделения в единице объема материала, геометрия аппарата для активации и насыщения и так далее. В случае термического разложения порошковых гидридов такими факторами могут являться температура и условия термического разложения, скорость нагрева материала до температуры разложения, число ранее проведенных циклов гидрирования-дегидрирования материала и так далее. При этом очевидно, вследствие большого количества такого рода факторов для получения максимально достоверных и воспроизводимых экспериментальных данных, касающихся данного вопроса, необходимо проведение целенаправленных всесторонних исследований в данном направлении.

Авторы благодарят Н. В. Анфилова, А. А. Кузнецова, А. С. Буланникова, А. В. Сисяева и П. Е. Половинкина за помощь в организации и проведении работ, а также К. В. Коршунова за помощь при подготовке материалов для доклада.

Список литературы

1. Андриевский Р. А. Материаловедение гидридов. М.: Металлургия. 1986.

2. Вербецкий В. Н. Синтез и свойства многокомпонентных гидридов металлов: Автореф. дисс. на соискание ученой степени докт. хим. наук. М.: 1988.

3. Wiswall R. Hydrogen storage in metals. Hydrogen and Metals II. Application-oriented properties. Springer Verlag: Berlin – Heiderlberg – N.Y., 1978 // Topics in Applied Physics. 1979. Vol. 29. P. 213.

4. Gan Li, Guangda Lu, Guoqiang Jiang. The displacement of hydrogen-deuterium at high flow rate in palladium particle bed // Fusion Science and Technology. 2002. Vol. 41, N 3. Part 2. P. 1112–1115.

5. Бережко П. Г., Тарасова А. И., Кузнецов А. А., Анфилов Н. В., Кремзуков И. К., Лещинская А. Г. Гидрирование титана и циркония и термическое разложение их гидридов // Альтернативная энергетика и экология. 2006, №11, С. 46–55.

6. Stout V. L., Gibbons M. D. Gettering gas by titanium // Journal of Applied Physics. 1955. Vol. 26, N 12. P. 1488.

7. Артемова Л. Н., Власова М. П., Голубев А. В., Крекнин Д. А., Селезенев А. А. Влияние температуры отжига на кинетику взаимодействия титана с водородом // Известия Академии наук СССР. Металлы. 1989. № 5. С. 200–201.

ВЫБОР РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА

В. В. Мокрушин, М. В. Царев, А. С. Буланников, П. Е. Половинкин, П. Г. Бережко

ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской области
tsarev@dep19.vniief.ru

В докладе представлены литературные, расчетные и экспериментальные данные, полученные при выборе и отработке оптимальных режимов вакуумного отжига и последующего гидрирования порошка электролитического циркония с целью получения из него порошков гидрида циркония с атомным отношением [H]/[Zr] ~ 1,90. С помощью резистометрических измерений и анализа литературных данных по значениям коэффициентов диффузии кислорода в цирконии был выбран и обоснован оптимальный режим вакуумного отжига исходного металлического порошка, который необходим для перевода металла в активное состояние по отношению к изотопам водорода. В ходе экспериментальной проверки была подтверждена эффективность выбранного режима, а также показана целесообразность использования титанового геттера для поглощения остаточного кислорода из объема используемой установки. В результате экспериментальной отработки последующего насыщения активированного циркония водородом предложена схема проведения данного процесса, обеспечивающая получение гидрида с требуемым атомным отношением.

Гидриды переходных металлов традиционно вызывают большой интерес исследователей как класс веществ, обладающих во многом уникальными характеристиками, определяющими их широкое применение в водородной энергетике [1, 2]. Интерес к практическому использованию гидридов переходных металлов постоянно растет [3], что, в свою очередь, обуславливает необходимость всестороннего изучения данных материалов, в том числе с целью установления взаимосвязи между их физико-химическими свойствами и условиями получения.

Хорошо известно, что для получения гидрида металла по прямой реакции с водородом металл необходимо предварительно перевести в активное состояние по отношению к изотопам водорода, например, путем термической обработки в вакууме [4, 5]. Целью данной работы являлось теоретическое исследование процесса предварительного вакуумного отжига порошка металлического циркония с целью дальнейшего получения его гидрида, и последующая экспериментальная проверка теоретически обоснованных режимов проведения указанных процессов.

Известно, что наличие оптимального режима активации поверхности металла при его вакуумном отжиге связано с конкурированием процессов

очистки поверхности (за счет десорбции, а также растворения в объеме металла поверхностных примесей), с процессами отравления поверхности (за счет окисления и адсорбции агрессивных компонентов газовой среды, неизбежно присутствующими в системе при динамическом вакуумировании) [4, 5]. В более «мягких» режимах очистка поверхности металла еще недостаточна для обеспечения необходимой химической активности образца по отношению к изотопам водорода, а в более «жестких» режимах очистка не достигается из-за интенсификации процессов, приводящих к пассивации его поверхности.

В случае гидридов переходных металлов задача установления оптимальных условий их получения из металлических порошков заключается в поиске режима вакуумного отжига, который бы обеспечивал, с одной стороны, эффективную очистку поверхности частиц исходного порошка от оксидных слоев и адсорбированных примесей, а с другой стороны, исключал бы спекание частиц как во время активации, так и во время гидрирования. Последнее требование связано с тем, что процесс гидрирования металла является экзотермическим, и тепло, выделяющееся при гидрировании, приводит к дополнительному разогреву материала. В результате этого температура, при которой начинает происходить поглощение водорода металлом, суммируется с температурой разогрева от тепла химической реакции, что приводит к реализации в системе значительно более высоких температур, чем начальная температура гидрирования, и способствует спеканию частиц. Таким образом, оптимальный режим вакуумного отжига переходного металла должен приводить к гарантированному растворению оксидных пленок на поверхности его частиц и обеспечивать тем самым возможность начала процесса гидрирования при комнатной температуре без предварительного нагрева от внешнего источника тепла.

Теоретический подход к выбору оптимального режима активации переходного металла в данной работе заключался в использовании формулы (1), полученной одним из авторов настоящего доклада в работе [5]:

$$\Delta\delta_p = \frac{2(c_{\text{н}} - c_0)}{3c_s^0\sqrt{\pi}}\sqrt{D\tau}\,, \qquad (1)$$

где $\Delta\delta_p$ – изменение толщины оксидной пленки за счет растворения кислорода в металле; c_0 – начальная концентрация кислорода в металле; $c_{\text{н}}$ – концентрация кислорода на границе раздела оксид-металл; c_s^0 – начальная концентрация кислорода в оксиде; D – коэффициент диффузии кислорода в металле; τ – время.

Для использования данной формулы необходимо знать зависимость коэффициента диффузии кислорода в соответствующем металле от температуры, определяемую выражением (2), а также среднестатистическое значение толщины оксидной пленки δ на частицах порошкового металла:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \qquad (2)$$

где D_0 – предъэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Применительно к металлическому цирконию параметры зависимости (2) были заимствованы из монографии [6]. Согласно данным этой работы, значения энергии активации диффузии и коэффициент диффузии кислорода в цирконии, определенные по градиенту кислорода в случае диффузии по границам зерен в интервале температур от 400 до 700 °С, составляют соответственно и $E = 29{,}8$ ккал/моль и $D_0 = 9{,}15 \cdot 10^{-5}$ см^2/с.

Для определения среднестатистической толщины оксидной пленки на поверхности частиц металлического циркония в данной работе использовался способ определения толщины покрытия на частицах порошковых металлов методом резистометрии, описанный в изобретении [7]. Теоретической основой данного изобретения являются материалы, представленные в работах [5, 8–11]. Суть этого метода заключается в следующем. Представление беспористой структуры металла, покрытого оксидной пленкой, в виде матричной системы [11], состоящей из двух фаз – оксидной, в качестве матричной фазы, и металлической фазы в качестве включений, позволяет моделировать проводящую систему реальных металлических порошков при условии разрыва матричной фазы и образования контактных зон между включениями [8]. Такой подход позволяет оценивать степень окисленности металлических порошков по расчетному параметру δ, представляющему собой условную толщину оксидного покрытия на поверхности частиц металлических порошков [7].

Определение условной толщины оксидного покрытия по изобретению [7] включает в себя все методические подходы, связанные с определением резистометрических параметров порошков, описанные в работах [9, 10]. Дальнейшие расчеты проводятся также по схеме, описанной в [7]. При этом величина относительной площади проекции неэкранированной оксидом поверхности частиц в беспористой системе (относительного контактного сечения металлических включений) $\alpha_м$ определяется как отношение электропроводности окисленного металла к электропроводности чистого металла в беспористом состоянии. Далее определяют значение объемной концентрации металлической фазы $\upsilon_м$ в системе как среднеарифметическое значение, рассчитанное по формулам (3) и (4) из работы [8]:

$$\gamma_{бп} = 1 \Bigg/ \left(\frac{1 - \upsilon_м^{1/3}}{(\gamma_м - \gamma_0)\alpha_м + \gamma_0} + \frac{\upsilon_м^{1/3}}{(\gamma_м - \gamma_0)\upsilon_м^{2/3} + \gamma_0} \right), \tag{3}$$

$$\gamma_{бп} = \gamma_0 \left(1 - \upsilon_м^{2/3}\right) + \frac{\gamma_м \upsilon_м^{1/3} \left(\gamma_0 \upsilon_м^{2/3} + \alpha_м (\gamma_м - \gamma_0)\right)}{\gamma_м \upsilon_м^{1/3} + (\gamma_0 - \gamma_м)\upsilon_м^{2/3} + \alpha_м (\gamma_м - \gamma_0)}. \tag{4}$$

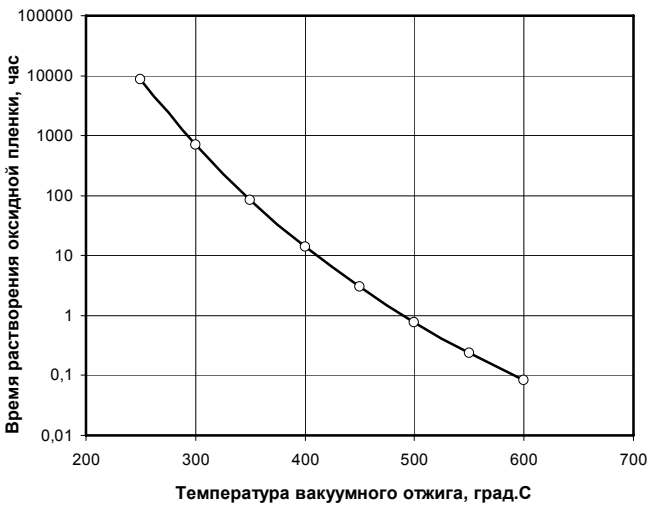
Толщину оксида δ определяют для кубической элементарной ячейки проводящей матричной системы [7, 8]:

$$\delta = \frac{1}{2} d \left(1 - \upsilon_м^{1/3}\right), \tag{5}$$

где d – средний диаметр частиц порошка.

В данной работе объектом исследований являлся порошок электролитического циркония, в исходном состоянии имеющий средний линейный размер частиц ~165 мкм. Согласно проведенному микроскопическому анализу частицы циркония имели преимущественно округлую форму, диапазон изменения коэффициента формы отдельных частиц, оцениваемый по методу [12], составлял 1,1 – 1,9. Среднестатистическая толщина оксидного покрытия на частицах, определенная путем обработки резистометрических измерений порошка циркония по описанному выше способу составляла величину ~ 44 нм.

Подстановка имеющихся данных в уравнения (1) и (2) позволила определить, за какое время вакуумного отжига оксидная пленка указанной толщины растворится в объеме частиц циркония при различных температурах. В результате этих расчетов были получены пары значений $T - \tau$, из которых можно выбрать приемлемый режим активации. В графическом виде эти данные приведены на рисунке.



Зависимость времени растворения оксидной пленки от температуры вакуумного отжига порошка циркония

Исходя из рисунка нами был выбран режим активации, который заключался в вакуумном отжиге металла при температуре 450 °С в течение 3 ч. Выбор именного этого режима был обусловлен наличием данных о заметных эффектах окисления металла в процессе вакуумного отжига при более высоких температурах [5], и необходимостью исключения заметного спекания частиц при приемлемой длительности процесса активации.

Экспериментальная проверка эффективности теоретически обоснованного режима активации циркония проводилась путем гидрирования электролитического порошка по методу Сивертса, описанному, например, в работе [2]. Порошок металла засыпался в герметичный аппарат из нержавеющей стали, который помещался на вакуумную установку. Остаточное давление в системе после ее вакуумирования не превышало $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. С целью предот-

вращения возможного окисления порошка образующегося гидрида кислородом воздуха все операции по разборке аппарата проводились в среде осушенного аргона. Атомное отношение [H]/[Zr] в образующемся гидриде определялось волюмометрически по объему водорода, поглощенному навеской металлического циркония известной массы.

В процессе экспериментальной проверки выбранных условий проведения вакуумного отжига и последующего гидрирования электролитического циркония были получены три опытные партии гидрида, отличающиеся режимами активации исходного металла. Две партии гидрида были получены при использовании теоретически обоснованного режима вакуумного отжига металла, а одна партия для сравнения была проактивирована в более «мягком» режиме. Условия проведения экспериментов, а также полученные в них результаты сведены в таблицу.

Результаты экспериментальной проверки теоретически выбранных условий получения порошков гидрида циркония

Опытная партия	№1	№2	№3
Условия вакуумного отжига металлического циркония	300 °С в течение 4 ч	450 °С в течение 3 ч	450°С в течение 3 часов с титановым геттером
Количество газа, поглощенное активированным металлом при отсутствии внешнего нагрева (% объемный от общего поглощенного количества)	0 (при комнатной температуре газ не поглощал; поглощение началось после нагрева металла до 420 °С)	83 (остальные 17 % поглотились после нагрева металла до 450 °С)	83 (остальные 17 % поглотились после нагрева металла до 350 °С)
Визуальное описание полученного порошка гидрида	Серебристо-серый порошок с наличием спекшихся агломератов	Серебристо-серый порошок с сине-черным слоем на поверхности насыпного конуса	Серебристо-серый порошок во всем объеме насыпки
Атомное отношение [H]/[Zr] в полученном гидриде	1,93	1,89	1,89

Как видно из таблицы, полученные экспериментальные данные подтверждают выводы, сделанные выше. Из таблицы видно, что проведение вакуумного отжига при относительно низкой температуре (300 °С) приводит к тому, что подача газа на активированный металл после его охлаждения не приводит к началу поглощения водорода. Для начала поглощения необходимо нагреть порошок до ~ 420 °С, в результате чего основное количество газа сорбируется при достаточно высокой температуре, что приводит, в итоге, к частичному спеканию частиц порошка. При этом, однако, как видно из таблицы, данный «мягкий» режим вакуумного отжига позволяет получить гидрид с максимальным атомным отношением [H]/[Zr]. Следует заметить, что согласс-

но теоретическим оценкам (см. рисунок), проведение вакуумного отжига при температуре 300 °С требует очень большого времени для эффективного растворения окисных пленок на частицах (~ 900 ч).

Увеличение температуры вакуумного отжига с 300 °С до 450 °С позволяет провести основную часть процесса гидрирования активированного порошка начиная с комнатной температуры. В этом случае цирконий поглощает основное количество газа (83 %) без предварительного нагрева системы, что подтверждает справедливость теоретических оценок. Оставшаяся часть водорода (17 %) поглощается при нагреве системы до ~ 450 °С. Это позволяет избежать перегрева материала и тем самым исключает спекание частиц. Однако в этом случае относительно высокая температура вакуумного отжига приводит к проявлению негативных эффектов, связанных с заметным окислением слоя частиц порошка, находящегося на поверхности насыпного конуса в аппарате для насыщения, которые заключаются в окрашивании этого слоя в сине-черный цвет.

С целью устранения негативного влияния окисления на качество получаемого гидрида третью опытную партию порошка отжигали в аналогичном режиме, однако вместе с исходным цирконием помещали в аппарат отдельную емкость с порошком титанового геттера в соответствии с изобретением [13]. Поскольку известно, что титан переходит в активированное состояние в более «мягких» условиях, чем цирконий [5], было сделано предположение, что в условиях активации циркония титановый геттер будет активно поглощать из системы остаточный кислород. Как показал проведенный эксперимент, сделанное предположение оказалось верным, и полученный порошок гидрида циркония не имел сине-черного поверхностного слоя, обусловленного окислением металла. Кроме того, поглощение водорода, активно начавшееся при комнатной температуре без дополнительного нагрева, как и в случае опытной партии № 2, закончилось поглощением 83 % газа. Однако, по сравнению с предыдущей партией, оставшиеся 17 % водорода поглотились после нагрева системы до ~ 350 °С вместо ~ 450 °С, что также является подтверждением эффективности использования титанового геттера [13].

Таким образом, с помощью резистометрических измерений и анализа литературных данных по значениям коэффициентов диффузии кислорода в цирконии был выбран и обоснован оптимальный режим вакуумного отжига порошка металлического циркония, позволяющий эффективно проводить активацию исходного металла, исключая спекание его частиц. В ходе экспериментальной проверки была подтверждена эффективность выбранного режима, а также показана целесообразность использования титанового геттера для поглощения остаточного кислорода из объема используемой установки.

Авторы выражают благодарность Н. В. Анфилову, А. А. Кузнецову и А. В. Сисяеву за помощь в организации и проведении экспериментальных работ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра по проекту МНТЦ № 2272.

Список литературы

1. Мюллер В., Блэкледж Д., Либовиц Дж. Гидриды металлов. М.: Атомиздат, 1973, 432 с.

2. Андриевский Р. А. Материаловедение гидридов. М.: Металлургия, 1986, 129с.

3. Алексеева О. К., Падурец Л. Н., Паршин П. П., Шилов А. Л. Журнал неорганической химии, 2007. Т. 52, № 1. С. 34–38.

4. Артемова Л. Н., Власова М. П., Голубев А. В. и др. Влияние температуры отжига на кинетику взаимодействия титана с водородом. Известия АН СССР. Металлы. 1989, № 5. С. 200–201.

5. Мокрушин В. В. Теория обобщенной проводимости гетерогенных систем и резистометрическое исследование окисления порошковых металлов в пористом состоянии. Труды Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». Москва, 24–27 июня 2002 г. Черноголовка: РИО ИСМАН, 2002. С. 268–274.

6. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир. 1975, 400 с.

7. Мокрушин В. В., Бережко П. Г., Ярошенко В. В., Голубев В. А., Баландин В. А. Способ определения толщины покрытия на частицах порошкообразных материалов. Изобретение. А. с. № 1598600, 1990 // Бюлл. Изобр. 1999, № 23.

8. Мокрушин В. В. Модель обобщенной проводимости гетерогенных систем. Препринт РФЯЦ-ВНИИЭФ, № 5296, 1996, 6 л.

9. Мокрушин В. В. Закономерность изменения обобщенной проводимости нагружаемых порошковых материалов. Доклады Академии наук. № 3. Т. 357. 1997. С. 332–334.

10. Мокрушин В. В., Бережко П. Г. Обобщенная проводимость порошковых гетерогенных систем и теория перколяции. Доклады Академии наук, № 4. Т. 368. 1999. С. 470–473.

11. Оделевский В. И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. Журнал технической физики. 1951. Вып. 6. С. 667–677.

12. Пористые проницаемые материалы. Справочник. Под. ред. С. В. Белова. М.: Металлургия, 1987, 335 с.

13. Мокрушин В. В., Голубев В. А., Плотников Ю. И., Усков А. А. Способ хранения объектов. А.с. № 1809962, 1993 // Бюлл. Изобр. 1995, № 19.

ПОГЛОЩЕНИЕ ВОДОРОДА СПЛАВОМ Zr-1 % Nb В УСЛОВИЯХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ПРОЕКТНЫЕ АВАРИИ ТИПА LOCA

А. Г. Мальгин, А. В. Никулина, А. Ю. Шевяков

ОАО ВНИИНМ им. акад. А. А. Бочвара, г. Москва
malgin@bochvar.ru

В процессе проектной аварии с потерей теплоносителя (LOCA) оболочки ТВЭЛов из-за недостаточного охлаждения могут разогреваться до высоких температур (свыше 800 °С). В таких условиях оболочки интенсивно окисляются в паровой среде. При взаимодействии оболочки с паром поглощенные кислород и водород, а также метастабильные фазы, образующиеся в циркониевых сплавах при температурах выше температуры фазового превращения $\alpha + \beta \rightarrow \beta$, вызывают охрупчивание материала оболочки.

При окислении сплава Zr-1 % Nb в паре при 1000 °С наблюдается эффект «breakaway» окисления, который приводит к резкому ускорению скорости окисления и сопровождается интенсивным поглощением водорода, выделяющегося вследствие пароциркониевой реакции.

Проведены испытания при 1000 °С в среде водяного пара оболочечных труб из сплава Э110 (Zr-1 % Nb), отличающихся примесным составом. Изучено структурно-фазовое состояние окисленных образцов труб, определено содержание водорода и оценены механические характеристики образцов после высокотемпературного окисления в паре.

Показано, что структура оксидных пленок, формирующихся при высокотемпературном окислении в паре, зависит от примесного состава сплава и влияет на поглощение водорода.

Введение

К основным конструкционным материалам активных зон реакторов на тепловых нейтронах с водой под давлением относятся циркониевые сплавы, обладающие низким сечением захвата тепловых нейтронов, хорошей радиационной и коррозионной стойкостью [1]. В обеспечении безопасности реакторов, как при нормальной эксплуатации, так и при аварийных ситуациях важная роль отводится оболочке ТВЭЛа (тепловыделяющий элемент), которая является одним из главных защитных барьеров, препятствующих попаданию в контур топлива и продуктов деления. В качестве материала для оболочки ТВЭЛов в российских и ряде зарубежных тепловых реакторов используется сплавы системы Zr-1 % Nb (Э110, M5, HANA-6).

При эксплуатации ТВЭЛов в составе ТВС (тепловыделяющая сборка) возможно развитие аварии с потерей теплоносителя типа LOCA (Loss-of-coolant accident). В результате такой аварии оболочки ТВЭЛов будут подвергаться высокотемпературному окислению в паровой среде из-за потери теплоносителя в активной зоне реактора и закаливаться на стадии залива активной зоны холодной

водой из системы аварийного охлаждения. Для того, чтобы не произошла разгерметизация (разрушение) ТВЭЛов и можно было бы осуществить их выгрузку из активной зоны, оболочки ТВЭЛов должны сохранять достаточную пластичность.

Известно, что при высокотемпературном окислении в паровой среде в циркониевых материалах происходят следующие процессы, которые приводят к потере их пластичности:

– образование на поверхности оксидного слоя ZrO_2 и слоя α-циркония, стабилизированного кислородом $(\alpha\text{-Zr(O)})$, в результате диффузии кислорода вглубь металла;

– поглощение водорода, выделенного при взаимодействии с паром;

– формирование новой микроструктуры, соответствующей температурному фазовому состоянию;

– диффузионное перераспределение легирующих и примесных элементов по толщине оболочки.

Результирующая этих процессов приводит к охрупчиванию материала.

Испытания оболочек ТВЭЛов в условиях, моделирующих аварию с потерей теплоносителя, проводят в среде водяного пара в интервале температур 800–1200 °С, при этом реализуется быстрый нагрев до заданной температуры и быстрое охлаждение в паровой среде (закалка).

Проведенные ранее исследования при температурах 1100 и 1200 °С выявили влияние циркониевой основы сплава Э110 (Zr-1 % Nb) на его поведение в условиях, моделирующих аварию с потерей теплоносителя, которое уменьшалось с ростом температуры окисления [2–5]. При этом ключевым фактором, контролирующим охрупчивание труб, являлось содержание водорода в металле.

Целью данной работы являлось исследование поглощения водорода сплавом Zr-1 % Nb, различающегося циркониевой основой, в условиях окисления в паре при температуре вблизи границы фазового перехода $(\alpha+\beta)\leftrightarrow\beta$ и его влиянии на снижение пластичности оболочечных труб.

Материалы и методика эксперимента

Исследования проводились на образцах оболочечных труб из сплава Э110 (наружный диаметр – 9,10 мм, толщина стенки – 0,68 мм), изготовленных в промышленных условиях и удовлетворяющих требованиям технических условий [6]. Исследованные трубы различались циркониевой основой, которая определяла их примесный состав (табл. 1). Различие труб партий 2 и 3 заключалось в способе производства губчатого циркония.

Таблица 1

Циркониевая основа исследованных труб из сплава Э110

Партия №	Циркониевая основа
1	100 % Электролитический Zr
2	100 % Губчатый Zr
3	100 % Губчатый Zr

В исходном состоянии образцы труб всех партий имели практически одинаковую микроструктуру с размером зерна ~3 мкм и средним размером выделений частиц β-Nb фазы ~55 мкм. В структуре труб партий 2 и 3 зафиксировано присутствие частиц фазы Лавеса $\left(\mathrm{Zr}\left(\mathrm{Nb, Fe}\right)_2\right)$ размером до 120 нм.

Трубы партий 1–3 имели травленую наружную и внутреннюю поверхности.

Примесный состав труб определяли с использованием методов: спектрального (Fe, Cu, Ni, Mn, Si, Pb, Hf, Ti, Al, Cr, Ca, Mo, Sn), восстановительного плавления (N, O), инфракрасно-абсорбционного (C) и фотометрического (F, Cl). Фактическое содержание примесей в трубах из Э110 партий 1–3 приведено в табл. 2.

Таблица 2

Примесный состав труб из сплава Э110

Элемент	Содержание, ppm		
	партия 1	партия 2	партия 3
Fe	150–170	370–390	330–360
Cu	1,3–2,2	0,3–0,8	1,8
Ni	26–29	6–8	13–16
Mn	1,0–1,5	0,7–1,5	9–10
N	63–67	35–39	30–36
C	120–140	61–65	80–100
Si	30–38	6–15	23–35
Pb	12	5–10	12
Hf	400	96–110	370
Ti	14–17	3–5	16–17
O	680–700	500–600	590–620
Al	12	18–35	18–22
Cr	25–27	24–32	48–53
Ca	32	20–40	32
Mo	13–15	0,3–3	49–56
Cl	2,3–2,5	< 7	3,0–3,2
F	4,1–5,5	0,6–1,4	1,0–1,9
Sn	15	1–3	14

Коррозионные испытания образцов труб длиной 30 мм проводились в среде водяного пара при температуре 1000 °С и атмосферном давлении на установке U-127 с непрерывным взвешиванием в ходе эксперимента. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1.

При проведении экспериментов обеспечивалось:

– двухстороннее окисление;

– нагрев образца до заданной температуры со скоростью ~ 50 °С/с;

– охлаждение образца в потоке пара со скоростью ~ 20 °С/с;

– расход пара ~ 20 г/ч;

– погрешность измерения температуры вблизи образца ~ ± 1 °С;

– взвешивание образца до, во время и после опыта на аналитических весах с точностью $\pm 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ г;

– измерение веса образца в ходе эксперимента регистрировалось с частотой 1 Гц.

Содержание водорода в окисленных образцах определялось методом инфракрасной абсорбции на приборе LECO TCH-600. Содержание определялось по трем измерениям. Для каждого измерения на анализаторе готовилась навеска массой 100–120 мг из кусочков окисленного образца размером $\sim 2 \times 2$ мм с наружной и внутренней оксидной пленкой.

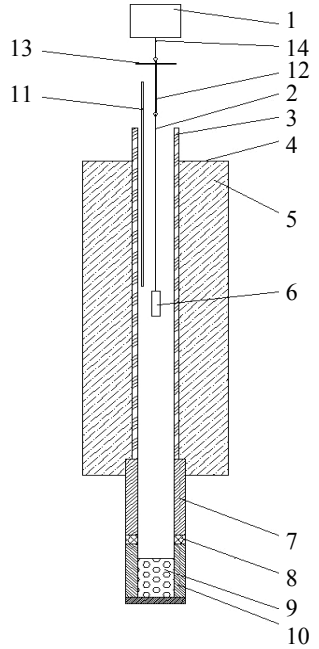


Рис. 1. Принципиальная схема установки U-127: 1 – весы электронные с нижним подвесом; 2 – платиновая подвеска образца; 3 – кварцевая трубка рабочего участка; 4 – верхний фланец печи; 5 – печь; 6 – образец; 7 – проставка обогреваемая; 8 – прокладка испарителя; 9 – деаэрированная вода; 10 – испаритель; 11 – термопара Pt-Pt/Rd; 12 – подвеска промежуточная; 13 – диск защитный; 14 – верхнее звено подвески

Анализ механических свойств окисленных образцов проводили посредством испытаний на сжатие при 20 °С в направлении перпендикулярном оси симметрии образца на испытательной машине INSTRON 1195, обеспечивающей погрешность измерения нагрузки 1 % и перемещения – 3 %. Скорость нагружения окисленных образцов была постоянной и составляла 0,55 мм/мин. В процессе сжатия производилась запись диаграмм нагрузка-перемещение, по которым определялось перемещение пуансона соответствующее пластической составляющей деформации на момент образования сквозной трещины – δ (рис. 2). Отношение δ/D (D — наружный диаметр окисленного образца) принимались за величину пластической деформации образца на момент образования сквозной трещины. В международной практике эта величина обозначается как остаточная пластичность [7–9]. Также по диаграммам опре-

делялась удельная работа разрушения образца, которая соответствует площади под кривой деформирования

$$E_s = \frac{1}{L}\int_0^{\delta c} F(\delta)d\delta, \qquad (1)$$

где E_s – удельная работа разрушения, мДж/мм; L – длина образца, мм; F – нагрузка, Н; δ – перемещение пуансона, мм; δc – перемещение пуансона до образования сквозной трещины, мм.

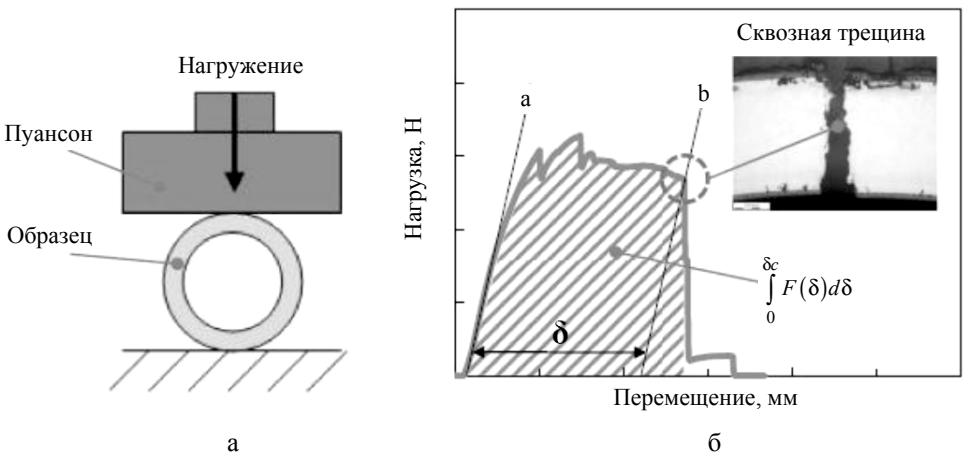


Рис. 2. Схема нагружения (а) и типичная диаграмма деформирования окисленного образца при поперечном сжатии (б)

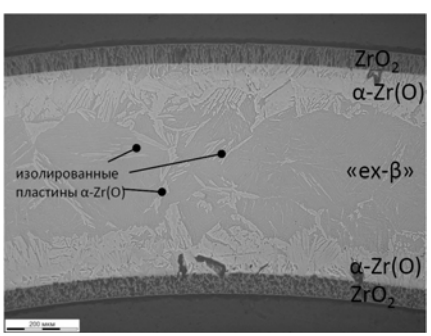


Рис. 3. Типичная микроструктура окисленного образца трубы в поперечном сечении

Изучение микроструктуры в поперечном сечении окисленных образцов проводилось на оптическом микроскопе Leica DM IRM. Типичная микроструктура окисленного образца представлена на рис. 3. Для каждого окисленного образца фиксировались толщины слоев ZrO_2, α-Zr(O) и «ex-β» (α′-мартенсит), а также объемная доля «ex-β»-фазы. Объемная доля «ex-β»-фазы определялось как отношение площади, занимаемой «ex-β»-фазой $\left(S_{\text{«ex-β»}}\right)$, к общей площади $\left(S_{\text{общ}}\right)$ поперечного сечения окисленного образца (рис. 4).

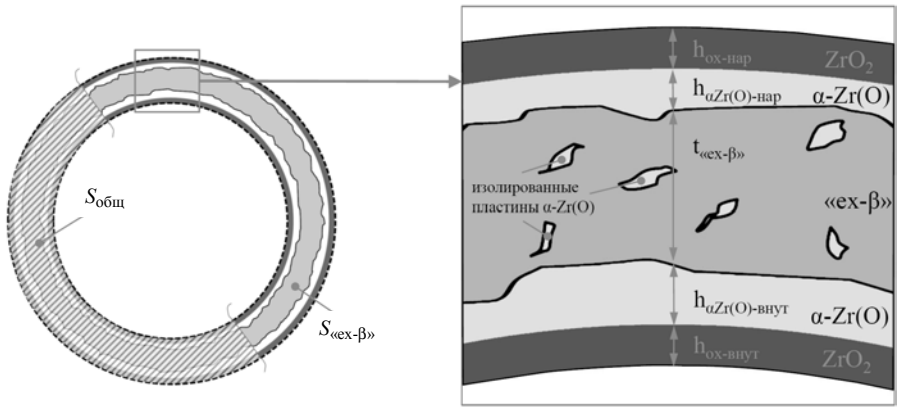


Рис. 4. Измеряемые структурные характеристики в поперечном сечении окисленного образца

Исследование структурно-фазового состояния оксидных пленок на окисленных образцах проводили на электронном микроскопе JEOL JEM-2000FXII, оснащенным энергодисперсионным рентгеноспектральным микроанализатором EDAX GENESIS 200. Исследования проводили в трансмиссионном режиме работы электронного микроскопа.

Для приготовления тонких фольг из оксидных пленок, образованных на внешней поверхности оболочечных труб, были вырезаны сегменты, которые в дальнейшем подвергались утонению с внутренней стороны трубы. На заключительной стадии проводили ионное утонение образцов в установке «FISCHIONE model 1010 Ion Mill» с использованием ионов Ar^+. Ускоряющее напряжение, подаваемое на каждую из двух пушек, было равным 6 кВ, значение тока составляло 6 мА. Угол наклона образца относительно ионных пучков (угол скольжения) устанавливался в зависимости от толщины образца и составлял от 15 до 20 °.

Образцы оксидных пленок для электронно-микроскопических исследований были подготовлены в средней по толщине части оксидной пленки.

Результаты и их обсуждение

Кинетика окисления и содержание водорода

Результаты измерения удельного привеса (на 1 $см^2$ поверхности) образцов исследуемых партий труб из сплава Э110 при окислении в паре приведены на рис. 5. На рисунке также приведены литературные данные для сплавов Э110 и М5, испытанных в аналогичных условиях. Из графика следует, что скорость окисления труб исследованных партий при достижении удельного привеса, равного 14 $мг/см^2$, различается на порядок.

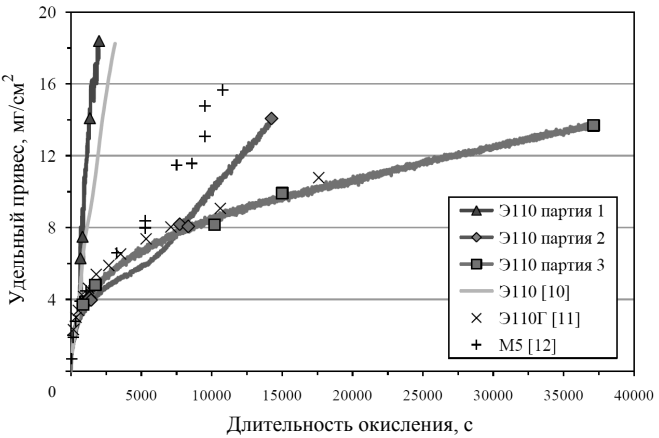


Рис. 5. Кинетические кривые окисления в паре при 1000 °С образцов из сплава Zr-1 % Nb

При окислении образцов труб партий 1 и 2 наблюдается эффект «breakaway» окисления, при котором происходит ускорение скорости окисления, сопровождающееся образованием отслаивающихся оксидных пленок и интенсивным поглощением водорода. Длительность до начала «breakaway» окисления для труб партий 1 и 2 составила ~ 400 и 6000 с, соответственно. Для образцов партии № 3 «breakaway»-эффект при окислении до 37000 с не выявлен.

Степень насыщения водородом окисленных образцов труб партий 1–3 с различной циркониевой основой заметно различалась (рис. 6). Наиболее высокое содержание водорода ~ 5000 ppm было в окисленных образцах труб партии 1, наименьшее – в окисленных образцах труб партии № 3. При окислении образцов труб партии 3 в интервале длительности от 10000 до 37000 с содержание водорода находилось в диапазоне от 30 до 50 ppm. Полученные данные согласуются с результатами, полученными в работах [8–10, 12].

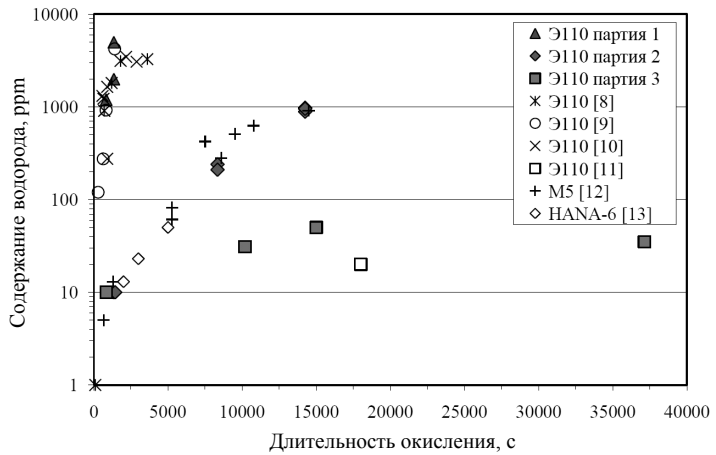


Рис. 6. Содержание водорода в образцах из сплава Zr-1 % Nb после окисления в паре при 1000 °С

Характер окисления

Внешний вид образцов труб после высокотемпературного окисления в паре исследованных партий приведен на рис. 7. Внешняя и внутренняя поверхности окисленных образцов партий 1 и 2, достигших удельного привеса ~ 14 мг/см^2, покрыта оксидом серого цвета. При окислении образцов партии 1 происходило отслаивание оксидной пленки в ходе эксперимента, в отличие от образцов партии 2. На внешней и внутренней поверхности образцов труб партии 3 при окислении формировалась темная, не осыпающаяся оксидная пленка.

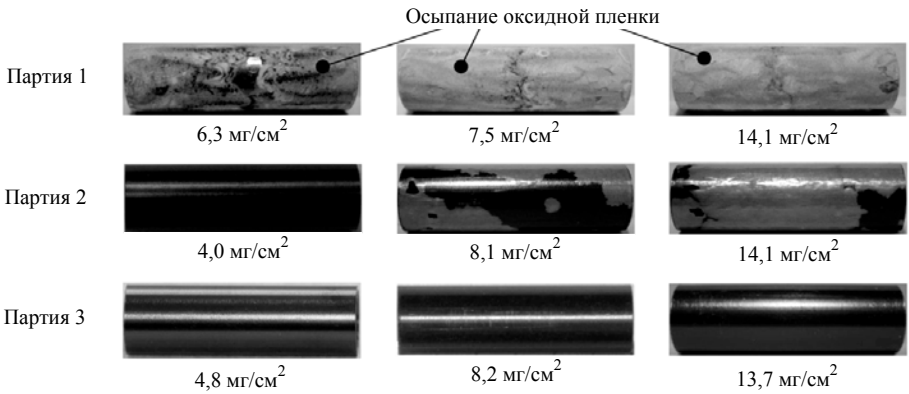


Рис. 7. Внешний вид окисленных образцов труб партий 1–3 из сплава Э110 в зависимости от удельного привеса

Механические испытания на сжатие

Результаты механических испытаний на сжатие окисленных образцов исследованных партий труб приведены на рис. 8 и 9.

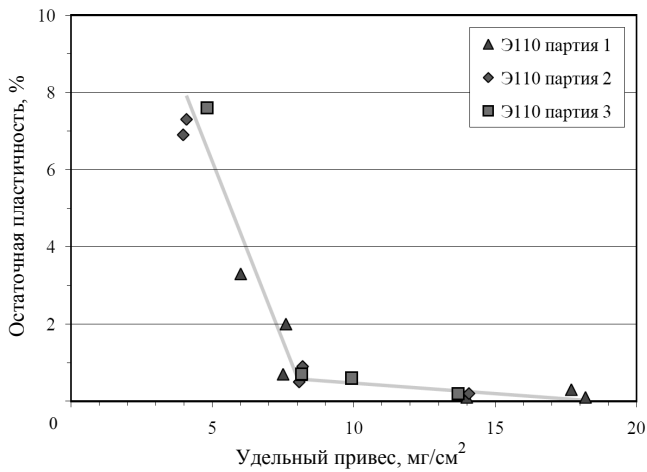


Рис. 8. Остаточная пластичность образцов труб партий 1–3 из сплава Э110 после окисления в паре при 1000 °С

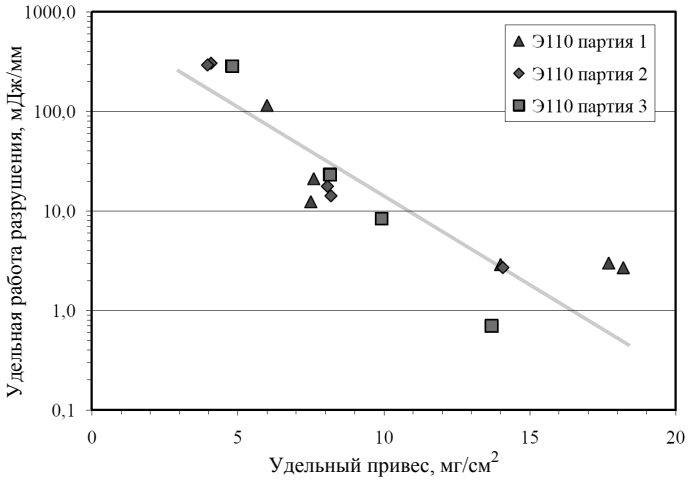


Рис. 9. Удельная работа разрушения образцов труб партий 1–3 из сплава Э110 после окисления в паре при 1000 °С

Полученные результаты показывают, что характер снижения остаточной пластичности и удельной работы разрушения окисленных образцов труб исследованных партий с увеличением удельного привеса одинаков. При этом образцы труб партии 1, характеризовавшиеся максимальной скоростью окисления и максимальным содержанием водорода, по уровню механических свойств совпадали с образцами труб партии 3, для которой скорость окисления и содержание поглощенного водорода были минимальны.

Микроструктура окисленных образцов труб

Микроструктура образцов после окисления в паре при 1000 °С состоит из наружного слоя оксида ZrO_2, подокисного слоя, стабилизированного кислородом α-$Zr(O)$, и внутреннего «ex-β»-слоя (α'-мартенсит). Микроструктура окисленных образцов труб партий 1–3 при достижении удельного привеса 14 мг/см^2 приведена на рис. 10.

Структурные характеристики окисленных образцов труб партий 1–3 из сплава Э110 приведены в табл. 3.

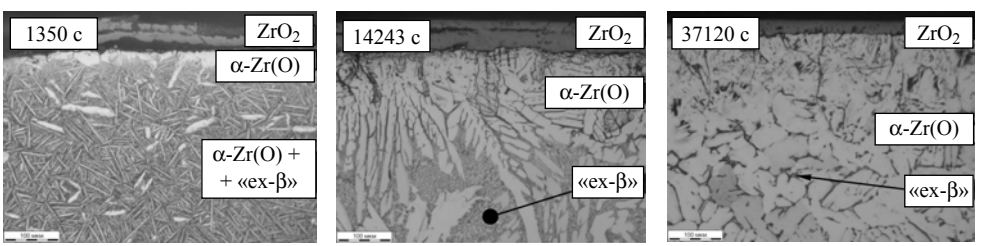


Рис. 10. Микроструктура образцов труб партий 1–3 из сплава Э110 окисленных в паре при 1000 °С до удельного привеса 14 мг/см^2

Таблица 3

Структурные характеристики образцов труб партий 1–3 из сплава Э110 после окисления в паре при 1000 °С

Партия №	Длительность окисления, с	Уд. привес, мг/см^2	$h_{ox\text{-}нар}$, мкм	$h_{ox\text{-}внут}$, мкм	$h_{\alpha Zr(O)\text{-}нар}$, мкм	$h_{\alpha Zr(O)\text{-}внут}$, мкм	$t_{«ex\text{-}\beta»}$, мкм	Объемная доля «ex-β», %
1	684	6,3	47*	47*	13,4 ± ± 4,4	13,1 ± ± 4,0	578,7 ± ± 23,3	79,2 ± ± 3,5
	830	7,5	55*	62*	17,6 ± ± 5,3	14,1 ± ± 3,1	563,7 ± ± 15,8	75,7 ± ± 5,4
	830	7,4	54*	58*	20,2 ± ± 4,6	17,8 ± ± 4,3	554,8 ± ± 28,1	71,9 ± ± 4,0
	1350	14,1	87*	91*	23,2 ± ± 7,0	23,9 ± ± 6,5	536,0 ± ± 19,7	64,1 ± ± 7,1
	2001	18,4	90*	105*	35,1 ± ± 7,8	33,7 ± ± 6,6	492,9 ± ± 21,8	63,5 ± ± 6,2
2	1319	4,1	13,7 ± ± 1,1	12,8 ± ± 0,9	75,1 ± ± 11,5	73,4 ± ± 10,5	502,4 ± ± 17,9	73,8 ± ± 0,9
	2002	4,9	19,0 ± ± 2,4	20,5 ± ± 2,1	90,1 ± ± 9,8	95,6 ± ± 11,2	488,8 ± ± 20,6	63,4 ± ± 1,7
	7726	8,2	18,6 ± ± 1,9	18,6 ± ± 1,2	201,4 ± ± 26,9	199,6 ± ± 27,9	287,6 ± ± 38,6	26,2 ± ± 1,2
	8334	8,1	16,7 ± ± 1,3	18,1 ± ± 1,2	235,7 ± ± 38,1	229,1 ± ± 35,2	239,6 ± ± 51,1	24,3 ± ± 1,5
	14243	14,1	52,8 ± ± 3,7	53,9 ± ± 6,3	227,3 ± ± 53,9	215,2 ± ± 31,4	181,4 ± ± 60,7	20,4 ± ± 0,8
3	847	3,7	13,9 ± ± 1,2	12,3 ± ± 0,8	62,0 ± ± 9,3	61,5 ± ± 9,0	535,2 ± ± 16,4	77,6 ± ± 0,2
	1754	4,8	15,5 ± ± 1,2	17,2 ± ± 1,2	93,4 ± ± 9,9	88,1 ± ± 17,5	475,2 ± ± 18,3	63,6 ± ± 2,3
	10189	8,2	20,1 ± ± 1,0	23,3 ± ± 1,2	237,6 ± ± 30,4	238,9 ± ± 25,2	155,4 ± ± 48,4	18,0 ± ± 1,9
	15000	9,9	20,7 ± ± 1,2	24,0 ± ± 1,5	–**	–**	–**	7,9 ± ± 1,3
	37122	13,7	28,7 ± ± 1,4	30,8 ± ± 1,7	–**	–**	–**	1,0 ± ± 0,1

Примечание. * – максимальное измеренное значение; ** – невозможно определить толщину слоя.

Толщины наружных и внутренних слоев ZrO_2 и α-$Zr(O)$ в каждом окисленном образце исследованных партий труб совпадают в пределе погрешностей, что говорит об одинаковом процессе окисления наружной и внутренней поверхности.

Результаты исследования микроструктуры окисленных в паре при 1000 °С образцов труб из сплава Э110, различающихся циркониевой основой, показывают, что наравне с различной степенью насыщения водородом при окислении наблюдается различное распределение кислорода по толщине стенки образца. При окислении образцов партии 1 поглощаемый кислород в основном шел на образование оксидной пленки, с ростом которой, под действием внутренних напряжений происходило ее растрескивание и отслаивание. Образование трещин в оксидной пленке приводило к интенсивному поглощению водорода и ускорению процесса окисления. Кроме того, поглощенный при окислении водород увеличивал растворимость кислорода в β-фазе, о чем свидетельствует наличие изолированных пластин α-$Zr(O)$ в структуре образцов труб партии 1 после охлаждения.

С другой стороны окисление образцов партии 3 проходило с преимущественной диффузией кислорода вглубь металла. Толщины образованных оксидных пленок на образцах партии 3, по сравнению с образцами партии 1, меньше в 2–3 раза (рис. 11), в то время как толщины α-$Zr(O)$ слоя и объемная доля «ex-β»-фазы сильно различались (рис. 12).

Процесс окисления образцов партии 2 носил промежуточный характер.

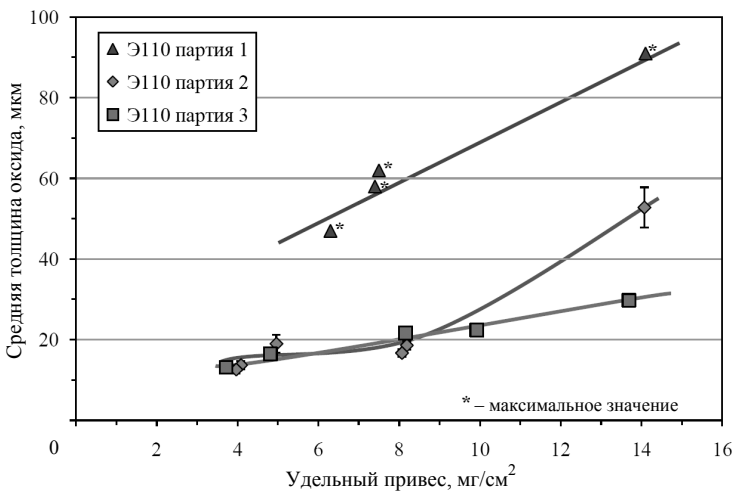


Рис. 11. Средняя толщина оксидной пленки в зависимости от удельного привеса образцов труб партий 1–3 из сплава Э110 после окисления в паре при 1000 °С

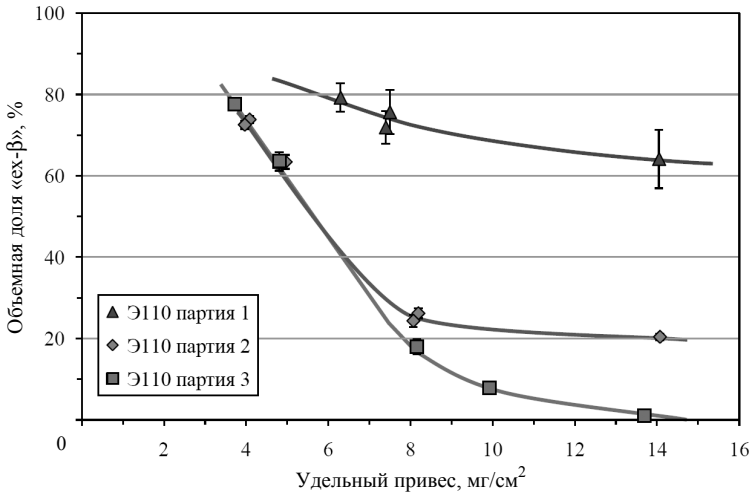


Рис. 12. Объемная доля «ех-β»-фазы в зависимости от удельного привеса образцов труб партий 1–3 из сплава Zr-1 % Nb после окисления в паре при 1000 °С

Электронно-микроскопическое исследование оксидных пленок

Исследованию подвергались окисленные образцы партий 2 и 3. Приготовление тонких фольг оксидных пленок образцов партии 1 было невозможным из-за их практически полного отшелушивания после эксперимента и последующих манипуляций с окисленными образцами.

ТЭМ исследования показали, что структура оксидной пленки представляет собой моноклинную модификацию ZrO_2, что подтверждается микродифракционными исследованиями (рис. 10). Расчет электронограмм показал, что параметры решетки моноклинной модификации фазы ZrO_2 равны: a = 5,07 Å, b = 5,11 Å, c = 5,27 Å, c/a = 1,04. Размер зерен моноклинной модификации оксида циркония составил 50–800 нм.

Исследование моноклинной фазы ZrO_2 показало, что в ней отсутствовали выделения второй фазы. При проведении рентгеновского энергодисперсионного микроанализа не было установлено каких-либо отклонений от стехиометрического состава ZrO_2. Содержание Nb в оксидной пленке соответствовало его содержанию в металле (~ 1 %).

В оксидной пленке образцов партий 2 и 3 после окисления в течение ~ 9000 с обнаружено присутствие небольшое количество дефектов в виде микропор и микротрещин (рис. 13). В оксидных пленках образцов партии 2, в отличие от образцов партии 3, с увеличением длительности окисления происходило накопление дефектов.

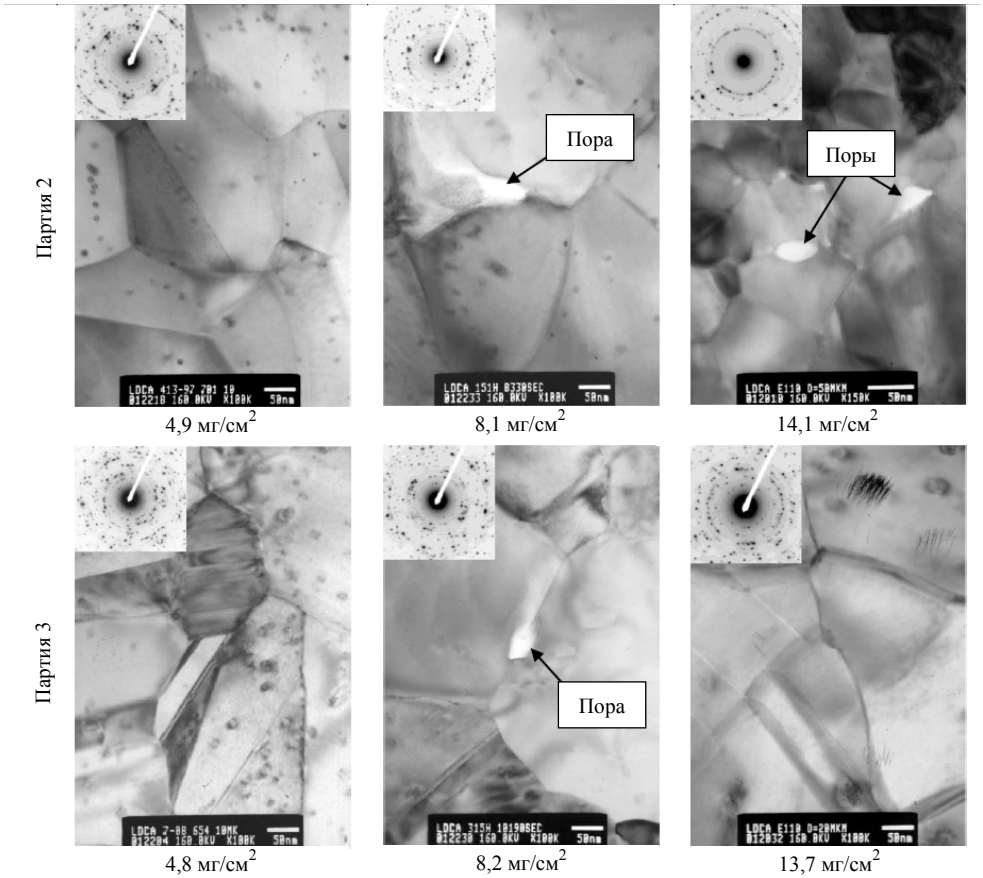


Рис. 13. Микроструктуры и электронограммы оксидных пленок окисленных в паре при 1000 °С образцов труб партий 2 и 3 из сплава Э110 в зависимости от удельного привеса

Таким образом, проведенные исследования показывают, что стойкость сплава Zr-1 % Nb к окислению в паре при 1000 °С, как и при температурах 1100 и 1200 °С, определятся его примесным составом, который влияет на структуру формирующихся наружных оксидных пленок и определяет интенсивность поглощения металлом водорода и кислорода. При этом, влияние циркониевой основы сплава Zr-1 % Nb на процессы его окисления в паре при температуре 1000 °С проявляется в большей степени, чем при более высоких температурах.

Из анализа примесного состава исследованных партий труб (см. табл. 2) видно, что в трубах партии 1, которые характеризовались низкой стойкостью к окислению в паре при 1000 °С, имелось, по сравнению с трубами партий 2 и 3, повышенное содержание Ni (в 2–3 раза), N (в 1,5 раза), C (в 1,5 раза), F (в 2–4 раза) и пониженное содержание Fe (в 2 раза) и Al (в 2 раза). Трубы партии 2, по сравнению с трубами партии 3, имели пониженное содержание Cu, Ni, Si, Hf, Ti, Cr (в 2–3 раза) и Mo, Sn (в 5–15 раз), при этом трубы партии 2 несколько уступали в стойкости к окислению в паре при 1000 °С трубам партии 3.

Известно, что присутствие N (от 30 до 120 ppm) и C (от 100 до 300 ppm), особенно комплексное, в цирконии и его сплавах с Nb оказывает негативное влияние на коррозию в воде и паре при 350–400 °C [1]. Негативное влияние на защитные свойства оксидных пленок в условиях высокотемпературного окисления (свыше 800 °C) может оказывать F [14]. Ранее проведенными исследованиями [2] было показано, что Fe слабо влияет на поведение сплава Э110 в условиях моделирующих LOCA и при содержаниях ~ 1500 ppm не может подавить вредного влияния комплекса примесей. Также известно, что такие элементы как Cr и Mo положительно влияют на жаростойкость циркониевых сплавов в среде перегретого пара. Данных по влиянию малых количеств Cu, Ni, Si, Ti, Mo, Sn и F на процесс высокотемпературного окисления не найдено.

Выводы

1. В условиях, моделирующих аварию с потерей теплоносителя (LOCA), при температуре 1000 °C процесс окисления труб из сплава Zr-1 % Nb в зависимости от примесного состава приводит к различной степени поглощения водорода и кислорода.

2. Степень поглощения водорода и кислорода металлом определяется, прежде всего, структурой оксидной пленки и подокисного слоя, которые в значительной степени зависят от примесного состава сплава.

3. Для формирования плотных пленок, не проницаемых для водорода, необходимо минимизировать содержание (N, C и F) и оптимизировать содержание остальных примесей.

Список литературы

1. Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М.: Энергоиздат, 1981. С. 253.

2. Никулина А. В., Мальгин А. Г., Голиков И. В., Базалеев Е. В. Влияние металлургических факторов на коррозию и потерю пластичности циркониевых оболочечных труб в условиях, моделирующих LOCA // Вопросы атомной науки и техники. Сер. «Материаловедение и новые материалы». 2006. Вып. 2, № 67. С. 73–87.

3. Никулина А. В., Мальгин А. Г. Примеси и их влияние на структуру и свойства циркониевых изделий ядерных реакторов // Атомная энергия. 2008. Т. 105, № 5. С. 258–266.

4. Nikulin S. A., Rozhnov A. B., Belov V. A. et al. Influence of structure changes in E110 alloy claddings on ductility loss under LOCA conditions // Journal of ASTM International. 2008. Vol. 5, N 8. P. 231–247.

5. Malgin A. G., Markelov V. A., Novikov V. V. et al. High temperature oxidation and residual ductility of fuel claddings from Zr-1 Nb alloy having different contents of impurities proceeding on 16th International symposium: Zirconium in the Nuclear Indus-

try. 9–13 May 2010. Chengdu, Sichuan Province, China; Режим доступа: URL: http://www.astm.org/ COMMIT/B10_Zirc_Presentations/P28_Poster-Malgin-16ASTM-China.pdf

6. Shebaldov P., Peregud M., Nikulina A. et al. E110 alloy cladding tube properties and their interection with alloy structure phase conditions and impurity content // Proceedings of Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium. ASTM STP 1354. 2000. P. 545–559.

7. Yegorova L., Lioutov K., Jouravkova N. et al. Experimental study of embrittlement of Zr-1 % Nb VVER cladding under LOCA-relevant conditions // Rep. US Nuclear Regulatory Commission, NUREG/IA-0211, IRSN-194, NSI RRC KI 3188, 2005. Режим доступа: URL: http://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/nuregs/agreement/ia0211/

8. Hózer Z., Györi C., Matus L., Horváth M. Ductile-to-brittle transition of oxidised Zircaloy-4 and E110 claddings // Journal of Nuclear Materials. 2008. Vol. 373. P. 415–423.

9. Yan Y., Burtseva T. A., Billone M. C. High-temperature steam-oxidation behaviour of Zr-1 Nb cladding alloy E110 // Journal of Nuclear Materials. 2009. Vol. 393. P. 433–448.

10. Bibilashvili Yu. K., Sokolov N. B., Andreeva – Andrievskaya L. N. et al. Thermomechanical properties of zirconium-based alloys oxidized claddings in LOCA simulating conditions // Proceedings of Technical Committee Fuel behaviour under transient and LOCA conditions. Halden, Norway, 10–14 September 2001. (IAEA-TECDOC-1320). P. 186–207. Режим доступа: URL: http://www-pub.iaea.org/mtcd/ publications/pdf/ te_1320_web/ t1320_part2.pdf

11. Vrtílková V., Linhart S., Novotný L. Corrosion and thermo mechanical properties of E110 alloys // Proceedings of Nuclear Fuel Workshop. Liberec, Czech Republic, 27–30 April 2009.

12. Portier L., Bredel T., Brachet J. et al. Influence of long service exposures on the thermal-mechanical behavior of Zy-4 and M5™ alloys in LOCA conditions // Journal of ASTM International. 2005. Vol. 2. Paper ID JAI12468. P. 896–920.

13. Kim H., Kim I., Choi B., Park J. A study of the breakaway oxidation behavior of zirconium cladding materials // Journal of Nuclear Materials. 2011. Vol. 418. P. 186–197.

14. Chung H. M. Fuel behavior under loss-of-coolant accident situations // Nuclear Engineering and Technology. 2005. Vol. 37, N 4. P. 327–362.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ТЕКСТУРЫ НА ТОЛЩИНУ ОКСИДНОГО СЛОЯ И ОРИЕНТАЦИЮ ГИДРИДОВ В ОБОЛОЧЕЧНЫХ ТРУБАХ ИЗ СПЛАВА Zr-1 % Nb, ПОДВЕРГНУТЫХ КОРРОЗИОННЫМ ИСПЫТАНИЯМ

П. Н. Медведев, М. Г. Исаенкова, Ю. А. Перлович

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва
pmedvedev@hotmail.com

При использовании рентгеновского и металлографического анализа исследовано изменение структурного состояния оболочечных труб из сплавов Zr + 1 % Nb с разным содержанием примесей в результате коррозионных испытаний в паре и пароводяной среде при температуре 350 °С. Кристаллографическая текстура исследованных труб варьировалась в широких пределах, так что соотношение интегральных параметров Кернса f_R/f_T изменялось от 0,8 до 1,6. На базе разработанных количественных методов определения толщины оксидного слоя и ориентации гидридов в поперечном сечении стенки труб выявлены зависимости толщины оксидного слоя и ориентации гидридов от кристаллографической текстуры труб.

Введение

Коррозионное поведение изделий из циркониевых сплавов определяется не только режимами окисления, но и всей совокупностью их структурных характеристик, включая химический и фазовый состав, текстуру, субструктурные особенности, остаточные напряжения [1–3]. Работа [4] посвящена анализу влияния химического состава подложки на интенсивность протекания коррозии и рассмотрению механизма роста оксидных слоев. В рамках данной работы рассматривается влияние кристаллографической текстуры на особенности формирования оксидных слоев при коррозионных испытаниях. Поскольку преимущественная кристаллографическая ориентация зерен, обладающих анизотропной гексагональной кристаллической решеткой, обуславливает возникновение напряжений на границах взаимно разориентированных зерен при повышении температуры, постольку она должна сказываться на ускорении или замедлении процесса окисления. Цель данной работы состояла в выявлении закономерностей формирования структуры оксидного слоя на оболочечных трубах и ориентации гидридов по толщине стенки труб из циркониевых сплавов в зависимости от их структурного состояния и текстуры подложки в условиях низкотемпературного и высокотемпературного окисления.

Методы исследования

Рентгеновский анализ структуры и текстуры оболочечных труб, а также формирующихся на них оксидных слоев проводили на дифрактометрах ДРОН-3 и ДРОН-3М. При исследовании кристаллографической текстуры использовали фильтрованное рентгеновское излучение CrK_α хрома, а при анализе структуры – монохроматизированное излучение CuK_α. Металлографический анализ проводили с использованием микроскопа EC METAM BP-22, оснащенного цифровой камерой DCM310.

Рентгеновский качественный фазовый анализ «ТС "2.1.1. Рентгеновский фазовый анализ" /*f*/ I3» заключался в записи дифракционного спектра с последующим сопоставлением полученного набора межплоскостных расстояний с табличными значениями для известных неорганических соединений, присутствие которых возможно в исследуемых образцах. Совпадение опытных и табличных значений межплоскостных расстояний позволяет однозначно идентифицировать присутствующую в образце фазу [5–8]. На рис. 1 показан характерный участок рентгеновского дифракционного спектра, по которому проводится идентификация присутствующих в образце оксидных фаз. Разными символами отмечены линии разных фаз.

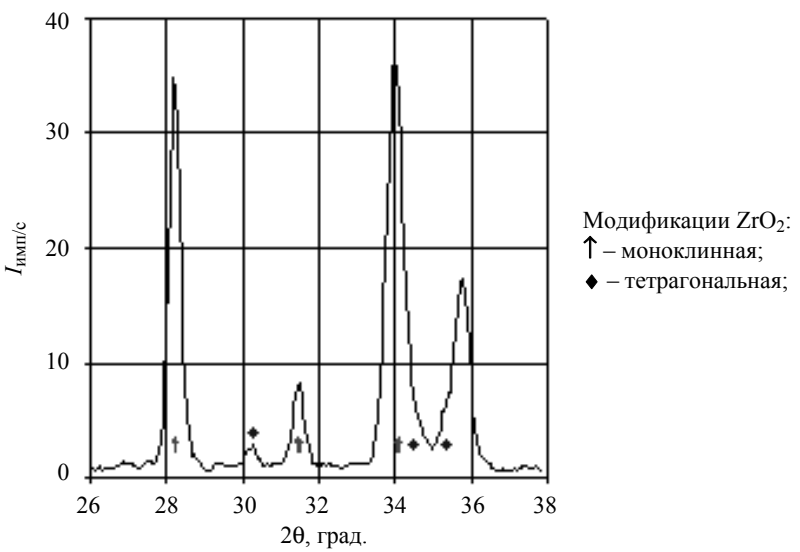


Рис. 1. Дифракционный спектр окисленной оболочечной трубы из сплава Э110. Температура окисления 1100 °С. Съемка с цилиндрической поверхности трубки

Изучение кристаллографической текстуры «ТС "2.1.4. Изучение кристаллографической текстуры поликристаллических образцов по полюсным фигурам" /*f*/ I3» проводили путем рентгеновской дифрактометрической съемки прямых полюсных фигур {HKL} методом наклона образца для соответствующих отражений (*hkl*) [5–10]. Прямая полюсная фигура {*hkl*} пред-

ставляет собой распределение полюсной плотности нормалей выбранного типа <*hkl*> на стереографической проекции образца с характерными для трубы внешними осями: радиальной *R*, тангенциальной *T* и осевой или продольной *L*. Полюсная плотность прямо пропорциональна интенсивности рентгеновского пучка, отраженного от соответствующих плоскостей {*hkl*}. Поэтому для измерения полюсной фигуры регистрируют интенсивность дифрагированного рентгеновского пучка от плоскостей {*hkl*} для всех возможных ориентаций образца относительно направления первичного и отраженного пучков. При различных ориентациях образца отражают плоскости выбранного типа {*hkl*}, нормаль к которым находится в плоскости первичного и отраженного пучков и делит угол между ними пополам. Величина регистрируемой интенсивности пропорциональна объему зерен, участвующих в формировании дифрагированного пучка.

Измерения текстуры проводили на дифрактометре ДРОН-3, оснащенном автоматической текстурной приставкой, с накоплением информации на жестком диске персонального компьютера. Последующую обработку осуществляли по оригинальным программам. Полную ППФ (0001) для расчета интегральных параметров Кернса строили путем экстраполяции данных частичной ППФ (до 80 °) на неисследованную область стереографической проекции. Текстура металлов с гексагональной кристаллической решеткой полностью описывается пространственным распределением базисных <0001> и призматических <11.0> нормалей.

Рентгеновскую съемку текстуры оболочечных труб проводили на образцах, набранных из сегментов, показанных на рис. 2, а, б. Прецизионную резку труб осуществляли на электроэрозионном станке с использованием специального гониометрического устройства. Наклеенные сегменты трубы шлифовали для получения плоского образца (рис. 2,в). Размер образца составлял $17 \cdot 17$ мм^2. Строили неполные текстурные полюсные фигуры с угловыми радиусами 80 ° в случае ПФ (0001) и 70 ° в случае ПФ {11.0}. Информация о текстуре, получаемая для таких образцов, характеризует текстуру средних слоев оболочечных труб на глубине 160–250 мкм. Глубина, на которой проводится анализ текстуры, определяется шириной вырезаемого из трубки сегмента.

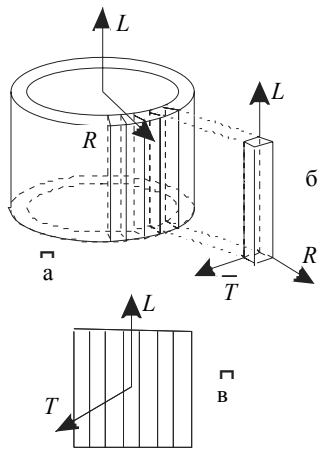


Рис. 2. Схема вырезки сегментов из трубы (а) и приготовления образца для рентгеновского анализа текстуры оболочечных труб

На рис. 3 приведены типичные ППФ (0001) и {11.0} исследованного образца оболочечной трубы, а на рис. 4 – распределение базисных нормалей в R-T-сечении трубы, которое характеризует отклонение текстурного максимума от R-направления на ППФ (0001) (рис. 3).

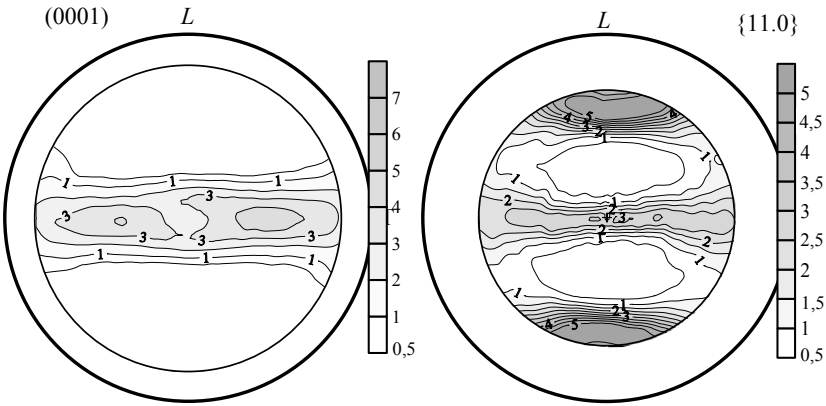


Рис. 3. Типичные неполные прямые полюсные фигуры (0001) (а) и {11.0} (б) оболочечных труб

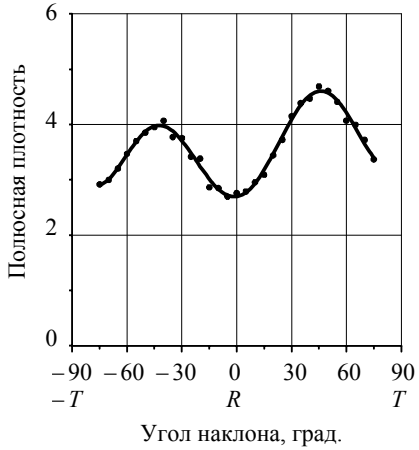


Рис. 4. Распределение базисных нормалей в *R*-*T* сечении оболочечной трубы

Для количественной характеристики текстуры материалов с гексагональной кристаллической решеткой по полным ППФ (0001) проводится расчет интегральных текстурных параметров **«ТС "2.1.6. Расчет интегральных текстурных параметров" /*f*/ I3»** Кернса или *f*-параметров, представляющих собой проекции распределения базисных нормалей на три взаимно ортогональные оси. Эти параметры используются при расчете свойств материалов с гексагональной решеткой.

Определение толщины оксидного слоя проводилось по ослаблению рентгеновских отражений от материала подложки. Известно [7], что ослабление рентгеновских лучей при прохождении через вещество, характеризующееся линейным коэффициентом поглощения рентгеновских лучей μ, описывается законом:

$$I_t = I_0 \exp(-\mu t), \qquad (1)$$

где I_t – интенсивность рентгеновских лучей, прошедших слой толщиной t; I_0 – интенсивность падающего пучка рентгеновских лучей; t – толщина ослабляющего слоя. На этом соотношении основано определение толщины покрытия рентгеновским методом, который состоит в измерении интенсивности рентгеновских лучей, отраженных от материала образца-подложки с покрытием и такого же образца без покрытия (рис. 5, а и б).

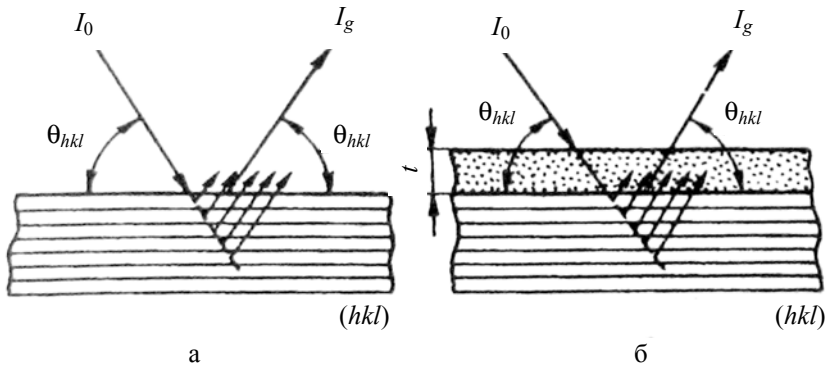


Рис. 5. Схема эксперимента для определения толщины покрытия *t* по ослаблению луча (I_0), отраженного от основного материала (или подложки); а – образец без покрытия; б – образец с покрытием [7]

При использовании фокусировки по Брэггу – Брентано отражающими плоскостями являются плоскости, параллельные поверхности образца. Из рис. 5 следует, что рентгеновские лучи, проходя через покрытие, ослабляются. Падающий луч в покрытии проходит путь

$$l = t/\sin\theta, \tag{2}$$

такой же путь проходят и отраженные лучи. Поэтому можно записать

$$I_{\text{покр}} = I_{\text{б/покр}} \exp\left(-2\mu t/\sin\theta\right). \tag{3}$$

Отсюда

$$t_{\text{покр}} = \frac{\sin\theta}{2\mu_{\text{покр}}} \ln\left(\frac{I_{\text{б/покр}}}{I_{\text{покр}}}\right). \tag{4}$$

При этом следует иметь в виду, что $\mu_{\text{покр}}$ зависит от химического состава покрытия, так как линейный коэффициент ослабления обладает аддитивными свойствами

$$\mu_{\text{покр}} = \rho_{\text{покр}} \sum_{i=1}^{i-k} \left(\frac{\rho}{\mu}\right)_i \alpha_i, \tag{5}$$

где α_i – весовая доля каждого элемента. Поэтому необходимо знать химический состав покрытия.

В предположении неизменности кристаллографической текстуры в процессе окисления оболочечных труб по изменению интенсивности рентгеновского отражения (10.1) оценивали толщину оксидных слоев, образующихся на оболочечных трубах после выдержки при температуре 350 ° в паре или воде в течение 1000, 2000 и 3000 ч.

Определение коэффициента ориентации гидридов с помощью компьютерной обработки металлографических цифровых изображений. Для количественной оценки преимущественной ориентации гидридов, образующихся в оболочечных трубах при автоклавных испытаниях, введен коэффициент ориентации гидридов F_n. Величина F_n определяется по металлографическим снимкам протравленных шлифов сечения исследованных труб, перпендикулярного направлению их оси. Численное значение F_n определяется как отношение общей длины радиальных выделений гидридов к общей длине гидридов, наблюдаемых в поперечном сечении трубы. К радиальным гидридам в поперечном сечении трубы относятся все выделения, отклоненные своей наиболее протяженной частью от радиального направления на угол не более 45 °.

Для определения коэффициента ориентации гидридов использован метод компьютерного анализа цифрового изображения, подобный широко применяемому в различных областях науки и техники [11–15]. Решение поставленной задача разбито на отдельные этапы, включающие (1) бинаризация, (2) скелетизацию и (3) определение коэффициента F_n. При этом используется графический редактор Photoshop CS2. Алгоритм последовательных операций по обработке изображения, полученного в темном поле микроскопа, представлен на рис. 6. Бинаризацией называется операция порогового разделения, дающая в результате черно-белое изображение гидрида «XE "бинаризация"». Скелетизацией называют последующую очистку бинарного изображения от шумов (рис. 7). По полученному скелету изображения после дополнительной его обработки в конечном итоге рассчитывается коэффициент ориентации гидридов F_n

$$F_n = \frac{\sum l_{\text{до } 45^\circ}}{\sum l}, \qquad (6)$$

где $\sum l_{\text{до } 45^\circ}$ – сумма длин гидридов, отклоненных от радиального направления на угол менее 45 °, при рассмотрении поперечного сечения трубы; $\sum l$ – сумма длин всех гидридов.



Рис. 6. Алгоритм обработки изображения при бинаризации

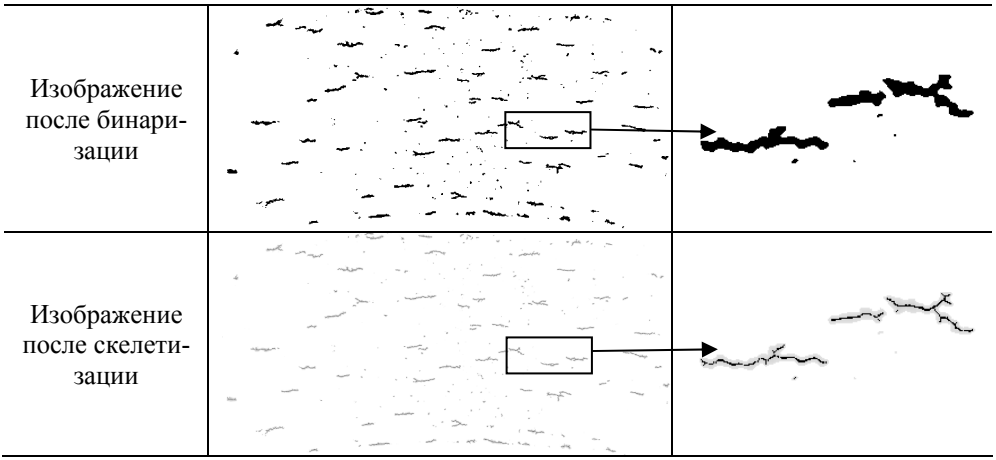


Рис. 7. Обработка бинарного изображения

Исследованные образцы «ТС "3.1. Исследованные образцы" /*f*/ l2»

Работа выполнялась на трех сериях образцов:

1) оболочечная труба, изготовленная по штатной технологии и окисленная при температуре 1100 °С при 10 % локальной глубины окисления (ЛГО) в течение 550 с;

2) образцы оболочечных труб из сплава Э110, с различными исходными текстурами, подвергнутые испытаниям в автоклаве при температуре 350 °С в воде и в паре в течение 3000 ч (табл. 1);

3) образцы оболочечных труб со шлифованной и травленной поверхностями в исходном состоянии и после окисления при температуре 400 °С в течение ~ 3000 ч при давлении пара 10,3 МПа (табл. 2).

Таблица 1

Исследованные трубы из сплава Э110, подвергнутые окислению при температуре 350 °С в различных средах (вода/пар) (серия № 2)

№№ п/п	Маркировка исх. труб	Внешний диаметр, мм	Исх. состояние	f – параметры		
				f_R	f_T	f_L
1	Н01	13,58	Отожженное	0,58	0,37	0,05
2	Н02	9,0	Нагартованное	0,49	0,47	0,04
3	Н03	6,0	Нагартованное	0,43	0,50	0,07
4	Н04	5,5	Нагартованное	0,42	0,52	0,06
5	Н05	4,5	Нагартованное	0,52	0,42	0,06
6	Н06	4,5	Нагартованное	0,65	0,30	0,05
7	Н07	9,1	РКМ, отожженное	0,58	0,36	0,06

Окончание табл. 1

№№ п/п	Маркировка исх. труб	Внешний диаметр, мм	Исх. состояние	f – параметры		
				f_R	f_T	f_L
8	Н08	9,1	РКМ, отожженное	0,56	0,35	0,09
9	Н09	9,13	РКМ, отожженное	0,57	0,36	0,07
10	Н10*	9,13	РКМ, отожженное	0,52	0,41	0,07
11	Н11*	9,13	РКМ, отожженное	0,49	0,44	0,07
12	Н12*	9,13	РКМ, нагартованное	0,46	0,45	0,09
13	Н13*	9,13	РКМ, нагартованное	0,48	0,42	0,10
14	Н14*	9,13	РКМ, отожженное	0,52	0,39	0,09

Примечание. * – образцы окислялись в течение 1000 ч; ** – РКМ – радиально-ковочная машина.

Таблица 2

Образцы оболочечных труб из сплавов на основе губчатого циркония, окисленных при температуре 400 °С и давлении пара 10,3 МПа в течение ~ 3000 ч (серия № 3)

Номер образца	Легирующие элементы			Толщина пленки, мкм	Примечания
	Fe, ppm	O, ppm	Nb, ppm		
15	240	30	10000	3,9	Окисление при 360 °С и давлении пара 18,6 МПа в течение ~ 3600 ч
16	100	400	10000	7,26	Шлифование + окисление
17	100	400	10000	7,10	Травление + окисление

Фазовый анализ исследованных образцов свидетельствует о преобладании моноклинной фазы диоксида циркония в поверхностных слоях всех исследованных образцов.

Текстурный анализ оболочечных труб и оксидных слоев

Текстуру оболочечных труб в первом приближении можно описать как аксиальную текстуру, у которой базисные нормали перпендикулярны осевому направлению (L) трубы. На фоне аксиальной составляющей выделяется текстурный максимум в R-T сечении ППФ (0001) (R – радиальное и T – тангенциальное направления в трубе), который у большинства исследованных труб отклонен от радиального направления на угол 40–60 ° в сторону тангенциального направления (рис. 8,а). Шлифование внешней поверхности оболочечных труб приводит к существенному изменению кристаллографической текстуры поверхностного слоя (рис. 8,б), состоящему в исчезновении одного из двух

взаимно симметричных текстурных максимумов, располагающихся на горизонтальном диаметре ПФ (0001). Такое изменение текстуры происходит в поверхностном слое толщиной менее 10 мкм; после удаления этого слоя оказывается, что текстура слоя, лежащего ниже, совпадает с первоначальной текстурой прокатки. То есть, в результате шлифования трубы в ее поверхностном слое исходная симметричная двухкомпонентная текстура трансформируется в асимметричную однокомпонентную.

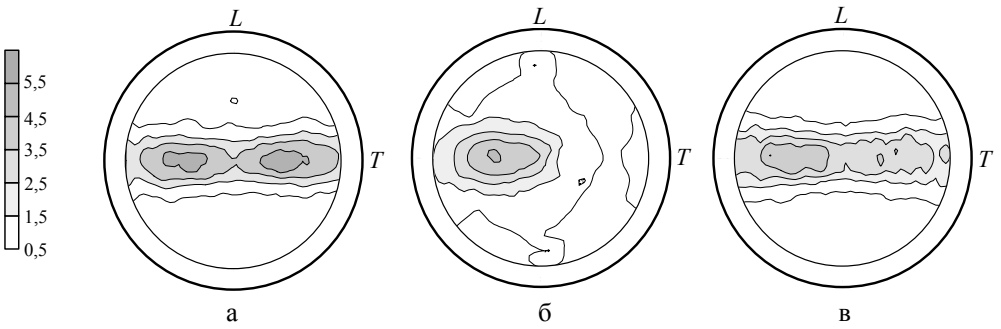


Рис. 8. ППФ $(0001)_{\alpha\text{-}Zr}$: а – оболочечная труба серии 1; б – образец со шлифованной поверхностью (№ 16); в – образец с травленой поверхностью (№ 17)

Анализ кристаллографической текстуры моноклинной фазы оксидных слоев проводили по распределению нормалей <111>. На рис. 9 представлены ППФ {111} оксидных слоев оболочечных труб, окисленных при температурах 360, 400 и 1100 °С. Согласно приведенным на рис. 9,а, б данным, в оксидных пленках формируется кристаллографическая текстура, главные компоненты которой имеют индексы {001} <110>.

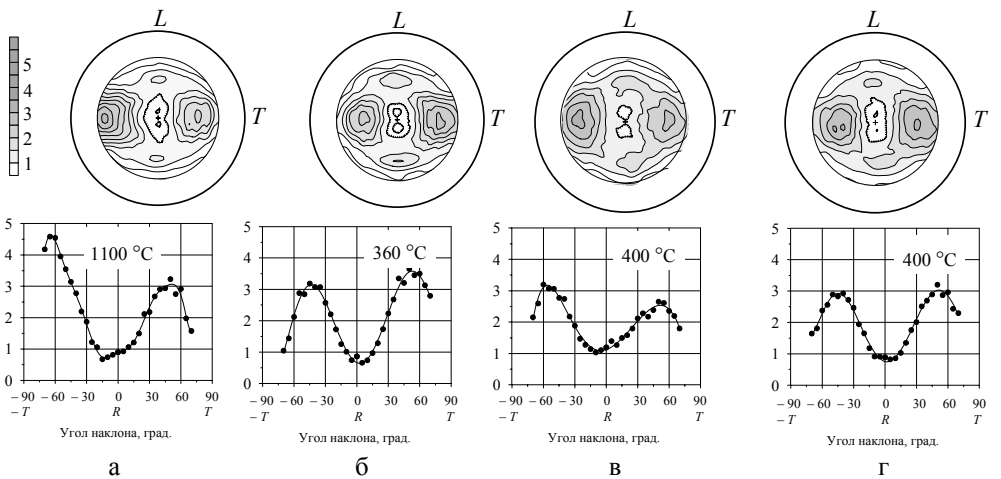


Рис. 9. ППФ (111) оксида циркония в моноклинной фазе: а – оболочечная труба серии 1, окисление при 1100 °С; б – оболочечная труба серии 2, окисление при 360 °С (№ 15); в – образец со шлифованной поверхностью (№ 17); г – образец с травленной поверхностью (№ 16)

Исследуемые оболочечные трубы серий 1 (температура окисления 1100 °С) и 3 (№ 15, $T_{ок}$ = 360 °С), характеризуются типичной ППФ (0001) (на рис. 8,а). Текстурные максимумы слоя ZrO_2, образовавшегося при различных температурах окисления оболочечных труб, располагаются одинаковым образом в сечении ПФ *R*-*T* (рис 9,а, б). Из этого можно сделать вывод, что кристаллографическая текстура оксидных слоев моноклинной модификации не зависит от температуры окисления в диапазоне 350–1100 °С.

Влияние кристаллографической текстуры подложки трубы на текстуру оксидного слоя исследовалось на образцах серии 3 (№№ 16 и 17, $T_{ок}$ = 400 °С). Текстура оксидной пленки, образующейся на шлифованной поверхности оказывается образованной двумя взаимно симметричными максимумами (рис. 9,в) и аналогична текстуре оксидной пленки на травленой поверхности (рис. 9,г). Наиболее простое объяснение этого эффекта связано с тем, что оба основных текстурных максимума на ПФ $\{111\}_{окс}$ отвечают единственной текстурной компоненте, образующейся на шлифованной подложке в соответствии с ориентационным соотношением:

$$\{111\}_{ZrO_2} \parallel (0001)_{\alpha\text{-}Zr};\ \langle 110\rangle_{ZrO_2} \parallel \langle 10.0\rangle_{\alpha\text{-}Zr}.$$

Угловое расстояние между нормалями <111> в моноклинной решетке ZrO_2 близко к 110 °, то есть максимумы отстоят от центра ПФ на ~ 55 °, что и наблюдается на рис. 9.

Кинетика роста оксидных пленок

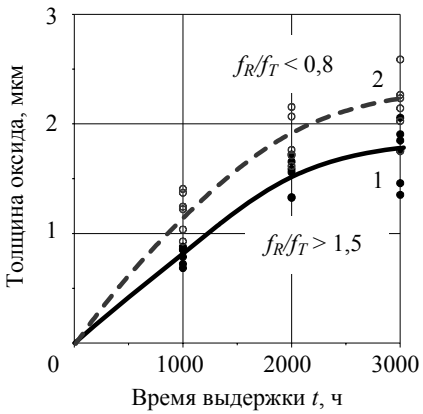


Рис. 10. Зависимость толщины оксидных слоев от времени выдержки:
1 – трубы со значением f_R/f_T > 1,58;
2 – трубы со значением f_R/f_T < 0,82

На образцах серии 2 измеряли толщину оксидных слоев, образовавшихся в воде или в паре в течение 3000 ч. На рис. 10 показано изменение толщины оксидных слоев на последовательных этапах коррозионных испытаний. С увеличением длительности испытаний толщина оксидных слоев растет, причем по мере увеличения времени выдержки образцов скорость роста оксидного слоя падает (рис. 10). Для труб, окисленных в течение 1000, 2000 и 3000 ч, сохраняется зависимость толщины оксидного слоя от кристаллографической текстуры, а именно, при повышении доли базисных нормалей вблизи радиального направления, по сравнению с тангенциальным толщина оксидного слоя, становится меньше (рис. 10). Таким образом, увеличение угла взаимной разориентации базисных нормалей зерен, относящихся к эквивалентным текстурным компонен-

там (0001) ± γ, приводит к ускорению диффузии кислорода в стенку трубы, а уменьшение угла разориентации зерен по базисным нормалям способствует замедлению роста оксидного слоя.

Металлографическое исследование труб с разной текстурой

На всех трубах серии 2 проводились металлографические исследования. Для этого подготавливалось сечение труб, перпендикулярное осевому направлению *L*. Резка труб производилась на электроэрозионном станке. Далее плоскость сечения трубы шлифовали и травили раствором 47 мл HNO_3, 2 мл HF и 1,5 мл $AgNO_3$ с целью выявления гидридов. Примеры металлографических изображений труб с различной ориентацией гидридов представлены на рис. 11. Размеры гидридов, образовавшихся при окислении в паре (рис. 11,б), существенно больше, чем при окислении в воде (рис. 11,а), что характерно для всех исследованных образцов. Таким образом, окисление труб в течение 1000 ч при температуре 350 °С приводит к образованию гидридов циркония, причем их размеры в исследуемых образцах больше в случае окисления в паре при давлении 16,5 МПа, нежели в воде, находящейся под давлением 12,5 МПа.

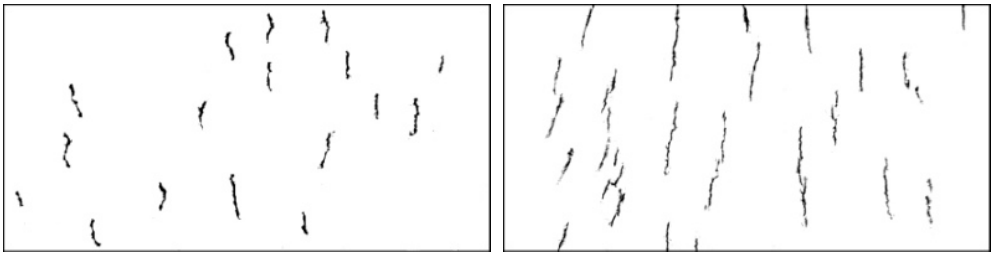


Рис. 11. Распределение гидридов по стенке трубы с текстурным параметром $f_R/f_T = 0{,}81$, окисленных в воде (а) и в паре (б)

Оценку ориентации гидридов с расчетом коэффициента F_n выполняли путем компьютерной обработки металлографических цифровых изображений. На рис. 12. построена зависимость F_n от текстуры исходных труб. Существует пороговое отношение $f_R/f_T = 0{,}8$, ниже которого гидриды ориентируются в радиальном направлении. Последний вариант является неблагоприятным в условиях эксплуатации труб, поскольку в случае действия растягивающих тангенциальных напряжений приводит к образованию трещин. Стоит отметить и то, что коэффициент F_n для образцов, испытанных в воде, несколько выше, нежели для испытанных в паре.

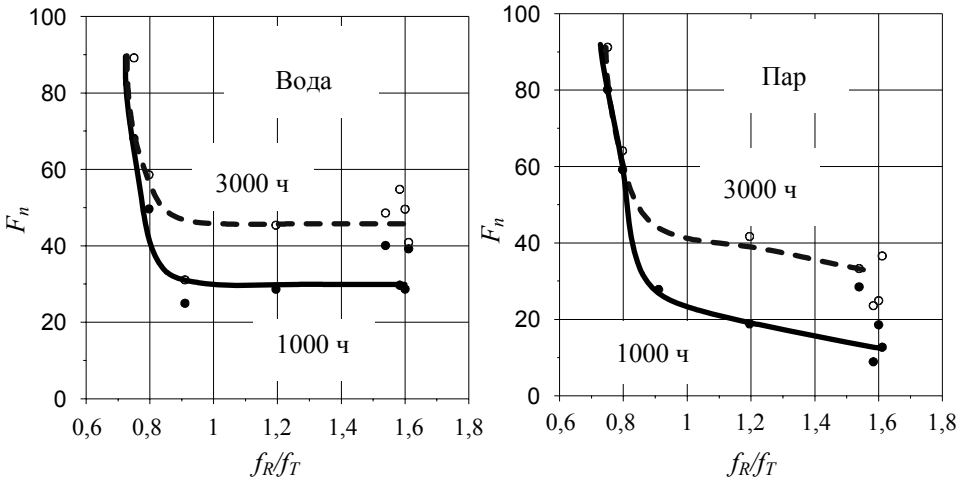


Рис. 12. Зависимость коэффициента ориентации гидридов F_n от текстуры исходных труб

Выводы

1. На поверхности труб, окисленных при температурах 350, 400 и 1100 °С, формируется оксидный слой моноклинной фазы диоксида циркония, характеризующийся одинаковой кристаллографической текстурой {001} <110>.

2. Рассмотрена кинетика окисления оболочечных труб и выявлена зависимость толщины оксидных слоев от параметров кристаллографической текстуры оболочечных труб. Чем ближе текстурный максимум базисных нормалей расположен к радиальному направлению, тем меньше толщина оксидного слоя.

3. В трубах с минимальным значением f_R-параметра (0,42–0,43), когда $f_R/f_T < 0{,}8$, гидриды ориентируются в радиальном направлении, что является неблагоприятным в условиях эксплуатации.

Список литературы

1. Дуглас Д. Металловедение циркония. Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1975. С. 360.

2. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. Пер. с англ. М.: Мир, 1969. С. 392.

3. Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. 2-е изд. Перераб. И доп. М.: Энергоатомиздат, 1994. С. 256.

4. Балашов А. А., Маркелов В. А., Шишов В. Н. и др. Влияние добавок кислорода и железа на прочность, сопротивление ползучести и коррозионную стойкость сплава Э110 // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2008. Вып. 1, № 70. С. 13–20.

5. Тейлор А. Рентгеновская металлография. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1965. С. 663.

6. Русаков А. А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. С. 480.

7. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002. С. 360.

8. Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. С. 631.

9. Бородкина М. М., Спектор Э. Н. Рентгенографический анализ текстуры металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. С. 271.

10. Перлович Ю. А., Исаенкова М. Г. Об определении параметров Кернса, используемых для характеристики кристаллографической текстуры труб из сплавов на основе Zr // Вопросы атомной науки и техники. Тр. конф. «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике». 14–19 июня 1999 г. Алушта, Крым, Харьков, 1999. С. 89–90.

11. Сатыхов Р. Х., Дудкин А. А. Обработка изображений и идентификация объектов в системах технического зрения // Искусственный интеллект. 2006. Т. 3. С. 694–703.

12. Поцепаев Р. В, Петров И. Б. Эффективный алгоритм предобработки изображений для структурных методов распознавания рукописных символов // Исследовано в России. 2003. С. 181–190.

13. Гончаров С. М., Суховей А. А. Этапы генерации уникальных ключевых последовательностей // Доклады ТУСУРа. Июнь 2010. Ч. 1, № 1 (21).

14. Ильясова Н. Ю., Казанский Н. Л., Корепанов А. О. Компьютерная технология восстановления пространственной структуры коронарных сосудов по ангиографическим проекциям // Компьютерная оптика. 2009. Т. 33, № 3. С. 281.

15. Местецкий Л. М. Непрерывный скелет бинарного растрового изображения // International conference graphicon. 1998.

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ НАВОДОРАЖИВАНИЯ НА СОСТОЯНИЕ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ

А. Б. Батеев, В. П. Филиппов, В. А. Идалов, Ю. А. Лауэр

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва
VPFilippov@mephi.ru

Выявлены изменения состояния атомов железа в двойном и четверном (Zr-Fe-Cu-W) циркониевых сплавах при наводораживании до концентраций атомов водорода $H/Zr = 0{,}8–1{,}85$ при температурах 700–750 °С.

Введение

Коррозионные испытания циркониевых сплавов в пароводяной среде приводят к образованию оксидной пленки ZrO_2 на поверхности образцов сплавов. Многочисленные исследования показали, что состав этих пленок содержит фазы и соединения легирующих элементов и в процессе коррозии происходит перераспределение легирующих элементов между этими фазами. Имеется ряд предположений о взаимосвязи коррозионной стойкости сплавов с перераспределением легирующих элементов в оксидных пленках. Однако до конца не ясно является ли причиной хорошей коррозионной стойкости сплавов образование в оксидных пленках определенных фаз, содержащих легирующие элементы, или образование фаз легирующих элементов является следствием коррозионных свойств сплавов. Кроме того, идентификация структурного и фазового состава мелких выделений (несколько нанометров) в пленках даже двойных сплавов является очень трудоемкой задачей, не говоря уже о тройных и четверных. В тех случаях, когда в качестве легирующих элементов используются железо и олово для идентификации состояния атомов легирующих элементов удачно применяется мессбауэровская спектроскопия, имеющая очень высокую селективную чувствительность по этим элементам. При испытаниях сплавов в пароводяной среде некоторые исследователи неоднократно упоминали об образовании гидридных соединений в оксидных пленках. Образование гидридных соединений должно влиять на состояние атомов легирующих элементов, например, железа.

Ранее методом мессбауэровской спектроскопии исследовано влияние наводораживания на состояние атомов железа в соединениях $ZrFe_2$, $Zr_{68}Fe_{34}$, $Zr_{75}Fe_{25}$, в сплаве $Zr_4Fe_2O_{0,6}$ и в сплаве $Zr_{99,6}Fe_{0,4}$ [1, 2]. Главными результатами мессбауэровских исследований являются следующие факты: 1) пренебрежимо малый захват водорода соединением $ZrFe_2$; 2) наличие тенденции распада соединений Zr-Fe в циркониевом углу на $ZrFe_2$ и ZrH_2; 3) образование гидридов, содержащих атомы циркония и железа, при температурах гидрирования 400 °С и ниже до комнатной. Взаимодействие водорода с циркониевым

сплавом зависит как от температуры наводораживания, так и от состава сплава. Снижение температуры гидрирования ниже 400 °С, а так же наличие кислорода в соединении типа Zr_2Fe приводит к возникновению парамагнитных фаз, содержащих одновременно все легирующие элементы. Однако отсутствуют данные о влиянии водорода на состояние атомов железа при их малых концентрациях и при наличии в сплаве других легирующих элементов, а так же при частичном гидрировании.

Целью работы является выяснение влияния атомов водорода на состояние атомов железа в фольгах двойного сплава Zr-1,2 % Fe и сложнолегированного сплава Zr-1,2 % Fe-0,8 % Cu-0,64 % W, подвергнутых гидрированию до разных концентраций водорода.

Подготовка образцов

Для плавки образцов использовали иодидный цирконий, железо с обогащением 95 % по изотопу ^{57}Fe, технически чистые медь и вольфрам. Плавки проведены в электродуговой печи в атмосфере очищенного аргона. Были проведены не менее пяти переплавок. Далее выплавленные образцы сплавов подвергались ковке, горячей прокатке в медной оболочке при 750 °С до толщины 2,7 мм и далее холодной прокатке с промежуточными отжигами до толщин 20–40 мкм. Насыщение водородом образцов сплавов циркония проводили следующим образом. Образцы вырезались в виде пластинок размером $10 \cdot 10$ мм^2. С целью предотвращения гофрирования фольги в процессе гидрирования, заготовленные фольги помещали между пластинами из молибдена, которые скреплялись винтами. Такие сборки загружали в вакуумный аппарат, откачиваемый до 10^{-2} мм рт. ст., и засыпали гетером (порошок циркония) для предотвращения окисления поверхности в процессе гидрирования.

Наводораживание проводили при температуре 700–750 °С при постепенном наращивании давления водорода в аппарате до заданного значения с последующим выдерживанием в течение 3–4 ч. Содержание водорода определялось методом вакуумной экстракции. Так как образцы фольг были малы для выполнения анализа, то определялось содержание водорода в засыпке, и это значение принималось за содержание в исследуемых фольгах.

При скорости подачи водорода в камеру 10 см^3/ч на 1 г загрузки до давления 1–2 атмосферы образцы получались без трещин, а содержание водорода соответствовало составу $H/Zr = 1{,}85$. Для получения образцов с меньшим содержанием водорода использовались меньшие, чем 10 см^3/ч, скорости подачи газа до давлений, меньших, чем атмосферное. После наводораживания в образце бинарного сплава содержание водорода соответствовало составу $ZrH_{1,85}$. Образцы четверного сплава имели состав $ZrH_{0,4}$, $ZrH_{0,8}$, $ZrH_{1,2}$, $ZrH_{1,6}$, $ZrH_{1,85}$. Образцы имели матовый цвет без видимых трещин на поверхности. Они обладали высокой хрупкостью и легко ломались при небольшой их деформации. Полученные образцы служили поглотителями в мессбауэровских исследованиях.

Мессбауэровские исследования

Мессбауэровские исследования проводились при комнатной температуре. Использованы источники $^{57}\mathrm{Co(Cr)}$ и $^{57}\mathrm{Co(Ro)}$. Проведены исследования сразу после гидрирования и на одном образце через 20 лет, как в режиме пропускания, так и в режиме регистрации электронов конверсии, с целью выяснения изменения фазового состава приповерхностных слоев. Изомерные сдвиги приведены относительно центра линий α-Fe. В качестве примера спектры приведены на рис. 1–3.

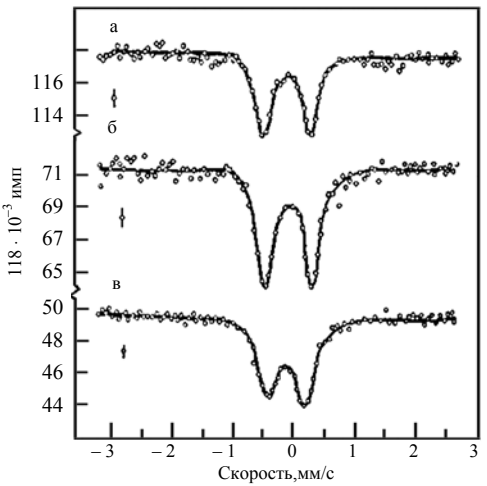


Рис. 1. Мессбауэровские спектры: а) сплава Zr + 24 мас. % Fe; б) сплава Zr + 1,21 мас. % Fe; в) сплава Zr + 1,21 мас. % Fe + 0,81 мас. % Cu + + 0,41 мас. % W

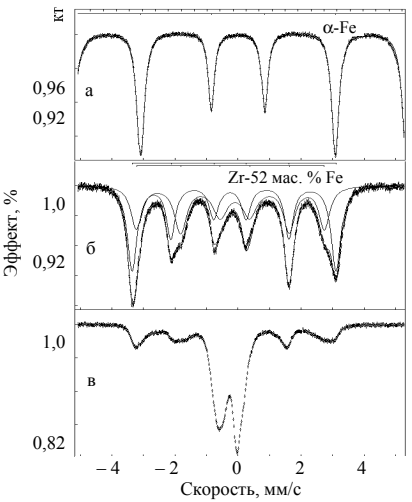


Рис. 2. Мессбауэровские спектры: а) α-Fe; б) сплава Zr-52 мас. % Fe; в) четверного сплава, наводороженного до концентрации H/Zr = 0,8 через 20 лет

В исходных образцах сплавов железо находится в виде интерметаллидных соединений, а спектры (рис. 1) представляют собой линии квадрупольного расщепления с изомерным сдвигом $IS = (-0{,}32 \pm 0{,}03)$ мм/с и квадрупольным расщеплением $QS = (0{,}84 \pm 0{,}09)$ мм/с для двойного сплава и $QS = (0{,}64 : 0{,}74)$ мм/с для четверного сплава, которые соответствуют параметрам интерметаллидного соединения Zr_3Fe в этих сплавах с включениями атомов дополнительных легирующих элементов как Cu, W [3]. При насыщении водородом вид спектров меняется в зависимости от концентрации водорода и состава сплава. На рис. 3 приведены спектры обоих сплавов, насыщенных водородом до состава $ZrH_{1,85}$. На рис. 3,а–е видно, что по мере роста концентрации водорода вид спектров меняется. Уменьшается доля парамагнитной фазы, представленной линиями квадрупольного расщепления в центре спектра и растет доля магнитной части, представленной линиями сверхтонкого магнитного расщепления. Причем по мере роста концентрации линии сверхтонкого магнитного расщепления становятся не только более широкими, но и сдвигаются к центру спектра. При наибольшей концентрации водорода спектр наводороженного образца двойного сплава

представляет собой линии квадрупольного расщепления ($IS = 0{,}10 \pm 0{,}05$ мм/с, $QS = 0{,}25 \pm 0{,}05 \pm$ мм/с). Эти параметры спектра соответствуют согласно работе [2] Zr-Fe гидриду.

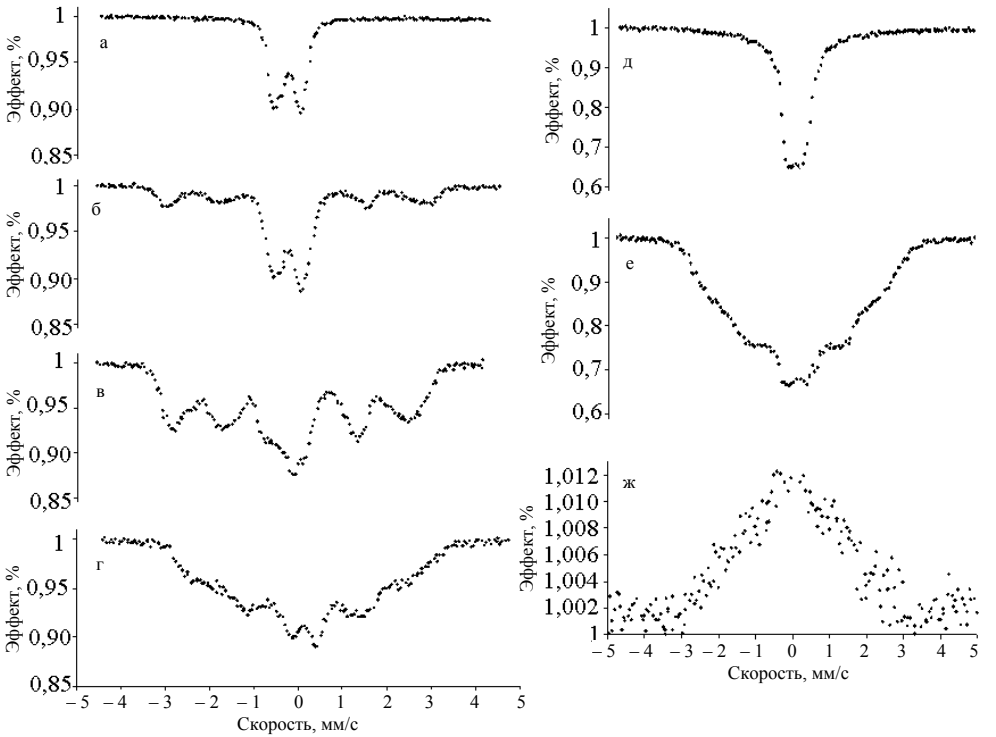


Рис. 3. Мессбауэровские спектры наводороженных образцов четверного сплава до концентраций водорода, соответствующих атомному соотношению H/Zr: а) 0,4; б) 0,8; в) 1,4; г) 1,6; е) 1,85; ж) 1,85 в режиме регистрации конверсионных электронов; д) двойного сплава 1,85

Однако в работе [3] такое состояние объясняется возникновением твердого раствора железа в гидридах ZrH. Состояние четверного сплава при этой же концентрации водорода существенно отличается от двойного сплава. На рис. 3,е видно, что кроме парамагнитной фазы имеется большая доля магнитной фазы, представленной непрерывным распределением линий сверхтонкого магнитного расщепления. Принимая во внимание, что образцы сплавов подвергались идентичным обработкам, эти различия можно объяснить только наличием дополнительного легирования. Таким образом, присутствие в сплавах атомов меди и вольфрама оказывают существенное влияние на взаимодействие водорода со сплавом и его элементами, в частности с железом. На этом же рис. 3, ж, представлен спектр, полученный с поверхностного слоя ~0,3 мкм методом конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии (КЭМС). Сопоставляя вид спектров рис. 3, е, ж можно утверждать, что они практически идентичны в пределах погрешности измерения. Это означает, что при взаимодействии образца с воздухом в его поверхностных слоях не происходит изменений фазового состава, то есть нет взаимодействия с кислородом или азотом.

Что касается интерпретации линий сверхтонкого расщепления магнитных фаз, проявляющихся на всех спектрах четверного сплава и двойного сплава [3], то в литературе имеются разные объяснения. В работе [3] выдвигается предположение, что образуются твердые растворы железа в гидридах ZrH и ZrH_2. Различный вид спектров образцов сплавов с разным составом при одинаковой концентрации водорода объясняется влиянием дополнительных легирующих элементов. В работах [1, 2, 4] для сплавов с большими концентрациями железа обсуждается возможность образования частиц интерметаллического соединения $ZrFe_2$, причем их содержание зависит от температуры наводораживания и от концентрации водорода. Обоснованием выводов в работе [2] служит то, что при низких концентрациях водорода, согласно магнитным измерениям, образец является магнитным и при этом наблюдаются линии сверхтонкого магнитного расщепления. В работах [1, 2, 4] спектры сравниваются со спектром соединения $ZrFe_2$ и совпадение параметров спектров изучаемых образцов с параметрами спектров этого соединения служит основой вывода, что в процессе наводораживания происходит преобразование интерметаллида Zr_3Fe в $ZrFe_2$. В нашей работе получен спектр образца сплава по составу близкого к стехиометрическому составу $ZrFe_2$ (рис. 2, б) и спектр образца четверного сплава с концентрацией водорода $Zr/H = 0{,}8$ (рис. 2, в) после длительного хранения на воздухе при комнатной температуре. Анализ параметров этих спектров, а так же спектров, полученных сразу после наводораживания (рис. 3, б, в, г, е), позволяет сделать вывод, что в образцах при наводораживании возникают частицы, имеющие спектры по своим параметрам и виду близкие к параметрам соединения $ZrFe_2$. В работе [4] приводится спектр этого соединения, которое соответствует стехиометрическому составу. Спектр обрабатывался системой двух шестилинеек со слабо разрешенными линиями. В настоящей работе обработать спектр (рис. 2, б) по такой модели с удовлетворительным среднеквадратичным отклонением не удавалось. На рисунке приводятся линии двух систем магнитного расщепления. Обработка спектра образца сплава Zr-Fe-Cu-W, наводороженного до состава $ZrH_{0,8}$ (рис. 2, в) и имеющего линии по положению очень близкие к линиям соединения $ZrFe_2$, так же не приводит к удовлетворительным результатам. В работе [5] подобные явления объясняются наличием неоднородности локального окружения, приводящей к изменению параметров сверхтонкого взаимодействия. Анализ спектров одного и того же образца $\left(ZrH_{1,85}\right)$ (рис. 2, в, рис. 3, б) приводит к предположению, что в процессе выдержки при комнатной температуре произошел переход части атомов железа из намагниченного состояния в парамагнитное, что следует из относительного возрастания интенсивности линий квадрупольного расщепления и уменьшения интенсивности линий сверхтонкого магнитного расщепления.

Таким образом, при наводораживании циркониевых сплавов происходят сложные процессы фазовых превращений, которые зависят как от температуры и длительности наводораживания, так и от состава сплавов. Для понимания этих процессов необходимы комплексные исследования, включающие рентгеноструктурный анализ и электронную микроскопию.

Выводы

1. Исследовано изменение состояния атомов железа в образцах сложнолегированного циркониевого сплава (Zr-1,2 вес. % Fe-0,8 вес. % Cu-0,64 вес. % W) и двойного сплава (Zr + 1,21 вес. % Fe) при разных концентрациях насыщения водородом, соответствующих атомному соотношению H/Zr: от 0,4 до 1,85 после наводораживания и для образца с 0,8 через 20 лет.

2. Выяснено, что состояние атомов железа в образцах двойного (Zr-1,2 % Fe) и четверного (Zr-1,2 % Fe-0,8 % Cu-0,64 % W) сплавов после наводораживания зависят от ряда факторов.

В двойном сплаве при содержании водорода $1{,}85 H/Zr$ образуется только парамагнитная фаза, вероятно являющаяся гидридом, и содержащая атомы Zr, Fe и H. Определение параметров мессбауровского спектра данной фазы позволит использовать значения данных параметров при расшифровке спектров оксидных пленок и возможно в дальнейшем поможет подтвердить или опровергнуть наличие гидридных фаз в оксидных пленках циркониевых сплавов.

В четверном сплаве кроме парамагнитной фазы имеются магнитные фазы с непрерывным распределением магнитных полей на ядрах атомов железа от значений соответствующих стехиометрическому соединению $ZrFe_2$ до более малых значений, вызванных по-видимому, как наличием размерного фактора частиц образовавшихся магнитных фаз , так и наличием легирующих элементов Cu и W атомы которых могут находится в ближайшем окружении атомов железа в кристаллической решетке.

3. Показано, что в процессе хранения при комнатной температуре происходит преобразование одного вида фаз в другой вид, а именно для образца с содержанием водорода $H/Zr = 0{,}8$ относительное содержание магнитных фаз, предположительно $ZrFe_2$, уменьшается, а содержание парамагнитной фазы Zr-Fe-Cu-W-H возрастает, что свидетельствует о возможности диффузионных процессов при комнатной температуре и преобразование одних фаз в другие.

Список литературы

1. Aubertin F., Gonzer U., Campbell S. J. Hydrogen in Zr-Fe alloys: Mössbauer effect study // Less.-Common Met. 1984. Vol. 101. P. 437–440.

2. Aubertin F., Gonzer U., Campbell S. J. Hydride formation by zirconium-ironalloys and phase $Zr_4Fe_2O_{0,6}$ // J. Phys. F: Met.Phys. 1984. Vol. 14. P. 2213–2223.

3. Бабикова Ю. Ф., Грузин П. Л., Иванов А. В. и др. Применение метода ЯГР для исследования перераспределения атомов железа в циркониевом сплаве при коррозии // Атомная энергия. 1975. Т. 38. Вып. 3. С. 138–143.

4. Aubertin F., Gonser U., Stewart J. et. al. An appraisal of the phases of the zirconium-iron system // Z. Metallk. 1985. Vol. 76, N 4. P. 237–244.

5. Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов / Под ред. А. Вертеша, Д. Надя. Пер. Ю. Д. Перфильева. М.: Мир, 1998.

ВЛИЯНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ НА ДИФФУЗИОННУЮ ПОДВИЖНОСТЬ АТОМОВ ИНДИЯ В ФОЛЬГАХ СПЛАВА Pd-In-Ru

И. С. Левин, В. М. Авдюхина, О. В. Акимова, Г. П. Ревкевич

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2
vmaphys@gmail.com

Используя метод прецизионной рентгеновской дифрактометрии, проведен анализ изменения периода решетки, величины упругих напряжений, интегральной интенсивности и интегральной ширины для ряда дифракционных максимумов фольги сплава Pd-In-Ru толщиной 50 мкм в процессе ее длительной релаксации в нормальных условиях после электролитического гидрирования. Обнаружены немонотонные изменения концентрации атомов индия в приповерхностном слое фольги, увеличение диффузионной подвижности атомов индия, в том числе и для больших времен релаксации после гидрирования.

Введение

В настоящее время чистый водород используется во многих технологических сферах. В частности, водород применяется в металлургии (для восстановления некоторых цветных металлов из их оксидов), в химической промышленности (для синтеза хлороводорода, аммиака для дальнейшего получения азотных удобрений, и др.), в стекольной, пищевой и др. областях. В свете развития микроэлектроники и солнечной энергетики водород нашел свое применение в получении особо чистого кремния для микросхем и солнечных батарей, Помимо всего прочего, чистый водород – перспективное топливо в развивающейся водородной энергетике, что особенно важно в свете постепенно истощающихся запасов традиционных углеводородов и экологических последствий их использования.

В связи с этим встает вопрос о получении достаточно чистого водорода в необходимых количествах. В природе водород, как правило, существует либо в связанном виде, либо в составе различных газовых смесей. В настоящее время наиболее экологически чистым способом его получения является способ, основанный на использовании водородопроницаемых мембран в качестве фильтров для промышленных сбросовых газовых смесей. Для получения особо чистого водорода (99,9999 %) используются фильтры из фольг чистого палладия, который обладает высокой степенью водородопроницаемости [1]. Однако слабым звеном эксплуатации таких фольг является их недостаточная надежность, поскольку под воздействием водорода они быстро разрушаются. Для увеличения срока их службы используют допирование чистого палладия атомами раз-

личных металлов с целью повышения как водородопроницаемости, так и твердости, прочности и пластичности мембран, что особенно важно, поскольку мембраны представляют собой фольги толщиной несколько десятков микрометров.

Несомненно, что характер изменения прочностных характеристик мембран существенным образом будет зависеть от структурной эволюции фольги после гидрогенизации. Для ряда сплавов на основе палладия известно, что эволюция структурных характеристик в них носит немонотонный характер, который сохраняется десятки тысяч часов после гидрирования, даже тогда, когда в системе практически не остается водорода [2–4]. Прежде всего, речь идет о немонотонном перераспределении атомов компонент в матрице палладиевого сплава. Этот процесс может идти достаточно быстро вследствие того, что при гидрировании в матрице сплава может образовываться большое количество вакансий [5–6], которые способствуют существенному увеличению коэффициента диффузии компонент сплава. Ясно, что заранее предсказать ход изменения структурной эволюции в водородосодержащих сплавах нельзя, поскольку такие системы являются открытыми и неравновесными.

В настоящее время одними из перспективных мембран для получения особо чистого водорода считаются сплавы системы Pd-In-Ru, способность которых поглощать водород в некотором интервале концентраций индия в 2–3 раза выше, чем у сплавов системы Pd-Ag и B_1, используемых в настоящее время для получения особо чистого водорода [7]. Прочностные характеристики таких сплавов также превосходят фольги чистого палладия. Кроме того, для разделения смесей хлорсиланов с водородом также стали использовать мембраны системы Pd-In-Ru. Использование мембранной технологии обеспечивает возможность реализации безотходной, технологически замкнутой схемы получения высокочистого кремния, который широко используется в микроэлектронике и в солнечной энергетике [8]. Схема этого процесса приведена ниже:

$$SiCl_4 + H_2 \rightarrow SiHCl_3 + HCl \cdot SiHCl_3 + H_2 \rightarrow Si + 3\ HCl. \qquad (1)$$

Поскольку данных об изучении структурных характеристик сплавов Pd-In-Ru и Pd-In-Ru-H в литературе нет, то именно фольги сплавов этой системы в процессе релаксации после гидрирования стали объектом исследования данной работы.

Методика исследования и приготовления образцов

Изучался образец сплава Pd-5,3 ат. % In-0,5 ат. % Ru. Фольга, толщиной 50 мкм, была получена в ИМЕТ РАН им. Байкова методом электродугового сплавления и холодной прокаткой заготовок на четырехвалковом прокатном стане с промежуточными вакуумными отжигами (при температуре 900 °С в течение 1 ч). Изготовление исследуемой 50 мкм фольги осуществлялось за двадцать проходов.

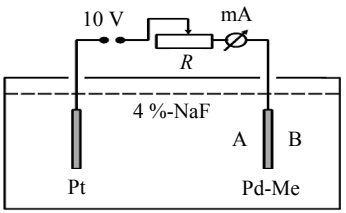


Рис. 1. Схема гидрирования образца

Образец электролитически насыщался водородом (электролит – 4 % водный раствор NaF) в течение 0,5 ч при плотности тока 10 мА/см^2. После насыщения образец хранился в нормальных условиях. Схема гидрирования приведена на рис. 1. Дифракционная картина регулярно фиксировалась в течение 500 ч и через 8200 ч после гидрирования с обеих сторон фольги: со стороны насыщения (сторона «А») и со стороны, противоположной стороне насыщения (сторона «В»).

Работа выполнялась методами рентгеновской дифрактометрии с использованием монохроматизированного Cu-$K_{\alpha 1}$ излучения. При используемой схеме фокусировки рентгеновских лучей по Брегу-Брентано объем областей когерентного рассеяния (ОКР), участвующих в образовании любого дифракционного максимума, остается одним и тем же, тогда как глубина проникновения рентгеновских лучей (РЛ) зависит от угла дифракции. Так, 99 % интенсивности дифракционной линии (111) (при используемой длине волны рентгеновского излучения) регистрируется от слоя глубиной в 3 мкм от поверхности образца, а линии (400) – от слоя в 6 мкм. Вследствие этого данные, полученные из анализа дифракционной картины линий (111) и (200), могут характеризовать состояние фольги сплава в приповерхностном слое (от 0 до 3 мкм), а данные, полученные из дифракционных максимумов (222) и (400) – состояние системы в полном облучаемом слое фольги (от 0 до 6 мкм).

Учитывая небольшую концентрацию атомов рутения в исследуемом сплаве и то, что атомные радиусы палладия и рутения различаются всего на 2 %, при определении концентрации атомов индия из расчетов периода решетки использовалась зависимость Вегарда для сплава Pd-In [9], а для анализа данных, полученных после насыщения образца водородом, использовалась диаграмма состояния системы Pd-In-H [9], которые представлены на рис. 2.

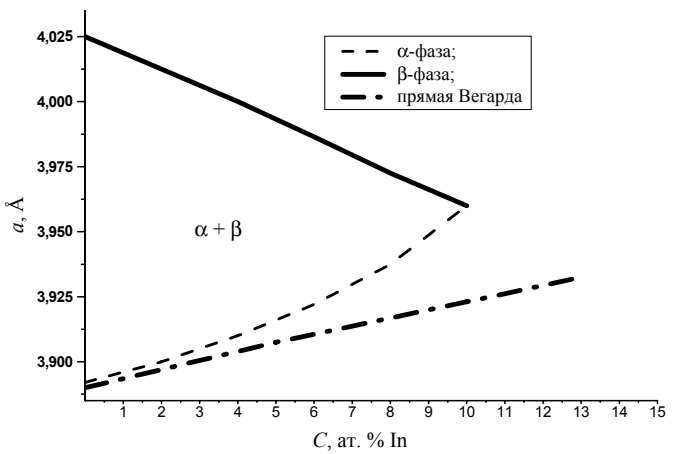


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Pd-In-H и прямая Вегарда для системы Pd-In [9]

Анализ формы дифракционных максимумов проводился с использованием пакета программ «Fityk-0.9.4.» и «Origin-7.5», которые позволяли определять характеристики дифракционных кривых в случае их сложной формы.

Известно [10], что насыщение водородом отожженных и деформированых образцов приводит к тому, что величина периода решетки кубических систем a_{hkl} становится зависящей от индексов дифракционной линии (hkl). Наблюдаемая зависимость хорошо описывается формулой Ройсса [11]:

$$a_{hkl} = a_0 + a_0 \sigma K_{hkl}, \tag{2}$$

где a_0 − период неискаженной кубической решетки; σ – величина упругих напряжений, направленных вдоль поверхности образца; K_{hkl} − параметр, зависящий от упругих постоянных кристалла и кристаллографического направления:

$$K_{hkl} = S_{12} + \left(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44} \right) \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{\left(h^2 + k^2 + l^2 \right)^2}, \tag{3}$$

где S_{11}, S_{12}, S_{44} − коэффициенты упругой податливости.

В (2) величина σ может иметь разный знак. Так $\sigma > 0$, если упругие напряжения являются напряжениями растяжения, а $\sigma < 0$ – если напряжениями сжатия. Дефектами, обеспечивающими аналогичный эффект зависимости a_{hkl} от индексов дифракционных линий, являются плоские дефекты большого размера, удельный объем которых отличается от удельного объема матрицы сплава. В [11] дефекты, имеющие больший удельный объем, чем матрица, были названы D-M (дефект-металл) – комплексами, а дефекты, имеющие меньший удельный объем – H-D-M-V-(водород-дефект-металл-вакансия) комплексами. При насыщении водородом в матрице сплава образуется большое количество вакансий, за счет чего в отожженных (и деформированных) образцах возникают плоские дефекты, которые затем обогащаются водородом, атомами металла и вакансиями [12]. В этом случае $\sigma > 0$ и дефектами являются H-D-M-V-комплексы. Абсолютная величина упругих напряжений зависит от количества таких комплексов и их мощности. При дегазации (в процессе релаксации) водород и вакансии могут уходить из H-D-M-V-комплексов и дефекты трансформируются в D-M-комплексы ($\sigma < 0$).

После насыщения исследуемого образца водородом наблюдались две системы дифракционных линий, относящиеся к богатой водородом β- и обедненной водородом α-фазам. Для β-фазы, доля которой после гидрирования для ряда дифракционных максимумов была близка к 95 %, регистрировались дифракционные линии (111), (200), (220) (222) и (400), а для α-фазы только линии (111) и (200).

Заметим, что периоды решетки, рассчитанные из положения максимума дифракционной линии для двух порядков отражения по (2), должны быть одинаковыми только в случае, если атомы водорода и индия однородно распределены по всей глубине исследуемого образца. В противном случае рассчитанные из эксперимента периоды решетки a_{hkl} и a_{2h2k2l} будут разными.

Количество растворенного в решетке водорода $n_{\mathrm{H}}/n_{\mathrm{Pd\text{-}In}}$ определялось из соотношения:

$$n_{\mathrm{H}}/n_{\mathrm{Pd\text{-}In}} = 4,22\Delta a\,(\text{Å}), \tag{4}$$

где Δa – увеличение периода решетки за счет вхождения водорода в матрицу сплава по сравнению с исходным периодом решетки без водорода.

Концентрация вакансий оценивалась, когда в матрице сплава практически отсутствовали атомы водорода. Расчет концентрации одиночных вакансий проводился по формуле:

$$n_{V_{\mathrm{ac}}} = \frac{3\Delta a}{0,22a}, \tag{5}$$

где Δa – уменьшение периода решетки за счет вакансий, находящихся в матрице; a – средний период решетки, (0,22)-изменение объема при образовании одной вакансии.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Как было сказано выше, гидрирование приводит к образованию в фольге исследуемого сплава двух фаз, обогащенных водородом: β-фазы, содержащей количество водорода $n_{\mathrm{H}}/n_{\mathrm{Pd\text{-}In}} = 0,35$, и α-фазы с содержанием водорода $n_{\mathrm{H}}/n_{\mathrm{Pd\text{-}In}} = 0,04$.

Было установлено, что процесс $\beta \rightarrow \alpha$ превращения со стороны «А» характеризуется наличием инкубационного периода. Он составляет порядка 300 ч для ОКР (100) и 150 ч для ОКР (111) и может быть описан дебаевским законом

$$P = P_0 \exp(-t/\tau), \tag{6}$$

где P – содержание β-фазы; P_0 – исходное содержание этой фазы на момент насыщения. Был проведен расчет времени релаксации, который показал, что величина τ для ОКР (100) составляет порядка 2200 ч, а для ОКР (111) – 4500 ч.

Таким образом, если скорость $\beta \rightarrow \alpha$ превращения со стороны «А» остается постоянной все время наблюдения, то в соответствии с дебаевским законом можно рассчитать значения содержания β-фазы после 8200 ч релаксации. Расчеты показали, что для ОКР (100) доля β-фазы должна составлять 2,5 %, тогда как для ОКР (111) она должна составить порядка 14,5 %. Проведенные измерения показали, что действительно, для ОКР(100) после 8200 ч релаксации дифракционные линии, соответствующие β-фазе, в исследуемом образце не обнаружились; в ОКР (111) ее наличие было зафиксировано. Различие в остаточной концентрации β-фазы для областей разной ориентировки дополнительно свидетельствует о различной скорости протекания фазового $\beta \rightarrow \alpha$ превращения для разных ОКР: она выше для ОКР (100) и ниже для ОКР (111).

Со стороны «В» образца в ОКР (111) β-фаза образовалась в меньшем количестве, чем со стороны насыщения, и ход изменения ее содержания отли-

чался от стороны «А». На 500 ч релаксации концентрация β-фазы практически не изменилась, т. е. можно констатировать, что скорость $\beta \rightarrow \alpha$ превращения в ОКР (111) мала.

Для ОКР (100) процесс $\beta \rightarrow \alpha$ превращения характеризовался наличием двух инкубационных периодов: 0–150 и 220–400 ч релаксации. За 500 ч доля β-фазы в ОКР этой ориентировки уменьшилась на 25 %. Если предположить, что процесс $\beta \rightarrow \alpha$ превращения может быть описан также дебаевским законом и он остается неизменным на протяжении всего времени наблюдения, то на 8200 ч релаксации в исследуемой фольге количество β-фазы со стороны «В» для ОКР (111) должно быть больше, чем со стороны насыщения. Однако, проведенные измерения показали, что это не так. Дифракционных максимумов, относящихся к β-фазе со стороны «В», через 8200 ч нам обнаружить практически не удалось. Это свидетельствует, о том, что закон дегазации со стороны «В» в процессе длительной релаксации не оставался дебаевским.

Был проведен анализ формы дифракционных линий после гидрогенизации. На рис. 3 приведены экспериментальные дифрактограммы линий β-фазы (111), (200), (220) и (400) для ряда состояний со стороны насыщения («А»). В исходном состоянии все дифракционные максимумы были симметричными (рис. 3,а) и хорошо описывались функцией Гаусса. После гидрирования в первые часы релаксации дифракционные линии (111) и (200) также остались симметричными, однако их ширина возрасла в полтора раза по сравнению с исходным состоянием (рис. 3,б). Следует отметить, что поскольку период решетки в зависимости от концентрации атомов индия существенно больше меняется для β-фазы, чем для твердого раствора замещения (рис. 2), то если распределение атомов индия в матрице исследуемого сплава не является δ-функцией, то ширина линий при образовании β-фазы должна возрастать. Уширение линий α-фазы (в области 4–6 ат. % In) будет заметно меньше.

Из рис. 3,б также видно, что через 1ч после гидрирования форма линий (220) становится слегка асимметричной, а асимметрия линии (400) проявляется в еще большей степени. Если эти дифракционные линии разложить на составляющие, которые описываются функциями Гаусса, то со стороны больших углов дифракции появляется дополнительный пик. Заметим, что линия (111) регистрируется в первые полчаса после насыщения, а линия (400) – по прошествии 3,5 ч.

При увеличении времени релаксации до 25 ч (рис. 3,в) асимметричными становятся также и дифракционные линии (111) и (200). Однако на дифрактограммах этих линий дополнительный пик появляется со стороны меньших углов дифракции. Линия (220) имеет два дополнительных пика; у линии (400), по-прежнему, наблюдается пик со стороны больших углов дифракции.

Подобная картина наблюдается и для 75 ч релаксации (рис. 3,г). Затем линии (111) и (200) становятся вновь симметричными, а асимметрия линий (220) и (400) проявляется в меньшей степени (рис. 3,д).

Проведенный анализ показал, что появление дополнительных пиков на дифрактограммах линий (200) и (400) с разных сторон от основного пика однозначно свидетельствует о том, что характер распределения индия по глу-

бине образца оказывается разным на разных глубинах фольги, поскольку в противном случае дополнительные пики наблюдались бы на всех дифрактограммах с одной стороны от основного пика.

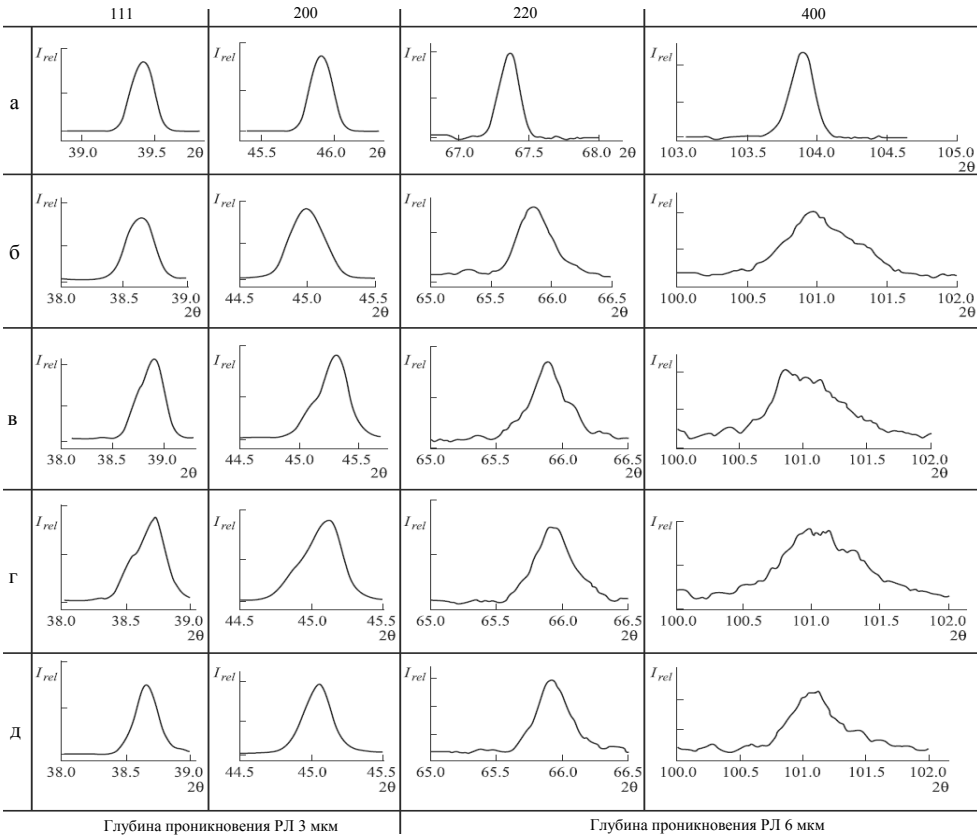


Рис. 3. Дифрактограммы линий β-фазы (111), (200), (220) и (400) для ряда состояний: а – исходное состояние; б – 1 ч после гидрирования; в – 28 ч после гидрирования; г – 78 ч после гидрирования; д – 315 ч после гидрирования

Были проведены расчеты величины a_{hkl} для линий β-фазы, представленные на рис. 4. Видно, что в течение первых трех часов релаксации для стороны «А» a_{111} и a_{200} практически совпадают, затем a_{111} становится больше a_{200}. Последнее означает, что большая часть образовавшихся при насыщении вакансий к 25 ч релаксации трансформировалась в дислокационные петли, которые поглотили водород, вакансии и атомы металла, т. е. образовались H-D-M-V-комплексы. После 100 ч релаксации a_{111} становится меньше a_{200}. Это есть результат того, что из H-D-M-V- комплексов начинают постепенно уходить водород и вакансии.

Необычным является то, что в течение всего времени релаксации a_{400} меньше a_{200}. Это возможно лишь в том случае, если распределение индия и водорода в полном слое (за это отвечает a_{400}) и в приповерхностном слое (за это отвечает a_{200}) разное.

Ход кривых для стороны «В», как видно из рис. 4, существенно отличается от того, что наблюдалось со стороны насыщения. Действительно, не наблюдается рост величины a_{111} в первые часы релаксации (с этой стороны дифракционная картина фиксировалась начиная с 10 ч релаксации), а затем ее существенное падение. Похожим образом менялась и величина a_{200}. Сохранялось только соотношение между этими величинами: сначала a_{111} больше a_{200}, затем a_{200} больше a_{111}. Это означает, что к 10 ч релаксации со стороны «В» в матрице сплава существуют H-D-M-V-комплексы, которые затем теряют водород и вакансии. Период a_{400} меняется аналогично тому, что наблюдалось со стороны насыщения, но по отношению к периоду решетки a_{200} эти изменения имеют другой характер. Так, для трех состояний $a_{400} = a_{200}$, а для одного состояния $a_{400} > a_{200}$. В остальных случаях $a_{400} < a_{200}$, но разница между их величинами существенно меньше, чем со стороны насыщения. Период решетки ОКР (110) для всех состояний меньше периодов решетки в остальных ОКР.

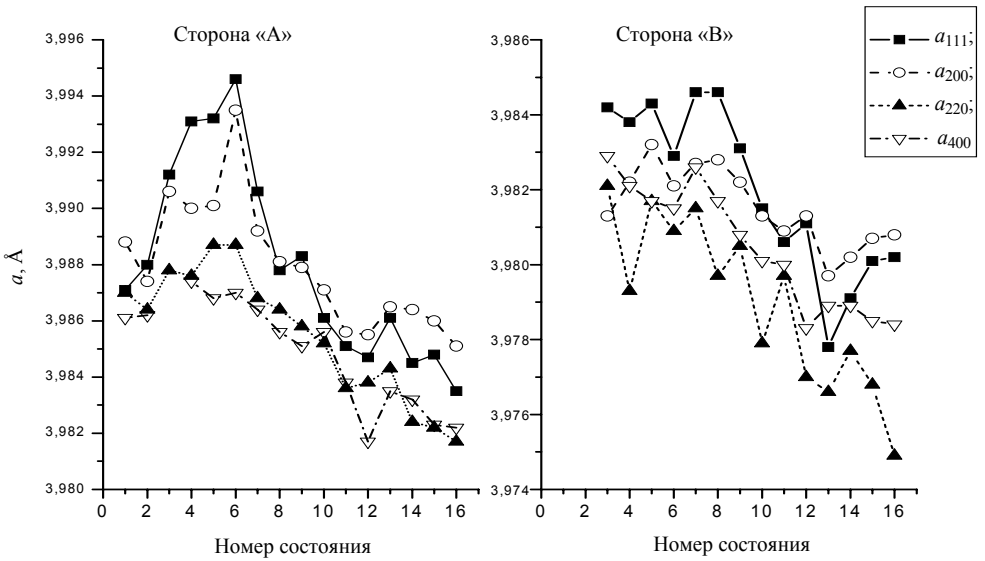


Рис. 4. Изменение a_{hkl} в процессе релаксации

Приведенные данные дают возможность заключить, что со стороны «В» изменение величин a_{hkl} носит другой характер, чем со стороны насыщения.

Были рассчитаны величины a_0 для приповерхностного и полного слоев. Результаты расчетов приведены на рис. 5.

Из рисунка видно, что в первые часы релаксации величины a_0 для приповерхностного слоя и для полного слоя со стороны «А» в пределах ошибок их определения совпадают. Согласно диаграмме состояния системы Pd-In-H при концентрации индия 5,3 ат. % β-фаза должна иметь период решетки, равный 3,990 Å. Однако найденный из эксперимента период решетки ($a_0 = 3{,}987$ Å) оказался заметно меньшим. Наблюдаемое уменьшение периода решетки мож-

но объяснить образованием в процессе насыщения образца водородом большого количества одиночных вакансий в матрице сплава. Расчет показывает, что концентрация вакансий составляет 1,2 %.

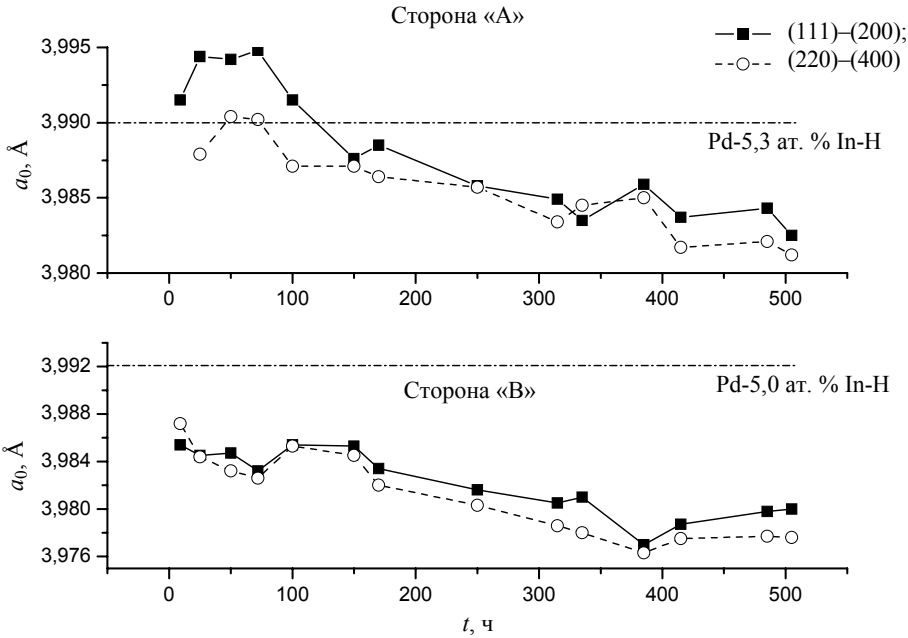


Рис. 5. Изменение периода решетки от времени релаксации для поверхностного (3 мкм) и полного (6 мкм) слоев

Из рис. 5 видно, что при дальнейшем увеличении времени релаксации периоды решетки в приповерхностном и полном слоях возрастают, но в существенно разной степени. Увеличение периода решетки для приповерхностного слоя со стороны «А» идет с большей скоростью: за 25 ч релаксации он вырос до величины 3,995Å, превысив период решетки для β-фазы сплава с 5,3 ат. % In (соответствующая прямая проведена на рис. 5 пунктиром). В полном слое период решетки достигает своего максимального значения лишь к 50 ч релаксации. Полученный результат означает, что за 25 ч релаксации в приповерхностном слое и 50 ч в полном слое основная часть вакансий ушла на образование дислокационных петель большого радиуса, а затем и H-D-M-V-комплексов.

Как следует из диаграммы состояния системы Pd-In-H (рис. 2), движение по кривой $\beta_{мин}$ в сторону увеличения периода решетки означает рост содержания водорода и уменьшение концентрации индия. Установлено, что в β-фазе с периодом решетки a_0 = 3,995 Å содержание водорода $\left(n_H / n_{Pd\text{-}In}\right)$ равно 0,38, а концентрация индия – 4,7 ат. %. Достигнутое в приповерхностном слое состояние сохраняется вплоть до 75 ч релаксации. В полном слое средняя концентрация индия равна 5,3 ат. %, а количество водорода равно 0,35. Таким образом, можно утверждать, что перемещение водорода, индия и вакансий в течение 25 ч релаксации после гидрирования со стороны «А» идет лишь внутри полного слоя.

При дальнейшем увеличении времени релаксации до 100 ч (т. е. за следующие 25 ч релаксации) период решетки в приповерхностном слое уменьшается до 3,991 Å, т. е. концентрация индия возрастает до 5,2 ат. %, а содержание водорода уменьшается до 0,35. В полном слое величина a_0 также уменьшается (до 3,987 Å), т. е. средняя концентрация индия возрастает до 5,8 ат. %, а количество водорода уменьшается.

Приведенные данные показывают, что за указанные 25 ч релаксации β-фаза начинает терять часть водорода, а индий начинает поступать из более глубоких слоев (больше 6 мкм) образца к поверхности.

После 100 ч релаксации общая тенденция заключается в том, что концентрация индия в приповерхностном и полном слоях возрастает, а содержание водорода уменьшается о чем свидетельствует изменение периода решетки. Однако, уменьшение периодов решетки происходит немонотонно. Немонотонное изменение периодов решетки можно связать с немонотонным изменением состояния дефектных комплексов (перемещение водорода и вакансий из дефектных комплексов в матрицу и обратно). Подобные немонотонное перемещение водорода и вакансий наблюдалось и в [2–4].

К 500 ч релаксации концентрация индия в полном слое со стороны «А» повышается до (6,6–6,7) ат. %, а количество водорода $\left(n_{\mathrm{H}}/n_{\mathrm{Pd\text{-}In}}\right)$ уменьшается до 0,3.

Со стороны «В», как видно из рис. 5, все значения a_0 лежат ниже прямой Pd-5,0 ат. % In-H. Полученный результат нельзя объяснить одним лишь наличием одиночных вакансий в матрице сплава, поскольку в этом состоянии в матрице существуют наиболее мощные H-D-M-V комплексы, т. е. основная часть одиночных вакансий уже трансформировалась в указанные комплексы. Заметим, что для стороны насыщения к 10 ч релаксации в матрице остается малое количество одиночных вакансий. Полученный результат свидетельствует о том, что уменьшение периода решетки по сравнению с тем, что должно быть согласно диаграмме состояния, обусловлено изменением концентрации индия и водорода.

На рис. 6 приведены рассчитанные величины концентрации атомов индия в приповерхностном, более глубоком и полном слоях для обеих сторон фольги. Как видно из рис. 6, концентрация индия в приповерхностном слое со стороны «А» практически всегда меньше его концентрации в полном слое и тем более меньше, чем во второй половине полного слоя. Поскольку до 25 ч релаксации на экспериментально определяемые периоды решетки сказывается наличие одиночных вакансий, то приведены данные, лишь начиная с 25 ч.

К этому времени релаксации концентрация индия в приповерхностном слое со стороны «А» существенно меньше, чем во второй половине слоя. Это возможно в двух случаях: либо уже в процессе насыщения вследствие градиента в количестве водорода по глубине индий перемещается вглубь образца; либо индий в процессе релаксации уходит вглубь образца за счет того, что ОКР β-фазы поглощают водород, растворенный в границах между ними. Рост количества водорода в β-фазе приводит к уходу из нее атомов индия. На рис. 6 видно, что достигнутое состояние сохраняется в течение 50 ч. Начиная со 100 ч релаксации, индий начинает двигаться к поверхности образца из глубины, большей, чем 6 мкм. Поэтому естественно, что его концентрация со стороны «А» во второй половине полного слоя больше, чем в приповерхностном слое.

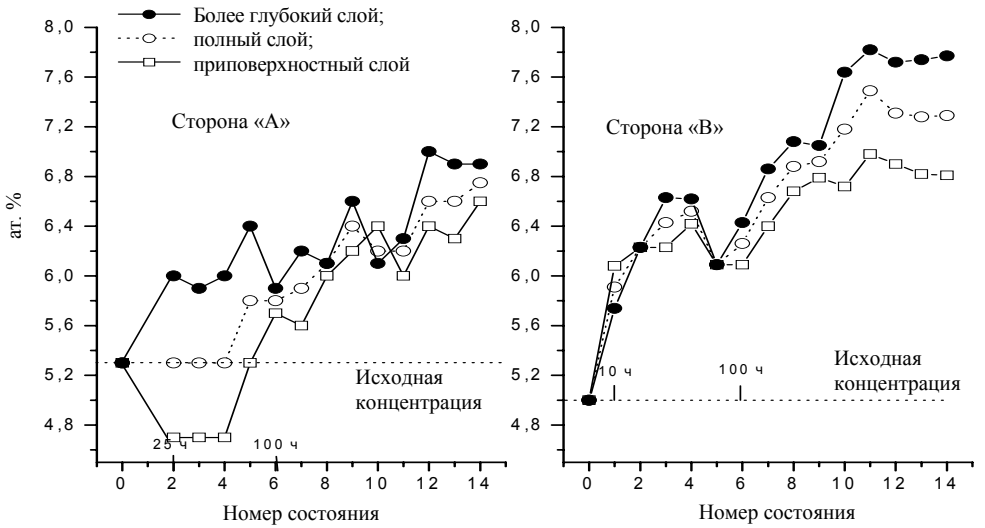


Рис. 6. Изменение концентрации атомов индия по слоям в процессе релаксации

Со стороны «В» для первого состояния (10 ч) средняя концентрация индия в полном слое равна 5,91 ат. % индия, при этом она выше в верхнем слое (6,06 ат. %), чем в нижнем (5,74 ат. %). В полном слое концентрация индия почти на 1 % (0,91 %) больше, чем в исходном состоянии (рис. 6).

Анализ экспериментальных данных показал, что повышение концентрации индия в полном слое со стороны «В» произошло еще в процессе насыщения образца водородом. Это утверждение основывается на том, что, если бы индий шел из глубины образца к поверхности в течение десятичасовой релаксации после гидрирования, то его концентрация должна была бы быть больше в нижнем слое, чем в верхнем. Однако это не так. Значит, в течение первых 10 ч релаксации в основном идет перераспределение атомов индия внутри полного слоя. Эту точку зрения подтверждает и тот факт, что через следующие 15 ч релаксации по всему облучаемому (полному) слою, концентрация индия в исследуемой фольге со стороны «В» остается неизменной. Естественно, что идущий из глубины индий в меньшем количестве доходит до верхнего слоя, чем до нижнего. При этом в приповерхностном слое концентрация индия возрастает на 0,15 ат. %, а в более глубоком слое она увеличивается на 0,45 ат. %. Таким образом, можно заключить, что со стороны «В» индий интенсивно поступает из слоев, более глубоких, чем облучаемый слой.

При увеличении времени релаксации до 50 ч индий продолжает поступать из более глубоких слоев, однако его концентрация возрастает только в нижнем слое, а в верхнем (приповерхностном) она остается неизменной. За следующие 25 ч релаксации (от 50 до 75 ч) наблюдали увеличение концентрации индия в верхнем слое и ее неизменное значение в нижнем слое. Очевидно, что это может происходить лишь в том случае, если индий продолжает поступать из более глубоких слоев к поверхности образца. Стоит заметить, что интенсивность потока уменьшается: за предыдущие 25 ч концентрация индия выросла на 0,2 ат. %, а на данном временном интервале всего на 0,1 ат. %.

При дальнейшем увеличении времени релаксации (от 75 до 100 ч релаксации) атомы индия интенсивно начинают двигаться в противоположную сторону, т. е. внутрь образца. В нижнем слое концентрация индия уменьшается на 0,5 ат. %, а в верхнем – на 0,3 ат. %. Можно заключить, что, на 75 ч релаксации концентрация индия стала одинаковой по всему облучаемому слою и уменьшилась с 6,5 до 6,2 ат. %.

На временном интервале (100–150) ч релаксации наблюдалась ситуация, аналогичная той, которая наблюдалась ранее: атомы индия поступают из глубины образца, но скорость их продвижения невелика, и концентрация индия увеличивается только в нижнем слое. В приповерхностном слое она остается неизменной. Таким образом, за следующие 50 ч релаксации атомы индия не успевают дойти до поверхности фольги со стороны «В».

Приведенные выше экспериментальные данные и их анализ показали, что в результате 500 ч релаксации после гидрирования фольги концентрация индия в ней повышается с обеих сторон образца. Так, в слое толщиной в 3 мм со стороны «А» концентрация индия составляет 6,5 ат. %, что на 1,2 ат. % больше, чем в исходном состоянии, а с противоположной стороны – 6,8 ат. %, что на 1,8 ат. % больше, чем в исходном состоянии. Перераспределение индия по глубине образца происходит еще в процессе насыщения его водородом. При этом со стороны насыщения концентрация атомов индия уменьшается, а с противоположной стороны, наоборот, возрастает.

Длительная релаксация (8200 ч) привела к существенному увеличению разброса концентрации атомов индия в ОКР всех ориентаций с обеих сторон фольги, что хорошо видно из рис.7, на котором представлены результаты расчетов ширины кривой распределения ОКР (на середине высоты дифракционных максимумов) по концентрации в ней индия $(\Delta a/a)$ для обеих сторон фольги. Из рисунка видно, что если до насыщения водородом со стороны «А» величина $\Delta a/a$ была практически одинаковой для всех ОКР, то после гидрирования и длительной релаксации это отношение существенно зависит от ОКР. Причем если $(\Delta a/a)$ для (111)–(222) и (200)–(400) отличаются со стороны «А» незначительно, то со стороны «В» $(\Delta a/a)_{222} < (\Delta a/a)_{111}$, а $(\Delta a/a)_{400} > (\Delta a/a)_{200}$.

Было установлено, что средняя концентрация атомов индия по сравнению с 500 ч релаксации для основной фазы уменьшилась с обеих сторон исследуемой фольги.

На момент времени 8200 ч установлено, что средний период решетки (рассчитанный по центру тяжести дифракционных максимумов) для этого времени со стороны «А» оказался равным $(3{,}9091 \pm 0{,}0006)$ Å, что соответствует концентрации индия в $(5{,}7 \pm 0{,}2)$ ат. %. Величина упругих напряжений близка к нулю. Таким образом, столь длительное вылеживание фольги приводит ее среднюю концентрацию к значениям, которые больше, чем для исходного состояния, на 0,4 ат. %. Причем, для поверхностного слоя (3 мкм) концентрация атомов индия составляет 5,6 ат. %, а на глубине 6 мкм – 6,05 ат. %.

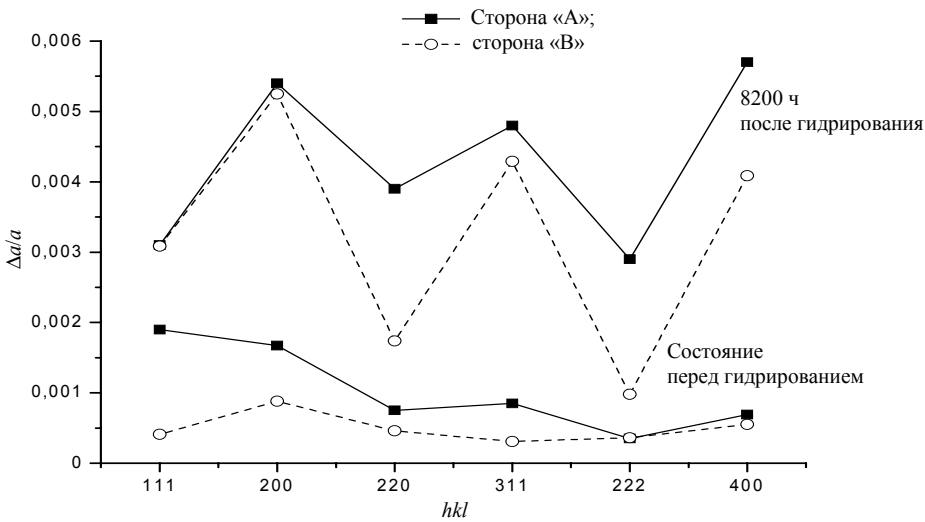


Рис. 7. Изменение величины $\Delta a/a$ на половине ширины дифракционных максимумов

Со стороны «В» расчеты показали, что $a_0 = (3{,}9088 \pm 0{,}0009)$ Å, $\sigma = -(20 \pm 5)$ кг/мм^2. Данный период решетки соответствует концентрации индия $C = (5{,}6 \pm 0{,}1)$ ат. %. Отрицательный знак упругих напряжений означает, что в фольге сплава со стороны «В» имеются дефектные комплексы типа D-M. На глубине до 3 мкм концентрация атомов индия составляет 6,5 ат. %, а на глубине до 6 мкм – 5,75 ат. % In.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что и со стороны, противоположной насыщению, концентрация индия также увеличилась, причем, в большей степени, чем со стороны насыщения.

Полученные экспериментальные данные свидетельствует об увеличении диффузионной подвижности атомов индия после гидрирования фольги в процессе релаксации и их перемещении преимущественно из глубины образца к поверхности. При этом скорость перемещения атомов индия имеет ориентационную зависимость.

После столь длительной релаксации фольги в ней значительно возрасло количество дополнительных фаз. При этом увеличилась область концентрации индия в этих фазах: от чистого палладия с вакансиями до фазы, содержащей 18 ат. % In.

На рис. 8 в качестве примера приведены (в одном масштабе) экспериментальные рентгенограммы и их разложение на гауссовские кривые для ОКР (311) для исходного (рис. 8,а) и 8200 ч релаксации (рис. 8,б) со стороны «А».

Видно, что ширина основного максимума на половине высоты выросла более, чем в три раза. Левые пики (от основного максимума) содержат 6 и 7 ат. % In соответственно, а правый пик содержит 2,5 ат. % In и 3,5 % вакансий.

Обращает на себя внимание тот факт, что доля фаз, содержащих малое количество атомов индия и вакансий, стала заметно больше, чем доля фаз, содержащих большую концентрацию атомов индия. В приповерхностном слое общая доля тех и других фаз примерно одинакова.

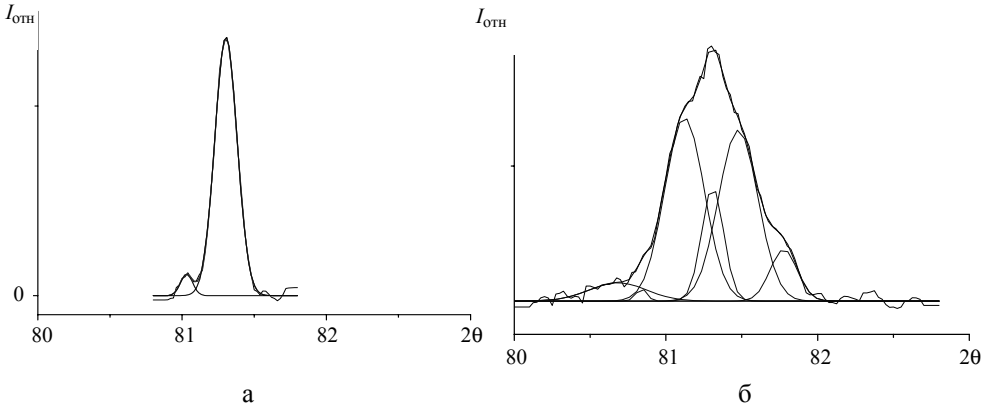


Рис. 8. Дифрактограммы дифракционного максимума линии (311) со стороны насыщения для исходного состояния (а) и 8200 ч релаксации после насыщения (б)

Расчеты показали, что наибольший объем дополнительных фаз наблюдается среди ОКР (111) после гидрирования фольги и релаксации. Причем, объем дополнительных фаз меньше со стороны «А». Среди ОКР (111) наименьший объем по сравнению с ОКР(100) и (311) занимают фазы Pd-Vac. После гидрирования и 8200 ч релаксации объем всех дополнительных фаз со стороны «В» увеличивается в 2 раза.

Для полного слоя (в расчет брались дифрактограммы линий (222) и (400)) было установлено, что суммарная доля фаз Pd-In больше со стороны «В», чем со стороны «А» (33 % против 13 %). Кроме того, концентрация вакансий с обеих сторон фольги одинакова и равна 3,5 ат. %. Также установлено, что чем больше суммарный объем дополнительных фаз, тем меньше $\Delta a/a$, т. е. ширина кривой распределения ОКР по концентрации в ней индия.

Заключение

Вся совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствует не только о существовании структурных превращений в фольге сплава Pd-5,3 ат. % In-0,5 ат. % Ru после гидрогенизации, но и о немонотонном характере структурной эволюции в ней в процессе релаксации. Немонотонный характер структурной эволюции был обнаружен нами и для других фольг сплавов палладия [11–12].

Поскольку фольги сплава Pd-In-Ru являются перспективным материалом при создании мембран для получения особо чистого водорода из сбросовых газовых смесей и используются для получения особо чистого кремния, то наблюдаемые в эксперименте изменения структурного состояния этих фольг после гидрирования в процессе релаксации будут влиять на эксплуатационные характеристики фольг и фильтров на их основе, поскольку концентрация атомов индия существенно меняется по глубине образца после гидрирования и в процессе релаксации, и эти изменения носят немонотонный характер.

Список литературы

1. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. Мир, 1981, Т. 2. С. 430.

2. Авдюхина В. М., Ревкевич Г. П., Кацнельсон А. А. Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006. № 12. С. 1.

3. Avdyukhina V. M., Anishchenko A. A., Katsnel'son A. A. et al. Inter. journal of hydrogen energy. 2006. Vol. 31. P. 217.

4. Авдюхина В. М., Ревкевич Г. П., Кацнельсон А. А. Альтернативная энергетика и экология. 2006. № 6. С. 53.

5. Fukai Y. Journal of alloys and compounds. 2003. Vol. 356–357. P. 263.

6. Авдюхина В. М., Анищенко А. А., Кацнельсон А. А., Ревкевич Г. П. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 3. С. 387.

7. Бурханов Г. С., Горина Н. Б., Кольчугина Н. Б., Рошан Н. Р. // Рос. Хим. Журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2006. № 4. С. 36.

8. Kouji Yasuda, Kunio Saegusa, Toru H. Okabe // Metallurgical and Materials Transactions B. 2011. Vol. 42, N 1. P. 37.

9. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н. И. Лякишева. Книга 1. Т. 3. М.: Машиностроение, 1999. С. 872.

10. Уманский Я. С. Рентгенография металлов. Металлургиздат, 1960. С. 448.

11. Avdyukhina V. M., Anishchenko A. A., Katsnel'son A. A., Revkevich G. P. // Physics of the solid state. 2004. Vol. 46, N 2. P. 265.

12. Авдюхина В. М., Ревкевич Г. П., Назмутдинов А. З. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 10. С. 9.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕСУРСНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ МАКЕТОВ ТРУБЧАТОГО ЭЛЕМЕНТА

А. В. Вертей, С. К. Гришечкин, И. Л. Малков, С. В. Фильчагин, А. А. Юхимчук

РФЯЦ – Всероссийский НИИ экспериментальной физики,
607188, г. Саров, Нижегородская обл., Россия

В докладе приведено описание стенда для проведения циклических испытаний, представлены результаты циклических ресурсных испытаний прочностных макетов трубчатого элемента (ТЭ). В результате проведения испытаний показано, что материал корпусов ТЭ работает в упругой области и способен выдержать 1000 циклов сорбции/десорбции в процессе эксплуатации бака.

Введение

Работа проводилась в рамках проекта #3655. Целью проекта являлась разработка металлогидридного водородного бака для автотранспортных средств [1–3]. В процессе выполнения проекта решалось большое количество задач связанных с выбором конструкции бака [4–6], подбор металлогидрида для топливного бака, создание стендов и установок для проведения испытаний на образцах водородного топливного бака [7–9]. Одной из задач, стоявшей перед разработчиками бака, была задача подтверждения его работоспособности в течение 1000 циклов сорбции/десорбции водорода в условиях циклических температурных нагружений. Если учесть, что одна заправка создаваемого бака (цикл сорбции/десорбции) была рассчитана на 500 км движения автомобиля, оснащенного таким баком, то 1000 циклов гарантировали пробег автомобиля 500 тыс. км. Для подтверждения ресурса ТЭ в условиях термоциклирования нами был создан стенд и проведены циклические ресурсные испытания ТЭ, изготовленных из трех конструкционных материалов – нержавеющей стали 12Х18Н10Т, малолегированной стали 37Г2С и алюминиевого сплава 6061.

Стенд для циклических ресурсных испытаний прочностных макетов ТЭ

Принципиальная газовая схема стенда приведена на рис. 1. Входящая в состав стенда климатическая камера обеспечивает поддержание температур в диапазоне от -40 до $+60$ °С с точностью $\pm 1{,}2$ °С в течение длительного времени. Для автоматизации испытаний и сведения к минимуму потерь водорода, его компримирование до давления 350 бар производится поочередно при помощи двух металлогидридных источников водорода высокого давления на основе ванадия [10]. Данный метод аналогичен, примененному ранее для ресурсных испытаний клапанов высокого давления [11].

Управление стендом осуществляется в автоматизированном режиме с помощью автоматизированной системы контроля и управления (АСКУ) и использованием пакета CRW32 [12]. Интерфейс АСКУ в среде CRW32 представлен на рис. 1.

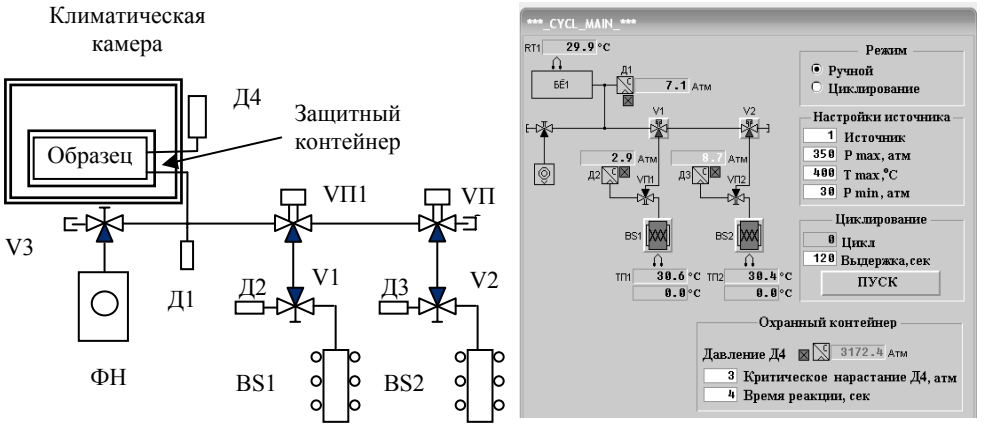


Рис. 1. Принципиальная схема стенда для циклических ресурсных испытаний прочностных макетов ТЭ: V1–V3 – вентили ручные; Д1–Д4 – датчики давления; ВП1, ВП2 – вентили с пневмоприводом; ФН – форвакуумный насос, BS1, BS2 – металлогидридные ванадиевые источники водорода. Интерфейс АСКУ стенда для циклических испытаний прочностных макетов ТЭ в программе CRW32

Работа на стенде осуществлялась следующим образом. Образец помещался в защитный контейнер, предназначенный для локализации водорода и защиты от возможного разлета осколков в случае разрушения испытуемого образца в процессе циклирования. Внутренняя полость защитного контейнера заполнялась гелием под давлением 5–6 бар, для обеспечения хорошей передачи температуры, поддерживаемой климатической камерой, к образцу. Давление во внутренней полости защитной камеры контролировалось в процессе испытаний датчиком Д4 (см. рис. 1), что позволяло заметить утечки из испытуемого образца в случае не значительной его разгерметизации. Затем защитная камера с образцом помещалась в климатическую камеру. Перед началом испытаний образец вакуумировался с помощью безмаслянного форвакуумного насоса до остаточного давления 10^{-2} мбар.

В исходном состоянии один из ванадиевых источников (например, BS1, см. рис. 1) насыщен водородом до предельного состояния. Другой (в данном случае, BS2) насыщен на столько, чтобы обеспечить полное поглощение водорода, выделяемого первым источником, нагретым до температуры 400 °С и обеспечивающим подачу в образец водорода под давлением 350 бар.

Источник BS1 нагревался до температуры, при которой реализуется давление 350 бар. В ходе дальнейшего эксперимента это давление поддерживалось за счет повышения температуры источника. После выдержки образца при заданном давлении 350 бар в течение 5 мин, газ из образца поступал в источник BS2, где он поглощался ванадием. После падения давления в образце до заданной величины (см. рис. 1), цикл нагружения образца повторялся.

В момент, когда источник BS1 был уже не способен создать давление 350 бар при температуре 400 °С в течение 15 мин автоматически происходило отключение его нагревателя. Источник охлаждался до температуры ~ 50 °С. В этот момент автоматически происходила смена функций источников BS1 и BS2, т. е. источник BS2 начинал выделять газ, а источник BS1 его поглощать и процесс циклирования продолжался.

Таким образом, в автоматическом режиме стенд позволял производить набор необходимого количества циклов нагружения образца.

Циклические ресурсные испытания прочностных макетов ТЭ и результаты испытаний

Проведены циклические ресурсные испытания прочностных макетов, имитирующих геометрию корпуса ТЭ наружным диаметром ≈ 60 мм и изготовленных из различных КМ: нержавеющей стали 12Х18Н10Т, малолегированной стали 37Г2С и алюминиевого сплава 6061. Алгоритм испытаний приведен выше. Планировалось, что общее число циклов нагружения каждого макета должно составить не менее 1000.

Макет из стали 12Х18Н10Т

Конструкция макета из стали 12Х18Н10Т приведена на рис. 2. Сварные соединения крышек с обечайкой выполнены ручной аргонодуговой сваркой. Последовательность изменения температуры макета T от числа циклов N показана на рис. 3.

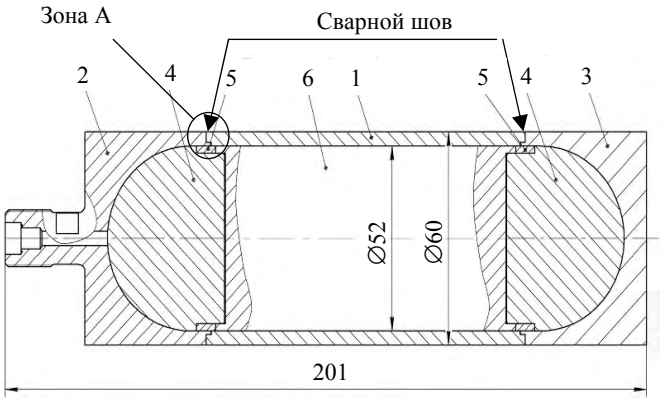


Рис. 2. Конструкция прочностного макета из стали 12Х18Н10Т: 1 – обечайка; 2, 3 – крышка; 4, 6 – вкладыш; 5 кольцо

На 536-м цикле нагружения при температуре – 40 °С и давлении 320 бар произошла разгерметизация макета по сварному шву крышки и обечайки (рис. 4, зона А). Металлографический анализ показал, что причиной образования сквозной трещины является неполный провар сварного соединения – толщина сварного шва крышки в локальной зоне составляла 0,7 мм при требуемой ≈ 4 мм, рис. 4. Но даже при таком серьезном дефекте сварного соединения прочностной макет выдержал более 500 циклов нагружения, что говорит о том, что сталь 12Х18Н10Т является перспективным КМ для корпуса ТЭ.

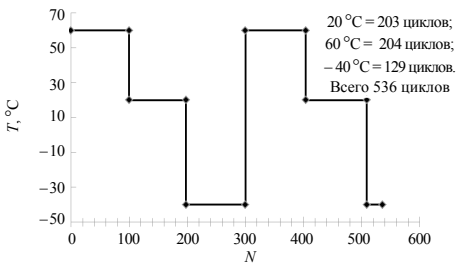


Рис. 3. Последовательность изменения температуры прочностного макета из нержавеющей тали 12Х18Н10Т при ресурсных испытаниях

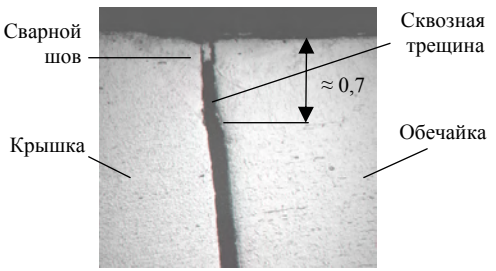


Рис. 4. Микроструктура сварного соединения макета из нержавеющей стали 12Х18Н10Т в месте разрушения (зона А, рис. 2)

Макет из алюминиевого сплава 6061

Ввиду ограниченной свариваемости сплава 6061 герметизация макета осуществлялась с использованием принципа «самоуплотнения». Конструкция макета приведена на рис. 5, изменение температуры макета T от числа циклов N приведено на рис. 6.

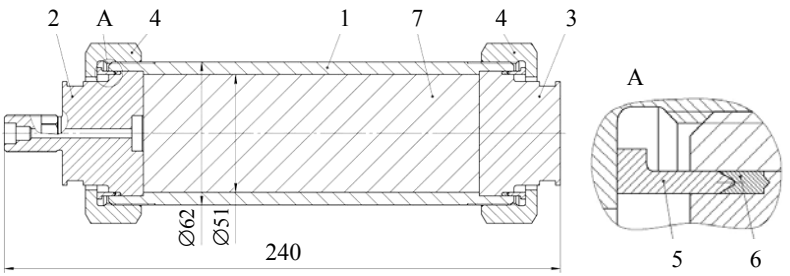


Рис. 5. Конструкция прочностного макета из алюминиевого сплава 6061: 1 – обечайка; 2, 3 – крышка; 4 – гайка; 5 – кольцо; 6 – прокладка; 7 – вкладыш

Макет из алюминиевого сплава 6061 выдержал 1002 цикла нагружения без разгерметизации. После этого при комнатной температуре при нагружении давлением водорода была определена его несущая способность. Давление разрушения макета составило $P_{разр}$ = 910 бар; разрушение произошло по образующей обечайки (рис. 7).

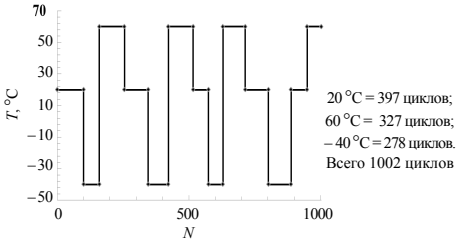


Рис. 6. Последовательность изменения температуры прочностного макета из алюминиевого сплава 6061 при ресурсных испытаниях

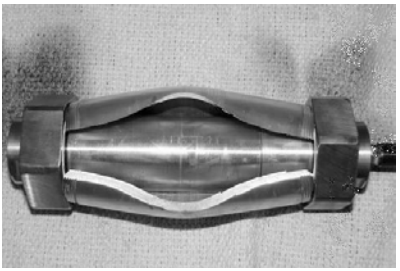


Рис. 7. Характер разрушения прочностного макета из алюминиевого сплава 6061

Макет из стали 37Г2С

В виду технологических трудностей, связанных с необходимостью проведения высокотемпературного отжига после сварки ТЭ, изготовленного из данной стали, циклированию подвергались два возможных варианта уплотнения ТЭ – сварной и выполненный по принципу «самоуплотнения». Вследствие этого макет для циклических испытаний представлял собой цилиндрическую обечайку, соединенную в центре электроннолучевой сваркой (рис. 8), а по торцам герметизированную по принципу «самоуплотнения». Последовательность изменения температуры макета ТЭ от числа циклов N в ходе испытаний приведена на рис. 9.

Макет из стали 37Г2С выдержал 1000 циклов нагружения без разгреметизации. После этого при комнатной температуре при нагруженииии давлением водорода была определена его несущая способность. Давление разрушения макета составило 790 бар; разрушение произошло по сварному шву обечайки (рис. 10). Металлографический анализ показал, что такой характер разрушения обечайки обусловлен непроваром сварного соединения – глубина сварного шва фактически составила ≈ 2 мм при требуемой ≈ 3 мм.

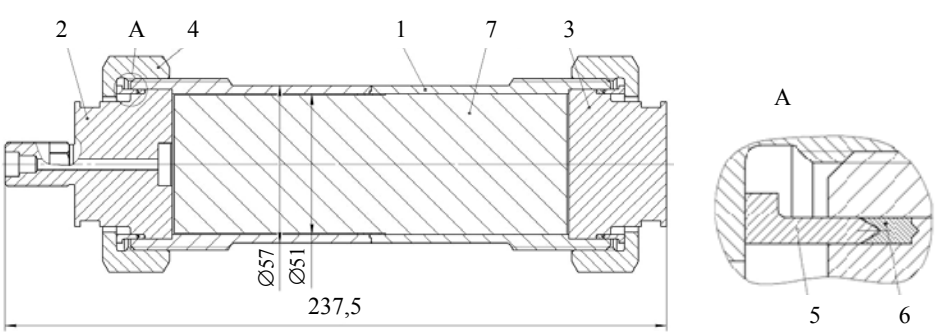


Рис. 8. Конструкция прочностного макета из стали 37Г2С: 1 – обечайка; 2, 3 – крышка; 4 – гайка; 5 кольцо; 6 – прокладка; 7 – вкладыш

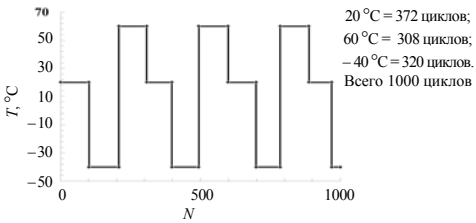


Рис. 9. Последовательность изменения температуры прочностного макета из стали 37Г2С при ресурсных испытаниях

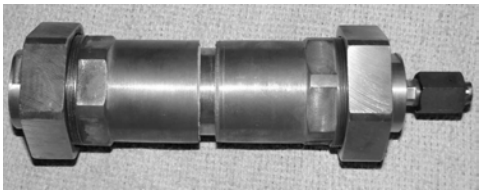


Рис. 10. Характер разрушения прочностного макета из стали 37Г2С

Расчетно-экспериментальная оценка НДС и несущей способности прочностных макетов

Расчетные оценки НДС при максимальном давлении циклирования (350 бар) и несущей способности прочностных макетов из сталей 12Х18Н10Т, 37Г2С и алюминиевого сплава 6061 приведены в таблице. При расчете на прочность макетов были взяты фактические значения характеристик механических свойств КМ.

Результаты расчета НДС макетов при действии внутреннего давления 350 бар показывают, что при циклических ресурсных испытаниях напряжения в обечайке макетов из всех КМ меньше $\sigma_{0,2}$, то есть обечайки работают в упругой области. В таких же условиях работает и корпус ТЭ.

Расчетное давление разрушения макета с обечайкой из алюминиевого сплава 6061 удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами испытаний прочностных макетов на несущую способность давлением водорода. Различие расчетных и экспериментальных давлений разрушений макетов со сварными обечайками из сталей 12Х18Н10Т и 37Г2С объясняется наличием дефекта в сварных соединениях обечайки (недостаточной глубиной сварного шва). Это указывает на необходимость тщательной отработки технологии сварки и проведения 100 % контроля качества сварного соединения при изготовлении ТЭ.

Результаты расчета НДС и несущей способности прочностных макетов

Материал обечайки макета	$\varnothing_{нар}/\varnothing_{вн}$[1], мм	P = 350 бар			Несущая способность				
		$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{экв}$	n_T[2]	расчетная				эксперимент
		Мпа			$P_{разр}$, бар	$\sigma_В$	$\sigma_{экв}$	$n_{нес}$[3]	$P_{разр}$, бар
						МПа			
Сталь 12Х18Н10Т	60/52	310	230	1,3	580	560	570	1,7	320[4]
Алюминиевый сплав 6061	62/51	350	200	1,8	770	380	380	2,2	910

Окончание таблицы

Материал обечайки макета	$\varnothing_{нар}/\varnothing_{вн}$ [1], мм	P = 350 бар			Несущая способность				
		$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{экв}$	n_T [2]	расчетная				эксперимент
		Мпа			$P_{разр}$, бар	$\sigma_В$	$\sigma_{экв}$	$n_{нес}$ [3]	$P_{разр}$, бар
						МПа			
Сталь 37Г2С	57/51	600	280	2,1	1000	750	750	2,9	790

Примечание. [1] $\varnothing_{нар}$, $\varnothing_{вн}$ – наружный и внутренний диаметры обечайки; [2] $n_T = \sigma_{0,2}/\sigma_{экв}$ – коэффициент запаса прочности по пределу текучести; [3] $n_{нес} = P_{разр}/P$ – коэффициент запаса прочности по несущей способности; [4] разрушение макета при циклировании в результате дефекта сварного соединения.

Выводы

1. Создан экспериментальный стенд для проведения циклических ресурсных испытаний прочностных макетов ТЭ. Использование в составе стенда двух термодесорбционных металлогидридных источников водорода на основе ванадия позволяет проводить испытания в автоматизированном режиме при давлении до 350 бар в диапазоне температур от – 40 до + 60 °С.

2. Проведенные расчеты и циклические ресурсные испытания прочностных макетов ТЭ из различных КМ показали, что материал корпусов ТЭ работает в упругой области и при обеспечении качества сварных соединений ТЭ способны безаварийно выдержать 1000 циклов сорбции/десорбции в процессе эксплуатации бака на автомобиле.

Список литературы

1. Балуев В. В., Попов В. В., Гришечкин С. К., Юхимчук А. А. Разработка металлогидридного бака для автотранспортных средств // Сб. докл. Пятой международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами, IHISM-09 Junior». Саров, 06–10 июля 2009 г. С. 181–191.

2. Юхимчук А. А., Балуев В. В., Попов В. В. и др. Разработка металлогидридного бака для автотранспортных средств // Сб. докл. Четвертой международной конференции и Шестой международной Школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами, IHISM-10». Воронеж, 04–10 июля 2010 г. С. 82–86.

3. Юхимчук А. А., Балуев В. В., Попов В. В. и др. Разработка металлогидридного бака для автотранспортных средств // Экологический Вестник России. 2010. № 10. С. 52.

4. Юхимчук А. А., Попов В. В., Балуев В. В. и др. Устройство для хранения и подачи газообразного топлива / Патент РФ № 75708. Опубликован 20.08.2008. Бюл. № 23.

5. 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.

6. Гаин П. В., Гаин И. П., Юхимчук А. А., Jorgensen S. Топливный бак и установка для хранения и подачи газа / Патент РФ № 2382268C2. Опубликован 20.02.10. Бюл. № 5.

7. Попов В. В. Моделирование физико-химических процессов в металлогидридном топливном баке // Сб. докл. Четвертой международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. HISM-08». Н. Новгород, 2008. С. 97–105.

8. Кирдяшкин А. А., Баурин А. Ю., Юхимчук А. А. Установка для изучения кинетики поглощения водорода металлами и сплавами // Сб. докл. Четвертой международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. HISM-08». Н. Новгород, 2008. С. 316–319.

9. Баурин А. Ю., Балуев В. В., Попов В.В., Юхимчук А. А. Экспериментальные исследования кинетики сорбции и десорбции водорода при давлениях до 35 МПа трубчатым элементом металлогидридного топливного бака // Сб. тезисов докладов Пятой международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами, IHISM-09 Junior». Саров, 06–10 июля 2009 г. С. 133–134.

10. Голубков А. Н., Кононенко А. А., Юхимчук А. А. Термодесорбционные источники изотопов водорода на основе гидрида ванадия // Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования: Сб. статей. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2009. С. 516–526.

11. Юхимчук А. А., Балуев В. В. Установки высокого давления для работы с водородом и его изотопами // Сб. докл. Четвертой международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. HISM-08». Н. Новгород, 2008. С. 307–315.

12. Курякин А. В., Виноградов Ю. И. Программа для автоматизации физических измерений и экспериментальных установок (CRW DAQ) // Свидетельство РФ об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006612848 от 10.08.2006 г.

СЕКЦИЯ 4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ СРЕДАМИ

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕТАЛЛЫ

А. А. Писарев, И. В. Цветков, Е. Д. Маренков, С. С. Ярко

Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, г. Москва, РФ
pisarev@plasma.mephi.ru

Рассмотрены основные закономерности проницаемости водорода через металлы и роль трех факторов: диффузии, адсорбционно-десорбционных процессов и взаимодействия с дефектами.

Введение

С момента, когда Кайле [1] впервые обнаружил, что водород способен проникать через металл, прошло много лет, но интерес к проницаемости водорода через металлические перегородки не ослабевает. Исследование проницаемости водорода до сих пор представляет интерес для многих инженерных приложений, в том числе в области энергетики. Это и водородная энергетика, и ядерная энергетика, и термоядерная энергетика, и тепловая энергетика. Опубликовано неисчислимое количество экспериментальных и теоретических работ в этой области. В данной статье дано краткое описание элементарных сведений о проницаемости водорода через металлические перегородки, изложенное более подробно в [2], которое дает минимально необходимое представление об этом процессе.

Элементарные процессы

Классическая схема проницаемости, которую предложил много лет назад Ванг [3], состоит из пяти стадий: 1) диссоциация молекул газа и химическая адсорбция атомов на поверхности; 2) переход атомов газа с поверхности под поверхность, то есть абсорбция; 3) транспорт атомов через перегородку с входной стороны к выходной, который в простейшем случае описывается диффузией; 4) переход атомов из-под поверхности на поверхность на выходной стороне; 5) рекомбинация атомов на поверхности и десорбция молекул с нее на выходной стороне мембраны. Иллюстрация схемы Ванга показана на рис. 1. Эта схема крайне примитизирована для облегчения описания процессов. Кроме классического процесса диссоциативной адсорбции на поверхности, иногда рассматривают процессы прямой абсорбции атомов после диссоциации и прямой рекомбинации атомов из-под поверхности, минуя хемосорбированное состояние, но необходимость введения этих процессов оправдана только при крайне высоких давлениях [4].

В условиях равновесия схема Ванга приводит к известной изотерме Ленгмюра для адсорбции на поверхности и закону Сивертса для абсорбции в объеме материала $c_s = Sp^{1/2}$. Здесь c_s – равновесная концентрация атомов газа в металле, погруженном в молекулярный газ при давлении p, константа S называется растворимостью. Не следует путать ее с константой Сивертса K_S, которая равна обратной величине растворимости (Сивертс записал свой закон как $p^{1/2} = K_S c_s$).

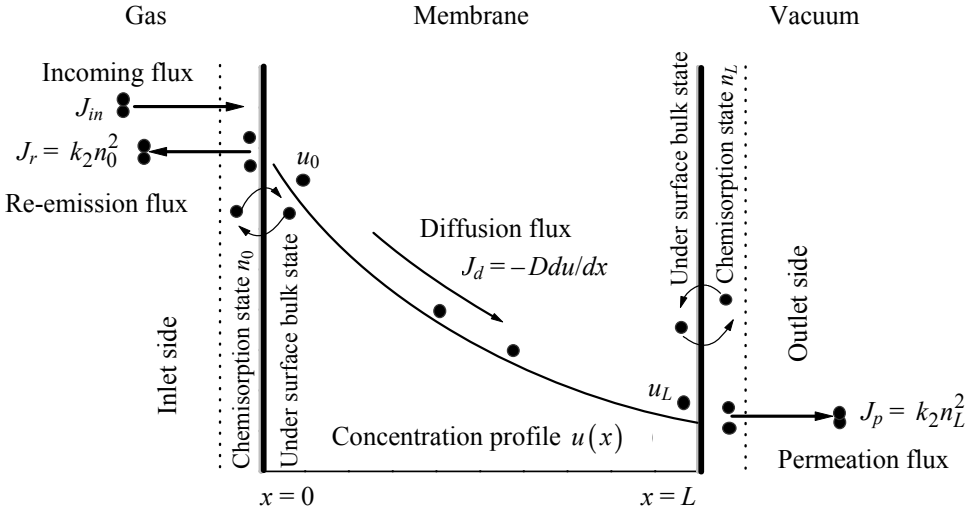


Рис. 1. Иллюстрация схемы Ванга. Показаны потоки: входящий адсорбционный поток, поток Re-эмиссии с входной стороны и проницаемости с выходной стороны, потоки с поверхности под поверхность и обратно на входной и выходной сторонах и диффузионный поток внутри мембраны

В задачах по проницаемости обычно предполагается (если речь не идет о радиационно стимулированных процессах или иных механизмов транспорта частиц), что потоки частиц в значительной степени термически активированы, то есть зависят от величины энергетических барьеров, которые частицам приходится преодолевать для элементарного прыжка, и температуры. На рис. 2 показана в примитивной форме потенциальная диаграмма водорода: слева – водород находится в молекулярном виде в газе, справа – в объеме металла, а в промежутке – в адсорбированном состоянии.

Перемещение атомов водорода в кристаллических структурах в самом простом случае рассматривается как случайные прыжки атомом из одного равновесного межузельного положения в другое через некий барьер, называемый энергией активации для диффузии E_d. Концентрация описывается известным уравнением диффузии с начальными и граничными условиями. Большое количество примеров решения уравнений диффузии приведено в классической книге Кранка [5]. Диффузия через перегородки в различных случаях рассмотрена в книге Бокштейна [6].

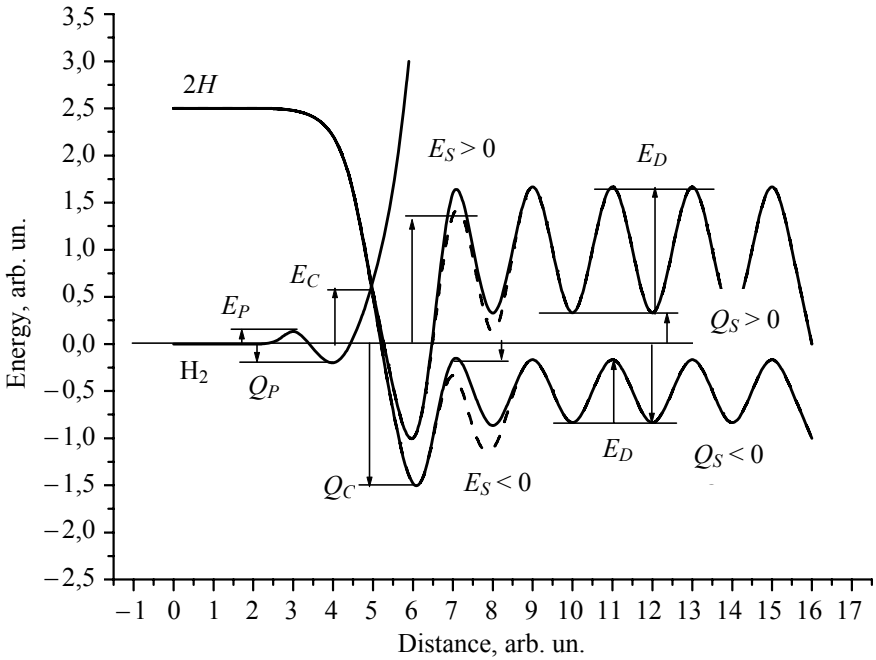


Рис. 2. Схематическое изображение зависимости потенциальной энергии атома водорода от расстояния перпендикулярно поверхности металла. Расстояние в произвольных единицах, равное $x = -1$, соответствует газу, $x = 4$ – физсорбированному состоянию молекулы, $x = 5$ – диссоциации молекулы на два атома, $x = 6$ хемосорбированному состоянию атома на поверхности, $x = 8$ – атому водрода в первом слое под поверхностью металла, $x = 14$ – межузельному положению в объеме металла.. Показаны энергии активации элементарных переходов между соседними состояниями E и теплоты равновесных состояний Q

Совместное математическое описание динамики проницаемости с учетом этих пяти стадий несколько затруднительно в ряде случаев, поэтому позже Али-Хан [7] упростил рассмотрение, введя условие локального равновесия между хемосорбированным состоянием на поверхности и абсорбированным состоянием непосредственно под поверхностью. Это позволило записать скорость десорбции как некий эффективный коэффициент рекомбинации K_{recomb} абсорбированных атомов умноженный на квадрат концентрации c атомов под поверхностью

$$J_{\text{des}} = k_{\text{rec}} c^2.$$

Было предложено несколько моделей для вычисления эффективного коэффициента рекомбинации, анализ которых сделан в [8]. Это облегчило написание машинных кодов для расчетов проницаемости для различных применений. Один из часто употребляемых одномерных инженерных кодов TMAP был написан Лонгхурстом [9].

Стационарная проницаемость через однослойную мембрану

Проницаемость часто описывают в одномерном приближении, поскольку в нем наиболее просто анализировать основные закономерности, которые качественно остаются справедливыми и для более сложных геометрий. В простейшем случае, если нет внешних полей, градиента температуры, неоднородности материала, дефектов и других осложняющих рассмотрение факторов, то проницаемость будет зависеть от растворимости, диффузии и эффектов на поверхности (абсорбции и десорбции). В стационарном случае, когда проницаемость поле некоторого переходного во времени режима достигла максимального уровня, в мембране устанавливается постоянный по глубине градиент концентрации, который вместе с коэффициентом диффузии собственно и определяет величину проникающего потока.

Если записать уравнения баланса потоков на входной и выходной сторонах мембраны с учетом потоков абсорбции, десорбции и диффузии, то можно получить универсальное уравнение относительно концентрации на выходной стороне, нормированной на концентрацию Сивертса, которое в конечном итоге дает величину проникающего потока, равного потоку десорбции с выходной стороны. В этом уравнении присутствует два безразмерных параметра, называемых транспортными параметрами, которые объединяют все основные параметры мембраны $W_{1,2} = \dfrac{k_{r1,2} S \sqrt{p} L}{D}$ и параметр асимметрии мембраны $\gamma = W_2 / W_1$ [10, 11]. Здесь k_r – эффективный коэффициент рекомбинации; S – растворимость; p – давление газа; L – толщина мембраны; D – коэффициент диффузии.

Если оба транспортных параметра много больше единицы, то скорости процессов на поверхности велики, а скорость диффузии мала. В этом случае проницаемость лимитирована диффузией (diffusion limited regime DLR). Если же хотя бы один транспортный параметр много меньше единицы, то проницаемость лимитирована одной из поверхностей: либо адсорбцией на входной поверхности, либо десорбцией с выходной поверхности. В обоих случаях это две моды режима, лимитированного поверхностью (surface limited regime SLR).

В случае DLR (большие значения W), концентрация на входной стороне равна Сивертсовской концентрации, а на выходной стороне – нулю, как показано на рис. 3. Проникающий поток при этом описывается классической формулой Ричардсона [12]

$$j = j_{DLR} = \frac{D c_s}{L} = \frac{DS\sqrt{P}}{L}.$$

В случае SLR концентрационные профили плоские, так что концентрация на входной стороне и выходной стороне почти одинаковы, как показано на рис. 3 при малых значениях W_2). Если десорбция на выходной стороне подавлена, а адсорбция на входной стороне идет быстро (случай $K_2/K_1 = 0{,}01$ на рис. 3), то по всей мембране устанавливается концентрация, равная Сивертсовской. В обратном случае (например $K_2/K_1 = 100$ на рис. 3), концентрация в мембране много меньше Сивертсовской. В случае симметричной мембраны,

когда обе стороны одинаковы ($K_2/K_1 = 1$ на рис. 3), квадрат концентрации равен половине Сивертсовской концентрации. Скорость проникновения в SLR записывается [13] как

$$j = j_{SLR} = \left(\frac{1}{k_{r1}} + \frac{1}{k_{r2}} \right)^{-1} c_s^2 = \frac{k_{r1} k_{r2}}{k_{r1} + k_{r2}} PS^2.$$

На рис. 3 показаны области существования диффузионно лимитированного режима и двух мод режима, лимитированного поверхностью.

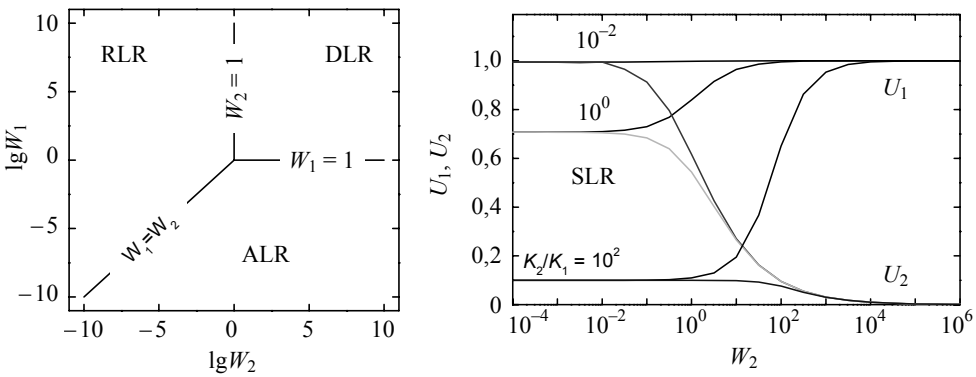


Рис. 3. Диаграмма, режимов проницаемости и три примера (для трех значений параметра асимметрии $\gamma = 0{,}01;\ 1;\ 100$) зависимости безразмерных концентраций на входной и выходной поверхностях $U_1 = C_1/C_S$ и $U_2 = C_2/C_S$ от транспортного параметра на выходной стороне W_2

Между этими двумя предельными режимами (DLR и SLR) принципиальная разница. В DLR проникающий поток не зависит от состояния поверхности и пропорционален корню из давления. В SLR проникающий поток не зависит от скорости диффузии и пропорционален давлению. В обоих предельных режимах в стационаре нет разницы, какая сторона мембраны является входной, а какая – выходной. В области, промежуточной между этими двумя крайними режимами, это не так.

Для SLR характерен интересный эффект. Если условия на входной и на выходной поверхностях одинаковы, то половина атомов, проникающих в мембрану через входную поверхность, проходит через мембрану и десорбируется с выходной стороны. В асимметричном случае может оказаться, что почти весь входящий поток проникает через мембрану, независимо от ее толщины.

Режим, лимитированный поверхностью, часто экспериментально наблюдается при низких давлениях, а диффузионный режим при высоких давлениях. При изменении давления можно наблюдать переход между режимами по изменению наклона кривой $\lg(j) = f(\lg(p))$. В DLR проникающий поток пропорционален корню квадратному из давления, а в SLR он пропорционален давлению.

Скорость проникновения в DLR $j = j_{DLR}$ описывается уравнением Ричардсона и является верхним пределом для мембраны с заданным коэффициентом диффузии из-за того, что замедление процессов на поверхности при отклонении от DLR уменьшает проницаемость.

Динамика проникновения через однослойную мембрану

Для нахождения временной зависимости профиля концентрации и затем проникающего потока необходимо решать уравнение диффузии с граничными условиями, в которые входят потоки абсорбции, десорбции и диффузии Аналитическое решение возможно в двух предельных случаях.

Временная зависимость для проникающего потока в DLR известна как формула Дайнеса [14]

$$j = \frac{DS\sqrt{P}}{L}\left[1 + 2\sum_{m=1}^{\infty}(-1)^m \exp\left(-\frac{D}{L^2}\pi^2 m^2 t\right)\right].$$

В SLR концентрации на входе и выходе равны. В этом случае нет необходимости решать задачу о диффузии, а достаточно рассмотреть баланс частиц в мембране. Это дает следующее решение [11]

$$j = \frac{k_{r1}k_{r2}}{k_{r1}+k_{r2}} S^2 P \,\mathrm{th}\left(\frac{S\sqrt{P}\sqrt{k_{r1}(k_{r1}+k_{r2})}}{L} t\right).$$

Аналитические выражения для проникающих потоков в DLR справедливы, если оба транспортных параметра велики, то есть, если $W_1 >> 1$ и $W_2 >> 1$. В SLR они справедливы, если хотя бы один транспортный параметр мал, то есть если $W_1 << 1$ или/и $W_2 << 1$. В промежуточных режимах ($W \approx 1$) аналитические формулы дают неверное описание проникающего потока, и для нахождения решения нужно пользоваться численными методами.

Для несимметричной мембраны в DLR должны одновременно удовлетворяться два условия $W_1 >> 1$, $W_2 >> 1$. Оказывается, что для выполнения условий DLR особенно важно поддерживать чистоту выходной поверхности мембраны. В случае SLR условие $W << 1$ требуется только одного из двух транспортных параметров, второй при этом может принимать весьма большие значения. В стационарном режиме аналитические выражения могут давать правильный результат, даже если аналитические зависимости потока от времени дают неверный результат [15].

Интересно, что, несмотря на то, что зависимости проникающего потока от времени различны, их формы весьма похожи, и отличаются они лишь временным масштабом и величиной потока. Довольно яркий пример приведен

на рис. 4. На нем показаны экспериментальные точки, полученные для ванадия, который должен демонстрировать типичный случай режима, лимитированного поверхностью, и две расчетные кривые: одна для SLR, а другая для DLR, полученные формальной подгонкой параметров. Видно, что они похожи. То есть согласие кривой проницаемости с каким-то аналитическим решением не являются свидетельством выполнения одного из двух режимов проницаемости.

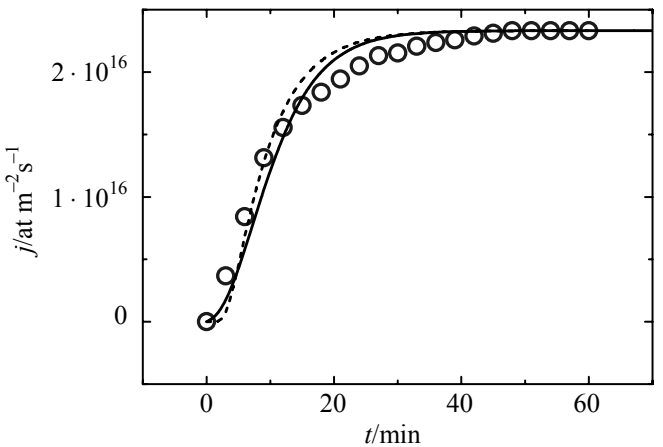


Рис. 4. Временные зависимости проникающего потока: o – эксперимент с ванадием; —— – расчет для режима, лимитированного поверхностью; ····· – расчетная подгонка (растворимость и коэффициент диффузии в качестве подгоночных параметров) по формуле для режима, лимитированного диффузией

Таким образом, по форме кривой проницаемости или накопления трудно судит о том, удовлетворяет ли эксперимент условиям DLR или SLR, или проницаемость происходит в каком-то промежуточном между ними режиме.

Определение коэффициента диффузии

Эксперименты по проницаемости часто используются для определения коэффициента диффузии и растворимости водорода в металлах. Это можно делать только в условиях, которые отвечают требованиям диффузионно-лимитированного режима. Для контроля над выполнением этого режима рекомендуется проводить измерения зависимости величины стационарного проникающего потока от давления. Если эта зависимость – корневая, то эксперимент удовлетворяет условиям DLR. Если – нет, то значения коэффициента диффузии, определенные из такого эксперимента, будут ниже значения истинного коэффициента диффузии. В предельном случае режима SLR, который наиболее характерен при низких давлениях, проницаемость не зависит от коэффициента диффузии, и эксперименты по его определению вообще теряют смысл.

Диффузионный режим требует больших значений транспортного параметра, то есть сравнительно высоких давлений, большой толщины, низкого коэффициента диффузии, чистой поверхности и положительной или слегка отрицательной теплоты растворения.

Удобным способом измерения коэффициента диффузии является измерение количества прошедших через мембрану частиц от времени. Эту величину измеряют либо, используя какие-либо характерные точки на зависимости проникающего потока от времени, либо по характерным особенностям на зависимости количества прошедшего через мембрану водорода от времени. Обычно проникающий поток измеряют в экспериментах, в которых выходной объем откачивается, и зависимость $j(t)$ иногда называется кривой проницаемости. Количество прошедших частиц обычно измеряют в экспериментах, в которых выходной объем замкнут, и зависимости давления в выходном объеме от времени часто называют кривыми накопления.

Например, при больших временах кривая накопления линейно растет во времени. Наклон этой прямой по формуле Ричардсона пропорционален произведению коэффициента диффузии на растворимость, а точка пересечения этой прямой с осью времени дает так называемое время задержки t_0, по которому определяется коэффициент диффузии $t_0 = \frac{L^2}{6D}$. Таким образом, если эти эксперименты проводить при разных температурах, то из них можно найти температурные зависимости и коэффициента диффузии, и растворимости. Построив эти значения в логарифмическом масштабе в зависимости от обратной температуры можно найти энергии активации для диффузии и теплоты растворения. Кривые, построенные в таком масштабе, называются Аррениусовскими зависимостями, и если температурная зависимость является экспоненциальной, что характерно для термически активируемых процессов, то Аррениусовские зависимости являются прямыми линиями.

Если поверхность начинает играть заметную роль в экспериментах по проницаемости через материалы, которые должны демонстрировать DLR, то это может привести к ошибкам в определении коэффициента диффузии и растворимости. В этом случае нужно учитывать не только диффузию, но и процессы на поверхности. На рис. 5 приведен пример сравнения экспериментальных кривых, измеренных для стали F82H, которая должна демонстрировать DLR, с расчетным кривыми, полученными для DLR (рис. 5,а,б) и в промежуточном режиме между DLR и SLR (рис. 5,в). Видно, что DLR действительно очень хорошо описывает кривую в целом (рис. 5,а), однако в области малых времен (рис. 5,б) есть очень небольшое различие между экспериментом и расчетом. Это различие наблюдается в ряде экспериментов и служит поводом для обсуждения в рамках различного рода моделей, предлагаемых для этого. Причина такого различия, однако, может быть гораздо прозаичнее: оно полностью исчезает, если учесть влияние эффектов на поверхности (рис. 5,в).

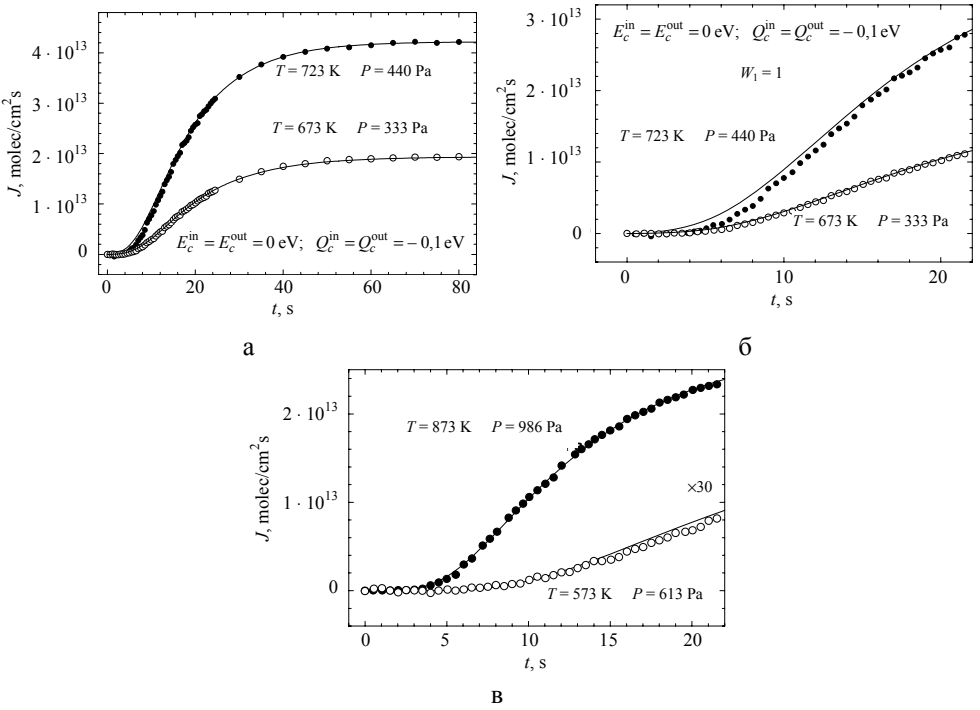


Рис. 5. Пример экспериментальных кривых проницаемости водорода через сталь F82H и расчета, выполненного в DLR (а, б) и в промежуточном режиме между DLR и SLR (в)

Проницаемость через многослойные мембраны

Многослойные мембраны часто встречаются на практике. В каждом из слоев есть свои значения D_i и S_i, а на границе между ними концентрации испытывают разрыв, обусловленный различием растворимости. В стационаре потоки через все слои одинаковы. На внешних границах условия записываются также как и для однослойных мембран.

Так же как и для однослойных мембран, можно ввести два транспортных параметра, которые определяют режим проницаемости $V_1 = 2K_{a1}\sqrt{P}\sum_{i=1}^{n}\frac{l_i}{D_i S_i}$, $V_n = 2K_{an}\sqrt{P}\sum_{i=1}^{n}\frac{l_i}{D_i S_i}$ и параметр асимметрии $\gamma = \frac{V_n}{V_1}$. Здесь l_i – толщины слоев; K_{a1} – коэффициент абсорбции на входной стороне; K_{an} – коэффициент абсорбции на выходной стороне. В многослойных мембранах также возможны DLR и SLR режимы, и условия для них в терминах V такие же, как для однослойных мембран в терминах W. В однослойной мембране параметр асимметрии зависит только от параметров, характеризующих состояние входной и выходной поверхностей. В многослойной же мембране в него входят также коэффициенты диффузии и растворимости в первом (входном) и последнем (выходном) слоях.

Стационарные проникающие потоки в предельных режимах записываются в виде

$$J_{\mathrm{DLR}} = \left(\sum_{i=1}^{n} \frac{l_i}{D_i S_i \sqrt{P}} \right)^{-1} \quad \text{и} \quad J_{\mathrm{SLR}} = \frac{2K_{a1}K_{an}P}{K_{a1} + K_{an}}.$$

Проницаемость в DLR не зависит от свойств поверхности, а в SLR не зависит от свойств внутренних слоев. В обоих случаях перестановка внутренних слоев мембраны не влияет на проникающий поток Перестановка внутреннего и внешнего слоя может привести к изменению характеристик поверхности и изменению режима проницаемости. Аррениусовские зависимости для проникающего потока через многослойные мембраны имеют сложный вид. Простейшие примеры для трехслойной мембраны показаны на рис. 6.

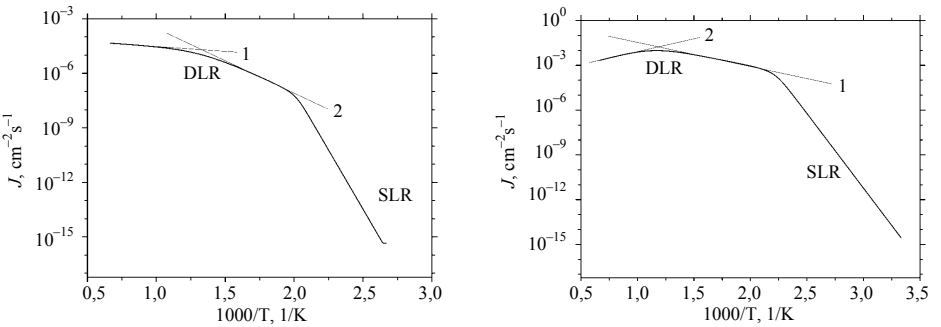


Рис. 6. Пример расчета стационарного проникающего потока через трехслойную мембрану. Температурная зависимость состоит из трех участков, на каждом из которых проницаемость лимитирована либо диффузией через один из слоев, либо процессами на поверхности

В зависимости от характерных значений энергий активации диффузии, десорбции и теплот растворения, проникающий поток может возрастать с температурой, убывать с температурой или иметь максимум при некоторой температуре. В любом случае Аррениусовская зависимость проникающего потока состоит из нескольких отрезков, каждый из которых соответствует какой-либо лимитирующей стадии: диффузии через один из слоев, или абсорбции или десорбции с поверхности на входной или выходной стороне. Каждый из этих участков Аррениусовской кривой хорошо описывается как проницаемость через однослойную мембрану, состоящую из слоя, лимитирующего проницаемость в многослойной мембране. Диффузия лимитирует проницаемость при высоких температурах, а процессы на поверхности – при низкой температуре. Наблюдается ли в эксперименте переход от DLR к SLR для заданной мембраны, это лишь вопрос о температуре, необходимой для этого. В эксперименте обычно наблюдается, что проницаемость растет с температурой, однако расчет предсказывает, что в DLR возможно и уменьшение проницаемости с ростом температуры. Столь редкое явление можно ожидать, если сумма энергии активации для диффузии, которая всегда положительна, и теплоты растворения, которая может быть как положительной, так и отрицательной, меньше нуля.

Используя подход к описанию проницаемости через многослойные мембраны, можно получить уравнения для мембран с непрерывно меняющимися по глубине свойствами, если устремить толщину слоев к нулю.

Описание многослойных мембран оказывается полезным при рассмотрении защитных барьеров на конструкционных материалах, создаваемых для уменьшения проницаемости водорода. Для характеристики эффективности защитных слоев используется так называемый коэффициент снижения проницаемости (permeation reduction factor – PRF), который определяется как отношение проницаемости через перегородку без покрытия к проницаемости через перегородку с защитным покрытием.

Перестановка слоев в мембране может изменить количество атомов водорода в ней, даже если проницаемость при этом не изменяется. В частном случае создания защитных барьеров, уменьшение проницаемости может привести к существенному увеличению количества водорода в мембране, например, если защитные барьеры создаются на выходной стороне перегородки. Применительно к защитным барьерам от утечек трития в термоядерных реакторах, например, это неприемлемо.

Влияние шероховатости поверхности

Шероховатость поверхности – один из факторов, который может влиять на проницаемость водорода через твердотельные перегородки.

Шероховатость можно учесть, если ввести параметр $\sigma = A/A_0$, который иногда называют коэффициентом шероховатости, где A – действительная площадь поверхности мембраны, A_0 – геометрическая площадь поверхности и для вычисления скоростей абсорбции и десорбции нужно взять произведения $(K_a = \sigma k_a)$ и $(K_r = \sigma k_r)$. В этом случае можно использовать одномерную модель, аналогичную простейшей модели однослойной мембраны, которую рассмотрели выше.

Для анализа специфических особенностей различных рельефов нужно решать трехмерную задачу, учитывающую эти особенности. В качестве простейшего примера можно рассмотреть систему четырехугольных пирамид на поверхности, разбить мембрану на элементарные объемы, записать уравнения баланса частиц в них и решить систему уравнений численно, как это сделано в [16].

Расчеты в трехмерной (3D) модели, показанной на рис. 7, свидетельствуют, что в случае, когда характерные размеры рельефа на поверхности много меньше толщины мембраны, линии равной концентрации в DLR искривлены только внутри выступов и в непосредственно близости от них, а в SLR концентрация примерно одинакова по всей мембране, в том числе в области поверхностной шероховатости. Тем не менее, уже на небольших расстояниях от поверхности концентрации, рассчитанные по трехмерной модели, становятся близки к концентрации, рассчитанной по одномерной модели. Это приводит к тому, что одномерная модель неплохо описывает проницаемость через перегородку, если коэффициенты абсорбции и десорбции в ней умножить на коэффициент шероховатости поверхности.

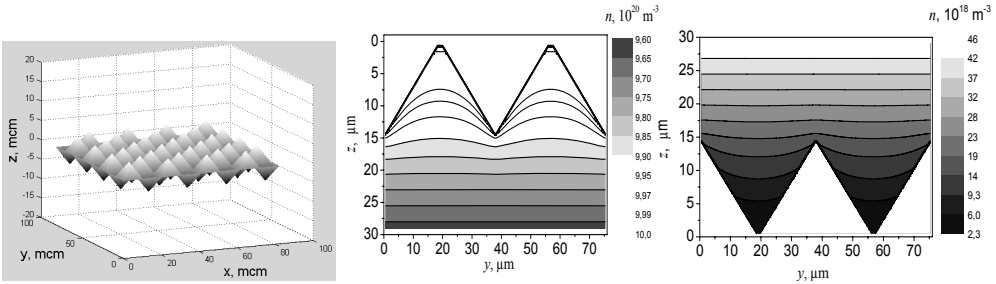


Рис. 7. Пример трехмерной поверхности в расчетах проницаемости и профили равной концентрации вблизи входной и выходной поверхности

Одинаковую степень шероховатости σ можно получить разными способами, меняя геометрию поверхности. При этом проникающий поток в DLR меняется слабо, а в SLR не меняется вообще, если σ остается неизменной. Некоторое влияние может оказывать изменение средней толщины мембраны при изменении высоты рельефа.

Одномерная модель дает хорошее согласие с трехмерной моделью не только в стационарном режиме, но и в переходных режимах, поэтому ее вполне возможно использовать для анализа влияния шероховатости на динамику проницаемости. В диффузионном режиме форма кривой проницаемости и абсолютные значения не зависят от шероховатости, как на входной, так и выходной поверхности вообще. В SLR увеличение шероховатости, как на входной, так и на выходной поверхности всегда ведет к увеличению проникающего потока. Форма кривой проницаемости при этом меняется: увеличение шероховатости на входе несколько ускоряет проникновение в металл и проникновение через перегородку.

Изменения проницаемости и накопления, связанные с шероховатостью, аналогичны изменениям, связанным с коэффициентами абсорбции и рекомбинации. В режиме DLR накопление водорода не зависит от шероховатости σ. В режиме SLR шероховатость на входной стороне и выходной стороне приводит к увеличению накопления водорода за счет увеличения абсорбционного потока. Одновременно это приводит и к росту проникающего потока. Шероховатость на выходной стороне (при постоянном абсорбционном потоке) приводит к увеличению проникающего потока и снижению накопления водорода. В частности если поверхность изначально гладкой SLR мембраны сделать шероховатой, то проницаемость увеличится в $2\sigma/(\sigma+1)$ раз независимо от того, какая сторона становится шероховатой, а если шероховатой становятся обе стороны, то проницаемость увеличивается в σ раз.

Влияние трещин в защитном слое

Для предотвращения проникновения изотопов водорода через материалы используют разнообразные барьерные слои. Барьером является или оксидный слой или иное покрытие. Ожидаемый коэффициент уменьшения прони-

цаемости за счет использования барьерных слоев составляет около 10000. Однако реально эта величина не превышает 100 и может уменьшаться до 10. Одной из причин резкого снижения барьерного эффекта может являться наличие трещин в материале покрытия.

Если предположить, что материал защитного слоя абсолютно непроницаем для водорода, однако в нем имеются трещины или иные несовершенства, которые позволяют молекулам водорода проникать через них и затем в конструкционный материал, то в этом случае проницаемость водорода будет зависеть от доли открытой поверхности в трещинах $\alpha = S_{\text{open}} / S_m$.

Ситуацию с трещинами можно рассматривать также как ситуацию с рельефом. Можно либо решать трехмерную задачу численно, либо рассмотреть одномерную задачу, в которой коэффициенты абсорбции и рекомбинации на поверхности с трещинами уменьшены в $1/\alpha$ раз, как сделано в [17]. Если расстояния между трещинами много меньше толщины мембраны, то одномерная задача дает весьма хорошее приближение.

На рисунке 8 показан пример трехмерной модели мембраны с трещиной и пример контуров равной концентраций под поверхностью на разных глубинах для случая, когда покрытие организовано на входной стороне.

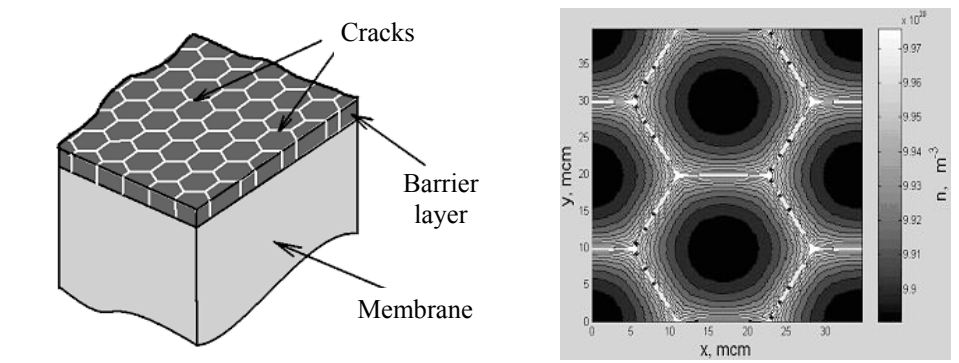


Рис. 8. Трехмерная модель мембраны с покрытием с трещинами и контура равной концентрации под поверхностью

В рамках трехмерного численного расчета оказывается, что для DLR перепад концентрации между зонами, открытыми для абсорбции из газа, и зонами, находящимися под защитным покрытием, мал, а в случае SLR этот перепад вообще незаметен. Почти равномерное распределение концентрации вблизи входной поверхности делает правомерным использование одномерного приближения.

В частности если покрытие организовано на входной стороне, то рассмотрев баланс потоков частиц в голой и защищенной мембране, можно найти коэффициент уменьшения проницаемости PRF. В случае SLR, он равен $(\alpha+1)/2\alpha$, а в случае DLR он равен $\alpha\left[\left(1+4W^2\right)^{1/2}-1\right]\Big/\left[\left(1+4\alpha^2W^2\right)^{1/2}-1\right]$, где W – транспортный параметр незащищенной симметричной мембраны. При дополнительном условии $\alpha W << 1$ (стремлении α к нулю) PRF в DLR стремится к $1/\alpha W$.

На рис. 9 показано семейство зависимостей коэффициента уменьшения проницаемости от степени растрескивания поверхности для различных значений транспортного параметра защищаемой мембраны.

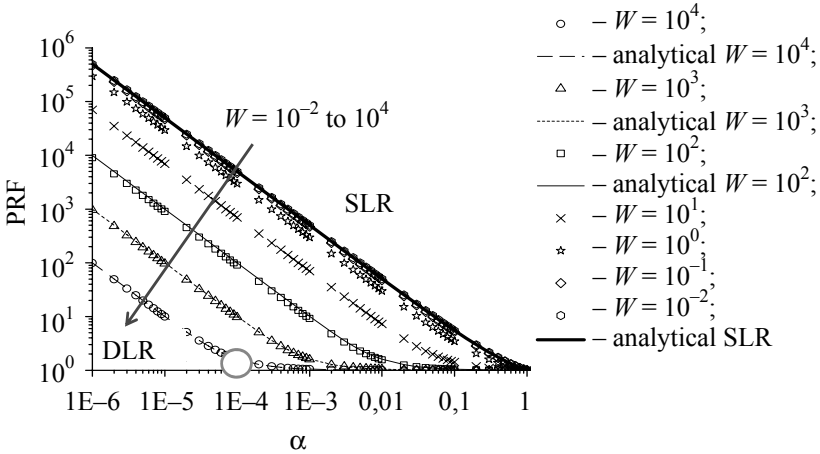


Рис. 9. Семейство зависимостей коэффициента уменьшения проницаемости от степени растрескивания поверхности для различных значений транспортного параметра защищаемой мембраны. Символы = расчет по трехмерной модели, линии – расчет по аналитической модели. Транспортный параметр изменяется от 10^{-2} (максимальные значения PRF в SLR) до 10^4 (минимальные значения PRF в DLR)

С увеличение степени растрескивания α проникающий поток через мембрану с защитным слоем возрастает и в конечном итоге становится таким же, как и через незащищенную мембрану, т. е. защитное покрытие перестает играть свою роль (PRF = 1). Быстрее всего (при малых α) деградация защитных свойств происходит, если защищаемая мембрана работает в DLR режиме ($W >> 1$). Например, при $W = 10^4$ коэффициент подавления проницаемости составляет всего около 10 уже при $\alpha = 10^{-5}$, при $\alpha = 10^{-4}$ он уменьшается примерно до 2, а при $\alpha = 10^{-3}$ эффективность защитного барьера практически сводится к нулю, так что защищенная мембрана почти не отличается от незащищенной.

Проницаемость в поле дефектов

Традиционный подход к описанию влияния дефектов на проницаемость заключается в том, что дефекты рассматриваются как центры захвата диффундирующих атомов, что приводит к накоплению водорода в них и замедлению его проникновения через перегородку.

Захват водорода дефектами возможен, если потенциальная энергия атома водорода в области дефекта меньше, чем в обычном междоузельном положении. Разница между энергией атома в нормальном положении и в дефекте называется энергией связи атома водорода в дефекте E_b, а энергия активации

для выхода из дефекта равна сумме энергии связи и энергии активации для диффузии $E_t = E_b + E_d$, если не существует дополнительных барьеров для перехода между связанным и несвязанным состояниями.

Изменение концентрации в дефектах записывается по-разному, но идеология этой записи всегда одинакова. Концентрация растет за счет диффузионного притока в дефекты из междоузлий (этот член пропорционален коэффициенту диффузии, концентрации водорода в междоузлиях и количеству пустых дефектов) и уменьшается за счет выхода атомов из дефектов за счет преодоления барьера E_t (этот член пропорционален концентрации атомов водорода в дефектах и скорости скачков из них). Один из видов записи изменения концентрации в дефектах

$$\frac{dc_t}{dt} = 4\pi R\left[\left(n_t - c_t\right)cD_0e^{-E_d/kT} - c_t\mu n_a D_0 e^{-E_t/kT}\right],$$

где c – концентрация в растворе, n_t – концентрация дефектов, c_t – концентрация в дефектах. Первое слагаемое описывает захват в дефекты, а второе – выход водорода из дефектов.

Если характерное время заполнения ловушек водородом (равное характерному времени скачка на одно межузельное расстояние) и характерное время выхода атомов водорода из ловушек много меньше характерного диффузионного времени, то можно считать, что в любой момент существует локальное равновесие между захваченным и свободным водородом, то есть потоки атомов водорода в дефекты и из дефектов примерно равны. В этом случае значение концентрации захваченных в ловушки атомов водорода определяется в каждой точке пространства соотношением

$$c_t = \frac{n_t c}{n_q + c},$$

где $n_q = \mu n_a \exp\left(-E_b/kT\right)$. Если энергия связи водорода с ловушкой велика, то $n_q << c$ и $c_t = n_t$, т. е. все ловушки будут заполнены. Если энергия связи мала, то $n_q >> c$, и концентрация захваченного в ловушки водорода пропорциональна концентрации свободного водорода

$$c_t = \frac{n_t c}{n_q}.$$

Уравнение диффузии в поле дефектов обычно записывается в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial c_t}{\partial t}.$$

Если считать, что дефекты равномерно распределены по всей толщине материала и в каждой точке пространства существует локальное равновесие между свободным и связанным водородом, то

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\text{eff}}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

где D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии в поле ловушек, равный

$$D_{\text{eff}} = D\left(1+\frac{n_t}{n_q}\right)^{-1} = D\left[1+\frac{n_t}{n_a}\frac{1}{\mu}\exp\left(\frac{E_b}{kT}\right)\right]^{-1}.$$

Таким образом, уравнение диффузии в поле дефектов переписано в виде обычного уравнения диффузии, в котором вместо нормального коэффициента диффузии свободного водорода по междоузлиям стоит эффективный коэффициент диффузии, который меньше обычного коэффициента D за счет захвата водорода в ловушки в процессе переноса атомов от входной к выходной стороне перегородки. Важно отметить, что это уравнение справедливо, только если концентрация водорода в растворе и степень заполнения ловушек водородом малы.

Такое описание транспорта водорода в поле дефектов с использованием D_{eff} можно назвать моделью эффективного коэффициента диффузии. Оно было предложено Мак-Набом и Фостером [18] и широко используется для случаев, когда роль дефектов, являющихся ловушками для водорода, существенна.

При экспериментальном определении коэффициента диффузии, например по времени задержки, часто наблюдается излом на Аррениусовских зависимостях, как показано на рис. 10. При низких температурах дефекты активно захватывают водород, и измеряемая в эксперименте кажущаяся энергия активации для диффузии соответствует энергии активации эффективного коэффициента диффузии, равной $E_t = E_b + E_d$. При высоких температурах дефекты не удерживают водород, и не влияют на диффузию, которая происходит с нормальной энергией активации E_d. Следует обратить внимание на то, что здесь возможна ошибка, связанная с тем, что при низких температурах дефекты могут оказаться в состоянии, близком к насыщению водородом, и в этом случае условие применимости приближения Мак-Наба и Фостера может не выполняться, а значение E_t, вычисленное по наклону $\ln D_{\text{eff}}\left(1/T\right)$, будет заниженным.

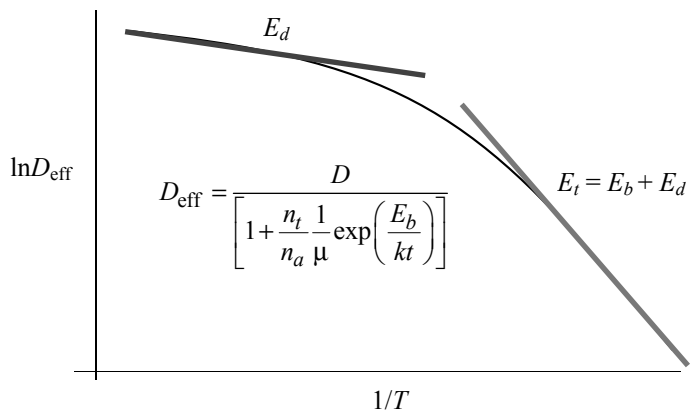


Рис. 10. Схематичное изображение Аррениусовской зависимости коэффициента диффузии. Показаны две температурные области, в которых влияние дефектов существенно (низкие температуры) и несущественно (высокие температуры)

Сравнение численных расчетов уравнения диффузии в поле дефектов с расчетами по модели эффективной диффузии показывает, что модель эффективного коэффициента диффузии отлично описывает профиль концентрации растворенного водорода. Это неудивительно, если принять во внимание идеологию появления модели эффективного коэффициента диффузии.

При анализе роли дефектов важно, что дефекты приводят к уменьшению концентрации растворенного водорода только в переходной стадии проникновения ($\tau << 1$). Расчеты по полной модели и по модели эффективного коэффициента диффузии свидетельствуют, что стационарный профиль растворенного водорода в присутствии дефектов такой же, как и без дефектов. Соответственно, присутствие дефектов приводит только к увеличению времени задержки проницаемости и уменьшению проникающего потока на начальной стадии проникновения, но в установившемся режиме не влияет на величину проникающего потока. Время задержки прямо пропорционально количеству частиц, которые накапливаются в образце в растворе и дефектах, и задержка проницаемости при наличии дефектов связана с необходимостью заполнения дефектов по мере диффузии вглубь образца. После заполнения дефектов водород уже не захватывается в них и дефекты не влияют на проникновение.

За счет захвата в дефекты, общее количество водорода в металле больше, чем количество свободного водорода, которое фигурирует в модели эффективного коэффициента диффузии.

При использовании модели эффективного коэффициента диффузии следует иметь в виду очень важное обстоятельство, связанное с тем, что эта модель хорошо описывает профиль концентрации, но дает неверное значение величины проникающего потока. На рис. 11 показаны профили концентрации подвижного водорода (в случае диффузии в поле дефектов в мембране есть также водород, связанный дефектами) в разные моменты времени и кривые проницаемости, рассчитанные в режиме DLR в трех разных моделях: диффузия с нормальным коэффициентом в поле дефектов, диффузия с нормальным коэффициентом диффузии без дефектов и диффузия с эффективным коэффициентом диффузии. Диффузия в поле дефектов и диффузия с эффективным коэффициентом диффузии дают абсолютно одинаковые профили в любой момент времени. В случае диффузии без дефектов, концентрация растворенного водорода в переходном режиме выше, чем в случае диффузии в поле дефектов и диффузии с эффективным коэффициентом диффузии. В стационарном режиме все концентрации подвижного водорода одинаковы. Стационарная проницаемость при диффузии в поле дефектов и диффузии без дефектов одинаковы, наличие дефектов уменьшает проникающий поток лишь в переходном режиме при малых временах. Проницаемость, рассчитанная в модели эффективного коэффициента диффузии дает заниженное значение, поскольку, коэффициент диффузии в этой модели ниже настоящего коэффициента диффузии, а концентрация подвижного водорода такая же, как при диффузии в поле дефектов. По этой причине использование эффективного значения коэффициента диффузии при обработке экспериментальных данных часто дает завышенное значение растворимости.

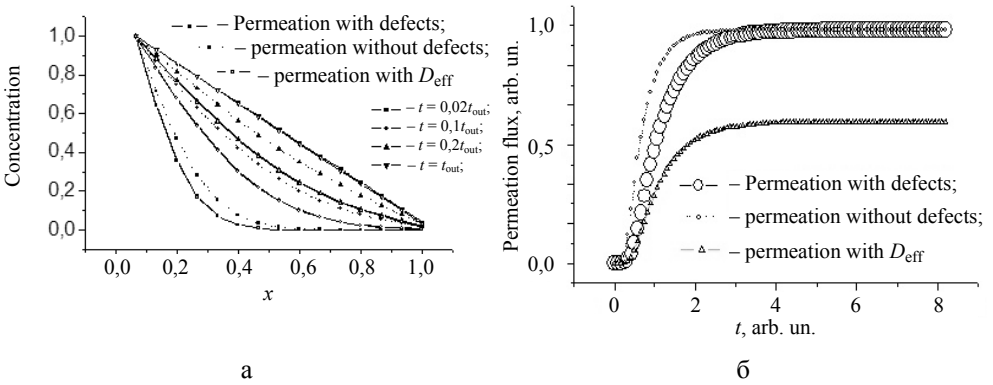


Рис. 11. Профили концентрации подвижного водорода в разные моменты времени (а) и кривые проницаемости (б), рассчитанные в режиме DLR в трех разных моделях: диффузия с нормальным коэффициентом в поле дефектов, диффузия с нормальным коэффициентом диффузии без дефектов и диффузия с эффективным коэффициентом диффузии

Несмотря на то, что модель эффективного коэффициента диффузии дает заниженное значение проникающего потока, форма кривой проницаемости правильная, поскольку профиль концентрации правильный. Поэтому, если отнормировать поток проницаемости, расчитанный по модели эффективного коэффициента диффузии, умножив его на отношение D к D_{eff} , то этот отнормированный поток отлично согласуется с расчетами по модели диффузии в поле дефектов.

Попытки применения эффективного коэффициента диффузии в SLR режиме обречены на неудачу. Это неудивительно, поскольку в SLR профили и проникающие потоки не зависят от коэффициента диффузии и определяются константами, характеризующими процессы на поверхности.

Влияние пор

Поры, в отличие от ноль-мерных, одномерных и двухмерных дефектов, имеют свободную поверхность и объем. Поэтому они могут захватывать водород в хемосорбированное состояние на поверхности и накапливать водород в молекулярном состоянии в объеме поры.

Переходы атомов водорода из растворенного состояния на поверхность пор, десорбция с поверхности поры в ее объем и обратные процессы диссоциативной хемосорбции на поверхности поры из ее объема и переход с поверхности в растворенное состояние описываются точно также как аналогичные процессы на входной или выходной сторонах мембраны. При этом поверхность пор, как правило, является чистой, поэтому энергия активации хемосорбции мала, и процессы на поверхности пор происходят быстро.

Уравнение диффузии в поле пор можно качественно записать так же, как и уравнение диффузии в поле точечных дефектов, введя в нем два члена, один из которых ответственен за захват в поры, а второй – за освобождение из пор за счет обратного растворении молекулярного водорода в решетку

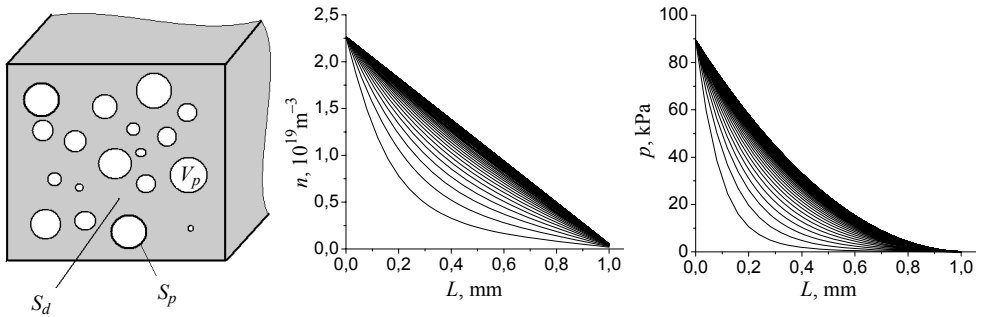
$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} + \left(2K_a p(x) - K_r n^2(x,t)\right)\frac{n_p S_p}{\left(1 - n_p V_p\right)},$$

здесь n – концентрация растворенного водорода в металле; V_p – средний объем поры; S_p – средняя площадь поверхности поры; n_p – концентрация пор в материале. Произведение концентрации пор и среднего объема пор определяет долю объема пор от общего объема мембраны, т. е. пористость материала: $\eta = n_p V_p$.

Уравнение для давления водорода в порах запишется как

$$\frac{dp(x,t)}{dt} = \left(\frac{K_r n^2(x,t)}{2} - K_a p(x)\right)\frac{S_p}{V_p} kT.$$

Полезно иметь в виду следующее обстоятельство. Если размеры пор малы, то длина свободного пробега молекул водорода в поре может оказаться больше характерного размера пор. В этом случае газ в поре уже не будет идеальным (ультраразреженным). Однако формула $p = nkT$, которая определяет поток абсорбции, остается в силе и в этом случае. На рис. 12 показана модель расчета проницаемости в поле пор и профили концентрации в растворе и давления в порах в различные моменты времени.



а б в

Рис. 12. Модель расчета проницаемости в поле пор (а) и профили концентрации в растворе (б) и давления в порах (б) в различные моменты времени

Поведение водорода при диффузии через пористую среду и при диффузии через среду с обычными ноль-мерными дефектами имеют как общие, так и отличительные черты. С течением времени профиль концентрации становится линейным, что соответствует выходу проникающего потока на стационарный уровень. Однако, профиль концентрации молекулярного водорода в порах нелинейный. Это связано с тем, что вход в дефекты из раствора пропорционален концентрации в растворе, а вход из раствора в объем пор пропорционален квадрату концентрации в растворе. Это приводит к следующему соотношению между давлением в поре и концентрацией в растворе

$$p(x) = S^2 n^2(x).$$

Таким образом, давление в порах в любом месте мембраны связано соотношнием Сивертса с концентрацией в растворе в этом месте. Это является следствием локального равновесия между газом в порах и атомами в растворе. Давление в порах растет как квадрат концентрации в растворе. Вблизи входной границы концентрация в растворе близка к Сивертсовской, а давление в порах близко к давлению молекулярного газа на входной стороне мембраны.

Как и в случае с дефектами, захват в поры приводит к увеличению времени задержки проникающего потока, а стационарный проникающий поток одинаков как в отсутствии, так и при наличии пор.

Особенностью проницаемости в DLR в присутствии пор является то, что время задержки проницаемости через мембрану не зависит от средней площади поверхности пор. Это объясняется тем, что площадь поверхности пор в процессах на границе поры играет качественно такую же роль, как и коэффициент абсорбции на ее поверхности, а в DLR процессы на поверхности происходят быстро и от них ничего не зависит. В этом случае задержка проницаемости определяется не поверхностью, а объемом пор. Чем больше объем пор, тем больше времени необходимо для их заполнения, тем больше время задержки проницаемости и время выхода ее на стационарное значение.

Давление водорода на входной стороне и давление водорода в порах вблизи входной стороны одинаковы в равновесии. Поэтому при изменении температуры мембраны давление в порах вблизи входной стороны остается неизменным, несмотря на то, что концентрация в растворе изменяется. Тоже самое происходит и в объеме мембраны. Концентрация изменяется по толщине линейно, а давление в порах пропорционально квадрату концентрации. В результате давление в порах и в объеме мембраны не изменяется с температурой. Количество же водорода в поре при определенном давлении обратно пропорционально температуре. Таким образом, количество водорода, накопленного в порах, обратно пропорционально температуре и прямо пропорционально давлению на входной стороне.

Заключение

Физическая модель для описания проницаемости через перегородку, основанная на диссоциативно-рекомбинационных процессах на входной поверхности и диффузии через тело перегородки, которая была предложена Вангом более 70 лет назад, так и не была заменена чем-то принципиально новым до сих пор. Анализ влияния процессов на поверхности и в объеме остается интересным для теоретиков и крайне важным для экспериментаторов. Несмотря на кажущуюся простоту экспериментов по проницаемости, эти эксперименты чрезвычайно сложны на самом деле, поскольку их результаты зависят от многих, казалось бы, незначительных факторов. Эти эксперименты требуют особой аккуратности. Часто пренебрежение мелкими деталями в эксперименте чревато серьезными ошибками в интерпретации результатов.

Список литературы

1. Cailletet L. Compt. Rend. 1864. Vol. 58. P. 327.
2. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008. С. 143.
3. Wang J. Proc. Cambridge Philos. Soc. 1936. Vol. 32. P. 657.
4. Andrew P. L., Haasz A. A. J. Appl. Phys. 1992. Vol. 72. P. 2749.
5. Crank. J. The mathematics of diffusion. Oxford University Press, 1975. P. 421.
6. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. С. 124.
7. Ali-Khan I., Dietz K. J., Waelbroeck F. G., Wienhold P. J. Nucl. Mater. 1978. Vol. 76&77. P. 337.
8. Pisarev A. A., Ogorodnikova O. V. J. Nuclear Materials. 1997. Vol. 248. P. 52.
9. Longhurst G. J. Nuclear Mater. 1985. Vol. 131. P. 61.
10. Waelbroeck F., Wienhold P., Winter J. et. al. KFA Jülich Report Juül, 1966. Jülich, 1984.
11. Pisarev A. Journal of Membrane Science. 2009. Vol. 335. P. 51.
12. Richardson O. W., Nicol J., Parnell T. Phylos. Mag. 1904. Vol. 8. P. 1.
13. Pisarev A., Shestakov V., Hayakawa R. et al. J. Nuclear Materials. 2003. Vol. 320. P. 214.
14. Daynes H. Proc. Roy. Soc. 1920. Vol. A97. P. 286.
15. Pisarev A., Bacherov A. Physica Scripta. 2004. Vol. 108. P. 124.
16. Pisarev A., Tsvetkov I., Yarko S., Tanabe T. American institute of physics conference proceedings. 2006. Vol. 837. P. 238.
17. Pisarev A., Tsvetkov I., Yarko S. Fusion Engineering and Design. 2007. Vol. 82. P. 2120.
18. McNabb A., Foster P. K. Trans. IAME. 1963. Vol. 227. P. 618.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПРИ ИОННОМ ВНЕДРЕНИИ

Ю. М. Гаспарян

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
gasparyan.yury@plasma.mephi.ru

В обзоре рассматриваются основы проницаемости водорода через конструкционные материалы при ионном внедрении, основные закономерности и влияние примесей в составе падающего на поверхность потока ионов.

Введение

Вопрос проницаемости водорода через материалы при ионном внедрении в настоящее время рассматривается, в основном, применительно к тематике термоядерного синтеза. В ходе разряда плазмы в термоядерных установках на стенку падает поток ионов рабочего газа, что приводит к их накоплению в стенке и обратному газовыделению в плазму. Поток газа со стенки приводит к охлаждению плазмы и проблемам контроля подачи газа. Так как в строящемся международном экспериментальном реакторе ИТЭР и будущих термоядерных установках в качестве топлива будет использоваться дейтерий-тритиевая смесь, одной из основных проблем с точки зрения безопасности будет накопление радиоактивного трития в конструкционных материалах и проникновение трития в систему охлаждения. Эти процессы связаны между собой, так как и проникновение и накопление водорода при больших дозах определяется во многом скоростью распространения внедренных частиц в объеме материала. Поэтому эксперименты по проницаемости при ионном внедрении дают информацию, необходимую для оценки обоих процессов.

Общие определения

На рис. 1 приведена схема взаимодействия ионов водорода с твердым телом. При падении потока ионов на поверхность твердого тела часть частиц отражается после одного или нескольких столкновений, остальные внедряются в твердое тело (ТТ), и, испытывая столкновения с атомами ТТ, тормозятся на некоторой глубине (глубина внедрения). Если ион водорода обладает достаточной энергией, он может выбить атомы из узлов кристаллической решетки, образуя первичные дефекты. Выбитые атомы, в свою очередь, могут создавать вторичные дефекты. Дефекты, созданные под действием облучения ионами, называются радиационными. Если выбитый атом находится недалеко от

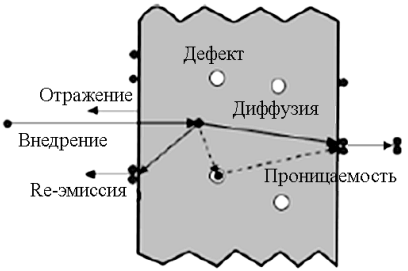


Рис. 1. Схема взаимодействия ионов водорода с твердым телом

поверхности и получает достаточно энергии, он может покинуть ТТ (распыление или физическое распыление). После остановки атом водорода может диффундировать по объему ТТ и, достигнув одной из поверхностей, десорбироваться в виде атома или молекулы, объединившись с другим атомом (рекомбинация).

Рекомбинационная десорбция в виде молекулы при нормальных условиях энергетически более выгодна. Десорбция атомов становится заметной при больших температурах (> 1000 °C). Десорбционный поток с облучаемой поверхности называется обратным газовыделением или Re-эмиссией, с обратной поверхности – проникающим потоком.

Захват

Частицы, оставшиеся в ТТ после внедрения, называют захваченными. Потеряв свою энергию, в дальнейшем частицы перемещаются в потенциальном поле, которое имеет периодическую структуру с минимумами в междоузлиях. Движение частиц по объему можно представить в виде скачков из одного междоузлия в другое. Характерная частота перескока зависит от энергии активации диффузии E_{dif} и температуры T

$$\nu = \nu_0 e - \frac{E_{\text{dif}}}{kT}, \tag{1}$$

где ν_0 – дебаевская частота.

Захват атомов водорода происходит и при помещении ТТ в газ (подробнее в [1]). Равновесная концентрация атомов водорода в чистом, без дефектов, материале при температуре T, окруженном газом давления P определяется законом Сивертса:

$$c = S\sqrt{P}, \tag{2}$$

$$S = S_0 e^{-\frac{E_s}{kT}}, \tag{3}$$

где S – растворимость; E_s – теплота растворения. Теплота растворения лежит для большинства металлов в интервале от – 1 до + 1 эВ [2]. Положительную теплоту растворения имеют такие металлы как вольфрам, молибден, никель, железо, отрицательную – тантал, титан, ниобий, палладий. Растворимость является фундаментальной термодинамической величиной для каждого материала, не зависящей от состояния поверхности.

При облучении ионами концентрация водорода в междоузлиях может быть заметно больше, чем в случае газа. Это связано с наличием потенциальных барьеров на поверхности, осложняющих вход водорода в объем ТТ. Ионы обладают энергией, значительно превышающей эти барьеры, и могут проникать беспрепятственно в ТТ.

Схематично энергии, определяющие взаимодействие водорода с ТТ, изображают с помощью идеализированной потенциальной диаграммы Леннарда – Джонса. На рис. 2 приведен пример для металла с отрицательной теплотой растворения.

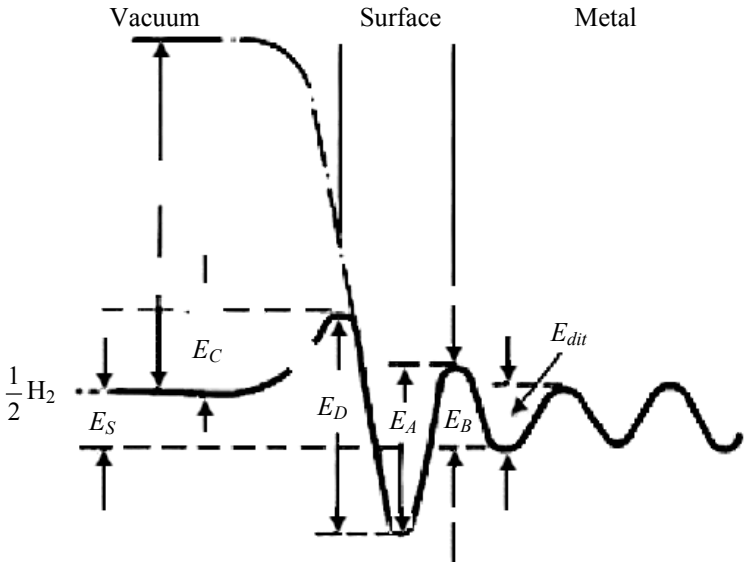


Рис. 2. Потенциальная диаграмма взаимодействия водорода с металлом с отрицательной теплотой растворения [2]

За нулевой уровень обычно берется состояние атома водорода в составе молекулы в вакууме. Энергия E_C характеризует потенциальный барьер для перехода молекулы водорода в состояние хемосорбции. Теплота хемосорбции на поверхности (E_D–E_C) составляет порядка 0,5 эВ для большинства переходных металлов [3]. Энергия E_C определяется наличием примесей на поверхности и для чистой поверхности переходных металлов очень мала.

Как уже отмечалось выше, десорбция водорода с поверхности происходит обычно в составе молекулы. Причина этого видна на потенциальной диаграмме (рис. 2). Потенциальный барьер для десорбции атома гораздо больше, чем для десорбции молекулы. Поэтому поток десорбции записывается в виде:

$$J = 2K_r C_0^2, \tag{4}$$

где C_0, ат./м^3 – объемная концентрация водорода вблизи поверхности; K_r, м^4/с – коэффициент рекомбинации. При этом предполагается равновесие между элементарными процессами на поверхности, что обеспечивает пропорциональность объемной концентрации водорода вблизи поверхности и концентрации водорода на поверхности.

Существует ряд моделей, детально описывающих элементарные процессы на поверхности, которые дают различные выражения для K_r. Наиболее распространенная и непротиворечивая формула получена в [2]

$$K_r = K_{r_0} e \frac{2(E_s - E_c)}{kT}. \quad (5)$$

Формула предполагает снижение эффективности рекомбинации при наличии примесей на поверхности. Уравнение (5) хорошо описывает разброс экспериментальных данных по коэффициенту рекомбинации, наблюдаемый в различных экспериментах. На рис. 3 приведено сравнение экспериментальных значений коэффициента рекомбинации на поверхности никеля с расчетами для различной чистоты поверхности.

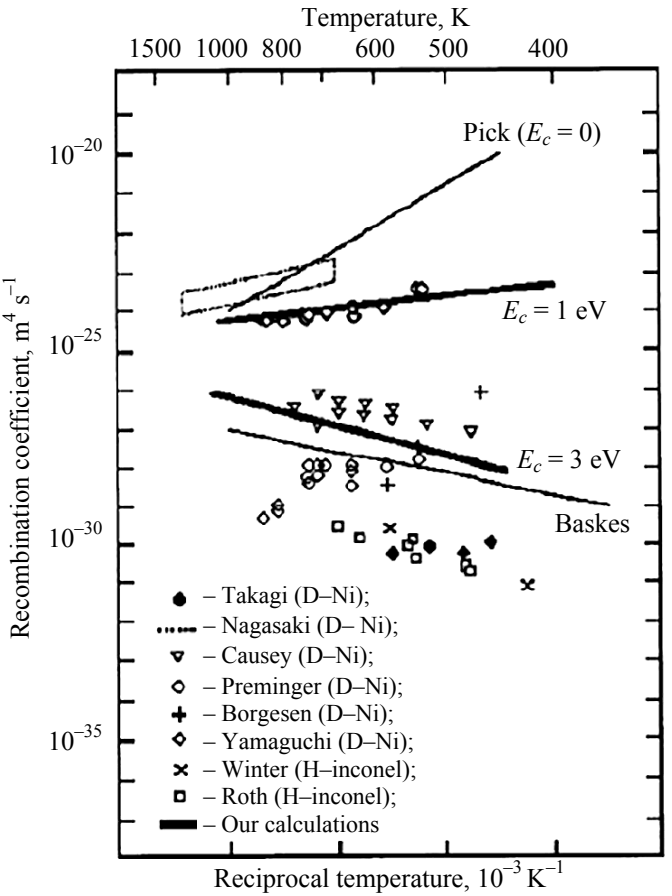


Рис. 3. Сравнение экспериментальных значений коэффициента рекомбинации для никеля и результатов моделирования с различной чистотой поверхности [4]

Дефекты кристаллической решетки могут существенно повысить количество водорода, которое может удерживаться в материале, особенно для металлов с положительной теплотой растворения. В этом случае иногда используют понятие эффективной растворимости. Основной характеристикой дефектов в ТТ по отношению к захвату является энергия связи водорода с дефектом E_b или энергия выхода водорода из дефекта E_t ($E_t = E_b + E_{dif}$) (рис. 4).

Чем больше энергия связи, тем меньше вероятность выхода водорода из дефекта и большее время водород может удерживаться в этом дефекте. Концентрация водорода в ловушках определяется равновесием между потоками водорода из раствора в ловушки и из ловушек в раствор.

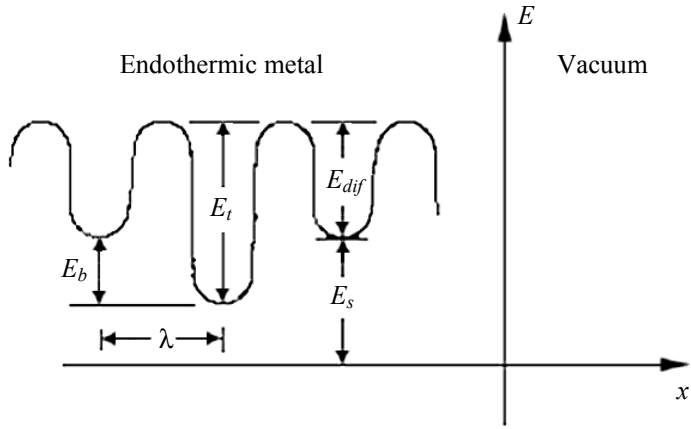


Рис. 4. Определение энергии связи водорода с дефектом E_b и энергии выхода водорода из дефекта E_t

Проницаемость водорода через металлы

В экспериментах по проницаемости измеряется поток газа с обратной стороны мембраны при обращении входной поверхности к газу или ионному пучку. На рис. 5 показано типичное поведение проникающего потока во времени (кривая проницаемости).

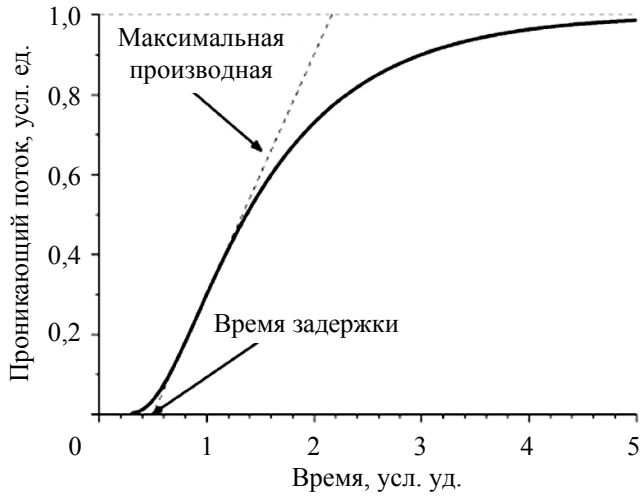


Рис. 5. Кривая проницаемости. Определение времени задержки

После некоторого времени задержки с начала облучения (появления газа на входной стороне) часть атомов водорода достигает обратной поверхности образца, и проникающий поток начинает расти, достигая некоторого стационарного значения. Стационарный проникающий поток и время задержки являются основными характеристиками кривой проницаемости. Существуют различные определения времени задержки, здесь будем использовать время между началом облучения и пересечением оси времени с касательной к кривой проницаемости с максимальным углом наклона (рис. 5).

Поведение проникающего потока из газа (Gas Driven Permeation) зависит, по крайней мере, от четырех факторов: коэффициент диффузии, растворимость, процессы десорбции/абсорбции и структура дефектов [5]. Поэтому расчет экспериментальных кривых, в общем случае, необходимо проводить с помощью численных методов. Однако, существуют некоторые предельные ситуации (режимы), когда можно получить аналитическое решение, описывающее экспериментальные кривые.

Для начала рассмотрим ситуацию без дефектов. В этом случае можно выделить процессы на входной и выходной поверхностях и транспорт водорода через объем образца. Если один из этих процессов идет значительно медленнее и ограничивает скорость проникновения водорода через образец, то говорят о режиме проникновения, лимитированном диффузией (Diffusion Limited Regime, DLR), или режиме, лимитированном поверхностью (Surface Limited Regime, SLR), соответственно. Проникающий поток через мембрану толщиной L во времени в этих режимах описывается следующими формулами [6]:

$$J_{\mathrm{DLR}}(t)=\frac{DS\sqrt{P}}{L}\left\{1+2\sum_{n=1}^{\infty}\left[(-1)^n\exp\left(-\frac{D\pi^2n^2}{L^2}t\right)\right]\right\}, \tag{6}$$

$$J_{\mathrm{SLR}}(t)=S^2P\frac{K_1K_2}{K_1+K_2}\tanh^2\left[t\frac{S}{L}\sqrt{PK_1(K_1+K_2)}\right]. \tag{7}$$

В DLR проникающий поток не зависит от коэффициентов рекомбинации и, наоборот, в SLR нет зависимости от коэффициента диффузии. Таким образом, в экспериментах по проницаемости в DLR режиме из времени задержки можно получить коэффициент диффузии D, а из равновесного проникающего потока можно получить произведение растворимости и коэффициента диффузии $S\times D$. Время задержки в DLR, по определению данному выше, равно

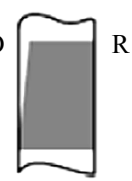
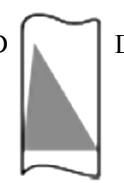
$$\tau_{\mathrm{DLR}}=\frac{L^2}{2\pi^2D}, \tag{8}$$

где D – коэффициент диффузии; L – толщина образца. Информацию о коэффициенте рекомбинации можно получить из экспериментов в SLR режиме.

Для определения режима проницаемости обычно измеряют зависимость равновесного проникающего потока от давления, в DLR она корневая, в SLR – линейная.

Проницаемость при ионном облучении (Ion Driven Permeation) не зависит от растворимости, но зависит от энергии налетающих ионов, точнее, от глубины внедрения и потока ионов. Ионы беспрепятственно проникают в ТТ, останавливаясь на глубине внедрения. После этого частицы могут диффундировать к одной из поверхностей. Десорбция водорода с каждой из поверхностей, аналогично газовой проницаемости, может быть лимитирована либо поверхностными процессами, либо диффузией. Поэтому выделяется четыре режима проницаемости [6], которые обозначаются: DD, RR, RD, DR (D – diffusion, R – recombination). Первая буква соответствует входной поверхности, вторая - выходной (в [6] режим RR дополнительно разделен на RR_1 и RR_2). Стационарные проникающие потоки для каждого из режимов представлены в таблице.

Характеристики различных режимов проницаемости

Режим	RR	RD	DR	DD
Распределение частиц по глубине	$C_f \approx C_r \approx C_b$ 	$C_f \approx C_r >> C_b$ 	$C_f << C_r \approx C_b$ 	$C_f << C_r >> C_b$ 
Связь проникающего потока с падающим	$\Phi = \frac{k_b}{k_b + k_f}\alpha\Phi_i$	$\Phi = \frac{D_b}{L\sqrt{k_f}}\sqrt{\alpha\Phi_i}$	$\Phi = \frac{r^2 k_b}{D_f}(\alpha\Phi_i)^2$	$\Phi = \frac{rD_b}{LD_f}\alpha\Phi_i$

Примечание. Ф – проникающий сквозь мембрану поток; Φ_i – внедряющий поток; α – коэффициент внедрения; D – коэффициент диффузии; k – коэффициент рекомбинации; r – глубина внедрения; L – толщина мишени. Индексы f, b относятся к лицевой и обратной мембраны.

Каждый из режимов имеет свои характерные особенности, по которым можно их распознать. В RD и DD режимах проникающий поток пропорционален падающему потоку, в RD зависимость корневая, а в DR-квадратичная. При условии неизменного коэффициента диффузии (в зоне внедрения иногда предполагается ускоренная диффузия из-за напряжений в кристаллической решетке и выделения энергии ионов [7, 8]) по всему объему в DD режиме проникающий поток не зависит от температуры. Также нет зависимости от температуры для симметричной мембраны в RR режиме.

В некоторых случаях кривые проницаемости при ионном внедрении можно описать теми же формулами, что и в случае газа. Например, в DD и RD режимах при толщине пленки много больше зоны внедрения, когда концентрация водорода в зоне внедрения устанавливается много быстрее, чем время транспорта водорода через образец, кривая проницаемости будет иметь форму аналогичную уравнению (6).

Влияние дефектов на проницаемость

Дефекты кристаллической решетки не влияют на стационарный проникающий поток, но могут существенно замедлить транспорт водорода через образец, что, соответственно, приводит к увеличению времени задержки. Выделяют два предельных случая: режим эффективного коэффициента диффузии и режим сильных дефектов [9]. Первый случай соответствует слабому заполнению дефектов. Можно показать, что форма кривой проницаемости при этом остается неизменной, а время задержки записывается аналогично уравнению (8) в виде:

$$\tau_{\mathrm{DLR}} = \frac{L^2}{2\pi^2 D_{\mathrm{eff}}}, \tag{9}$$

$$D_{\mathrm{eff}} = \frac{D}{1+\sum \frac{1}{\xi_j}} = \zeta D, \tag{10}$$

$$\zeta_j = \frac{\lambda^2 \nu}{\rho_j D} \exp\left(-\frac{E_{tj}}{kT}\right), \tag{11}$$

где λ – постоянная решетки; ν – дебаевская частота; ρ_j и E_{tj}. – концентрация и энергия выхода из дефекта j-го вида. Подчеркнем еще раз, что дефекты не влияют на стационарный проникающий поток и что он определяется реальным коэффициентом диффузии.

Второй предельный случай соответствует полному заполнению дефектов водородом. Проникающий поток в этом случае равен нулю пока не заполнятся все дефекты, а затем резко выходит на стационар. Время задержки в этом случае называется временем прорыва и равно

$$\tau = \frac{L^2 \rho}{2 n_\delta D}, \tag{12}$$

где n_δ – концентрация растворенного водорода на входной поверхности (или глубине внедрения в случае ионов).

Принадлежность к тому или иному режиму зависит от энергии связи и концентрации дефектов, температуры и падающего на поверхность потока ионов (давления, в случае проницаемости из газа).

Влияние примесей в составе пучка ионов

Применительно к термоядерным исследованиям важным вопросом является влияние примесей (гелий, углерод, кислород, азот и др.) в составе падающего потока ионов водорода на накопление и проницаемость изотопов водорода. В последние годы появились новые экспериментальные данные по проницаемости дейтерия при одновременном облучении дейтерием и различными добавками.

В [10, 11] изучалось влияние добавок гелия и углерода при облучении большими потоками ионов дейтерия на проницаемость через вольфрам. Было показано, что добавка 1–3 % примесей существенно влияет на поведение проникающего потока. Причем, природа примесей оказывает определяющее значение. Если добавка гелия приводит к уменьшению проникающего потока, то добавка углерода приводит к существенному увеличению. Отмечается, что при добавке гелия происходит смена режима проницаемости, что, должно быть связано, связано с изменением параметров транспорта дейтерия в зоне внедрения.

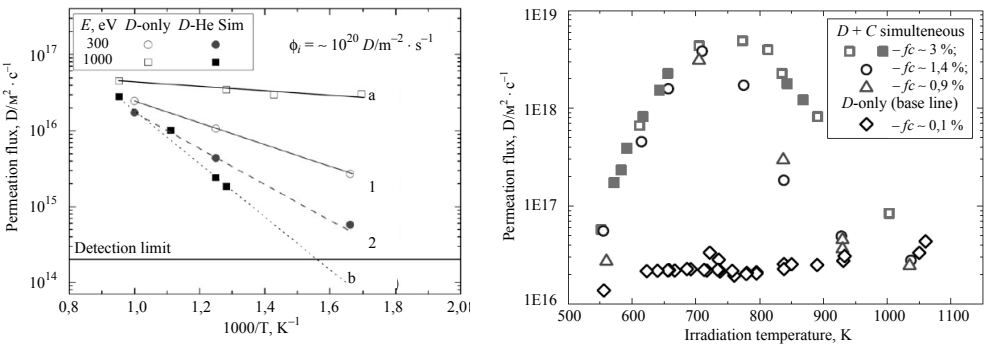


Рис. 6. Зависимость проникающего потока от обратной температуры (а, [10]) и температуры (б, [11]) при облучении ионами дейтерия, с примесью гелия (а) и с примесью углерода (б). Поток ионов – 10^{20} $D/м^2 \cdot с$

В [12] исследовалось влияние примесей гелия и азота в дейтериевой плазме на накопление дейтерия в вольфраме. Аналогично [10] добавка гелия привела к снижению накопления дейтерия при больших дозах облучения, при которых основной вклад в накопление вносит захват на больших глубинах, а значит скорость распространения дейтерия по объему. Добавка азота, наоборот, привела к увеличению захваченного количества дейтерия.

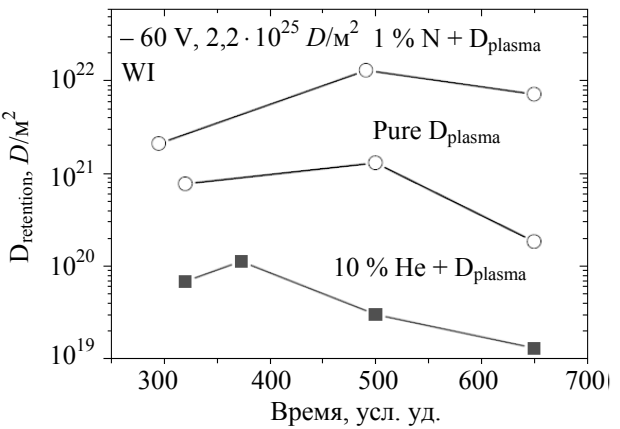


Рис. 7. Зависимость накопления дейтерия в вольфраме при облучении дейтериевой плазмой до дозы $2{,}2 \cdot 10^{25}$ $D/м^2$ без примесей, с примесью гелия и примесью азота [12]

Таким образом, добавка гелия оказывает противоположное влияние на проницаемость водорода при ионном внедрении по сравнению с более тяжелыми примесями азота и углерода. Основное отличие, по всей видимости, заключается в высокой мобильности атомов гелия, в отличие от более тяжелых атомов углерода и азота. Внедренные атомы гелия часто накапливаются за зоной внедрения, объединяясь в комплексы частиц или даже пузыри, наполненные газом. Вероятно, это служит барьером для проницаемости вглубь образца. Атомы углерода или азота, наоборот малоподвижны и остаются вблизи поверхности, что, вероятно, осложняет десорбцию с поверхности.

В случае примесей углерода можно выделить еще один особый случай, когда на поверхности начинает расти углеводородная пленка. Это происходит, когда доля примесей становится достаточно большой. Если условия роста выполняются, то пленка может вырастать вплоть до нескольких микрометров, что приводит к полному изменению свойств поверхностного слоя, так как известно, что скорость транспорта водорода в углеродных материалах очень мала. В работе [13] проводилось исследование проницаемости дейтерия при ионном внедрении через вольфрам с углеродной пленкой на поверхности. Было показано, что наличие пленки на поверхности сильно влияет на поведение проникающего потока и зависит от энергии и толщины пленки. Можно выделить случаи, когда толщина пленки больше и меньше глубины внедрения. Наличие пленки на поверхности металлической подложки приводит к уменьшению скорости десорбции, поэтому внедрение даже части падающего потока может приводить к повышенному потоку. При больших толщинах пленки также возможен большой проникающий поток, превышающий поток через чистый материал. Для объяснения этого явления предложена модель (рис. 8), учитывающая микроструктуру пленки, наличие в ней трещин, пор и других масштабных дефектов.

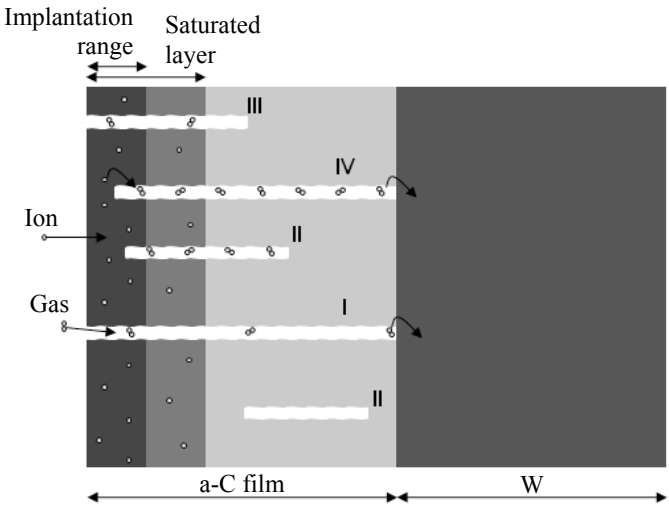


Рис. 8. Модель проникновения водорода через металл с углеродной пленкой на поверхности при облучении ионами [13]

Предполагается, что существует четыре вида «пор» (трещин): 1) сквозь всю толщины пленки; 2) открытые только в сторону вакуума; 3) открытые только

к границе Me-C; 4) закрытые поры. Поры первого типа ответственны за проницаемость из газа. Поры второго и четвертого типа уменьшают проникающий поток. Поры третьего типа позволяют проникать молекулам дейтерия после насыщения поверхностного слоя вплоть до начала поры, когда становится возможным десорбция внутрь поры. Давление в порах может быть очень большим и приводить к большому потоку газовой проницаемости. По такому механизму проникающий поток через металл с покрытием может быть больше, чем через «чистый» материал, несмотря на медленную скорость диффузии водорода в покрытии.

Список литературы

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

2. Pick M. A., Sonnenberg K. A model for atomic hydrogen-metal interactions – application to recycling, recombination and permeation // Journal of Nuclear Materials. 1985. Vol. 131. P. 208–220.

3. Martin A. J. Model for hydrogen chemisorption on transition metal surfaces // Surface Science. 1978. Vol. 74. P. 479–496.

4. Pisarev A. A., Ogorodnikova O. V., Titkov M. O. Plasma driven tritium uptake and leakage through plasma facing materials // Fusion Engineering and Design. 1998. Vol. 41. P. 103–109.

5. Pisarev A., Bacherov A. Hydrogen gas driven permeation through assimetric membranes in diffusion limited and surface limited regimes: interplay between analyical and numerical calculations // Physica Scripta. 2004. Vol. T108. P. 124–128.

6. Briece D. K., Doyle B. L. Simultanious gas- and plasma-driven hydrogen transport in solids // The Journal of Vacuum Science and Technology. 1987. Vol. 5. P. 2311–2314.

7. Venhaus T., Causey R., Doerner R., Abeln T. Behavior of tungsten exposed to high fluences of low energy hydrogen isotopes // Journal of Nuclear Materials. 2001. Vol. 290–293. P. 505–508.

8. Nakamura H., Shu W., Hayashi T., Nishi M. Tritium permeation study through tungsten and nickel using pure tritium ion beam // Journal of Nuclear Materials. 2003. Vol. 313–316. P. 679–684.

9. Longhurst G. R. A simplified model for tritium permeation transient predictions when trapping is active // Journal of Nuclear Materials. 1994. Vol. 212–215. P. 1015–1020.

10. Lee H. T., Tanaka H., Ohtsuka Y., Ueda Y. Ion-driven permeation of deuterium through tungsten under simultaneous helium and deuterium irradiation // Journal of Nuclear Materials. 2011. Vol. 415. P. 696–700.

11. Peng H. Y., Lee H. T., Ohmori M. et al. Ion-driven permeation of deuterium in tungsten by deuterium and carbon mixed ion irradiation. PFMC-13, Rosenheim. Germany, May 2011.

12. Ogorodnikova O. V., Sugiyama K., Markin A. et al. Effect of nitrogen seeding into deuterium plasma on deuterium retention in tungsten. PFMC-13, Rosenheim, Germany, May 2011.

13. Gasparyan Yu., Mayer M., Pisarev A. et al. Deuterium permeation through carbon-coated tungsten during ion bombardment // Journal of Applied Physics. 2011. Vol. 110. P. 33303.

ЗАХВАТ ГАЗОВ В ЦИРКОНИИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОТОКАМИ АТОМОВ И ПРИ ЭКСПОЗИЦИИ В ПЛАЗМЕ И В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Л. Б. Беграмбеков, А. А. Гордеев, А. В. Грунин, А. Е. Евсин, А. С. Каплевский

НИЯУ МИФИ, г. Москва
evsin@plasma.mephi.ru

В работе изучался захват атомов водорода и дейтерия в циркониевом сплаве Э110 при его облучении ионами дейтериевой плазмы, атомами дейтерия с тепловыми скоростями, ионами аргоновой плазмы в присутствии сорбированных на поверхности молекул воды (H_2O), и при насыщении ионами водорода в электролите.

Введение

Поглощение водорода циркониевыми элементами активной зоны легководных реакторов приводит к водородному охрупчиванию этих элементов и, тем самым, к снижению ресурса работы реактора. Основными факторами активной зоны, приводящими к деградации циркониевых деталей и узлов, являются водная среда, а также ионы и атомы водорода, появляющиеся как в толще воды в результате радиолиза, так и на поверхности циркония в результате его коррозии [1]. Существующие методики исследования процессов наводороживания циркония в активной зоне реактора главным образом основаны на экспозиции исследуемых образцов в водных автоклавах в течение длительного времени. Однако автоклавирование не может достаточно полно моделировать процессы взаимодействия водорода с цирконием в реакторе, поскольку не включает в себя воздействие атомов и ионов водорода. Поэтому, для достоверного заключения о поведении материалов и покрытий в активной зоне реакторов необходимо изучить характер захвата в них водорода в условиях, включающих ионное и атомарное облучение.

Насыщение образцов водородом и анализ захваченных газов

Исследуемые образцы насыщались водородом различными способами: при облучении атомами дейтерия с тепловыми скоростями, при экспозиции в электролите, при облучении ионами аргоновой плазмы в присутствии сорбированных на поверхности молекул воды, при облучении ионами дейтериевой плазмы.

Эксперименты по облучению исследуемых образцов ионами плазмы, атомами дейтерия с тепловыми скоростями и последующий анализ количества газов в образцах и характера его удержания методом термодесорбционной спектрометрии (ТДС) проводились на установке «МИКМА» (Многофункциональный исследовательский комплекс масс-спектрометрического анализа) (рис. 1) [2].

Основными частями установки являются шлюзовая камера (1), камера 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.

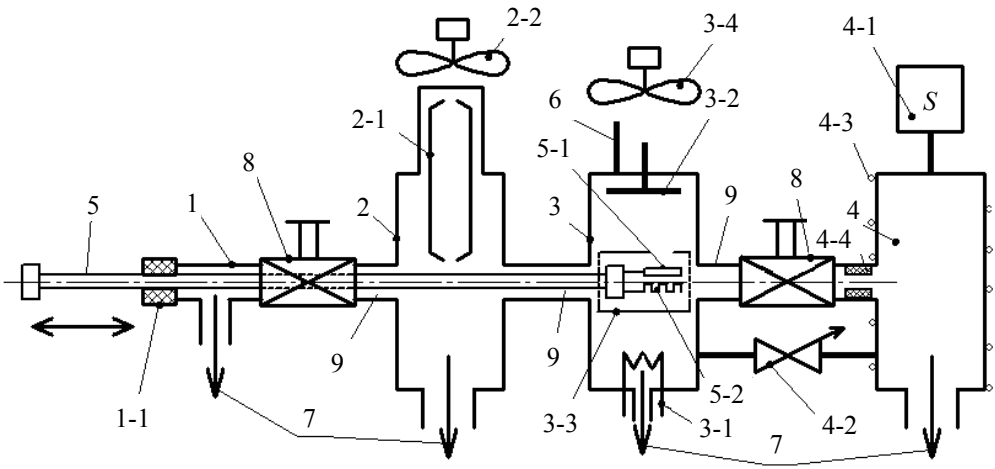


Рис. 1. Схема экспериментальной установки «МИКМА»: 1 – шлюзовая камера, 1-1 – уплотнение; 2 – камера атомарного облучения, 2-1 – устройство для облучения атомарным потоками, 2-2 – воздушное охлаждение; 3 – плазменная камера, 3-1 – накальный катод, 3-2 – анод, 3-3 – защитный кожух, 3-4 – воздушное охлаждение; 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

В процессе ТДС анализа проводился нагрев образцов, и с помощью масс-спектрометра измерялась десорбция газов из образцов в зависимости от их температуры – термодесорбционные спектры. Интегрирование спектров позволяло рассчитать десорбцию каждого из газов, а положение максимумов десорбции использовалось для определения энергии связи водорода в металле, о его пространственном распределении и т. п. На рис. 2 в качестве примера приведен спектр водорода из циркония, не подвергавшегося обработке.

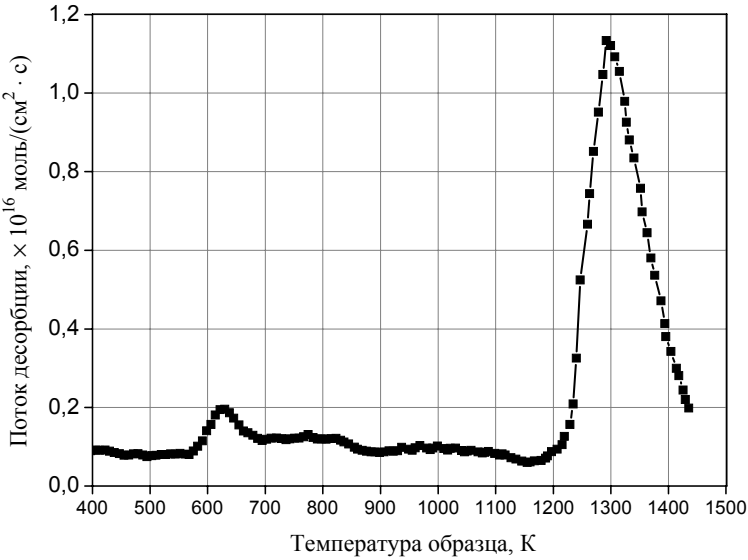


Рис. 2. Спектр термодесорбции водорода в виде H_2 из образца Zr

Анализируя спектры ТДС, в ряде случаев можно судить о характере модификации поверхности и об особенностях захвата газов в этих модифицированных областях при ионном и атомарном воздействии на металлы. Облучение атомарными или ионными потоками приводит к появлению новых центров захвата водорода – появлению новых водородных ловушек – с иными температурами освобождения атома водорода. В этих случаях в спектрах ТДС появляются новые максимумы (рис. 3).

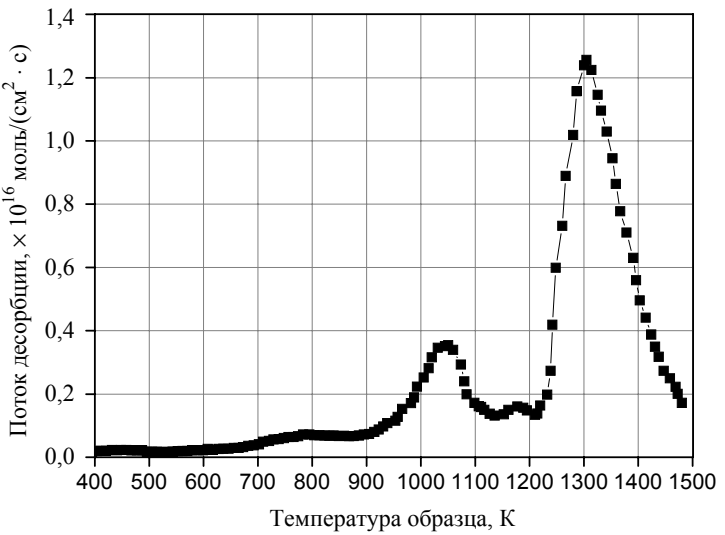


Рис. 3. Спектр термодесорбции водорода в виде H_2 из образца Zr после распыления ионами аргона (давление остаточного газа $P_{ост} = 1 \cdot 10^{-4}$ Торр)

Устройство для облучения образцов атомами дейтерия с тепловыми скоростями расположено в камере атомарного облучения установки «МИКМА». Основными деталями устройства (рис. 4) являются накальная плоская вольфрамовая спираль-атомизатор и формирователь-ограничитель атомарного потока.

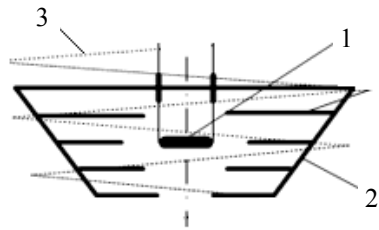


Рис. 4. Схема устройства для облучения образцов атомами дейтерия с тепловыми скоростями: 1 – спираль-атомизатор; 2 – формирователь-ограничитель атомарного потока; 3 – система прогрева устройства

Эксперименты по облучению циркония атомарным потоком проводились следующим образом: образец устанавливался напротив спирали-атомизатора, в камеру атомарного облучения напускался рабочий газ (дейтерий) до необходимого давления, затем спираль нагревалась пропусканием через нее тока. Принцип действия устройства основан на термической диссоциации молекул дейтерия, на нагретой поверхности металла. Форма спирали позволяет облучать образцы равномерным по апертуре потоком атомов. Формирователь-ограничитель атомарного потока обеспечивает облучение образца лишь атомами, эмитируемыми со спирали по направлению к поверхности образца, что позволяет облучать образец контролируемым по интенсивности потоком. Атомы, эмитируемые со спирали в других направлениях, претерпевают многократные соударения с внутренней поверхностью формирователя-ограничителя атомарного потока и в итоге рекомбинируют на ней в молекулы.

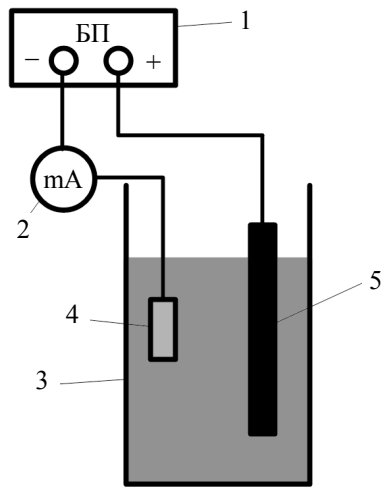


Рис. 5. Схема электролитической ванночки для насыщения образцов ионами водорода: 1 – блок питания; 2 – миллиамперметр; 3 – емкость с 5 %-ным водным раствором H_3PO_4; 4 – образец; 5 – графитовый анод

Электролитическое насыщение образцов ионами водорода осуществлялось в ванночке, где в качестве электролита был взят раствор 5 % H_3PO_4, в качестве анода – графитовый стержень, а в качестве катода – обрабатываемый образец.

Облучение образцов ионами дейтерия и ионами аргона проводилось в инициированном газовом разряде, зажигаемом в плазменной камере 3 установки «МИКМА» (рис. 1).

Захват дейтерия и водорода в цирконии при облучении атомами дейтерия с тепловыми скоростями

Эксперименты по облучению образцов циркония атомами дейтерия с тепловыми скоростями проводились при следующих параметрах: температура образца $T_0 = 600$ К, температура спирали $T_{сп} = 2300$ К, давление рабочего газа (дейтерия) $P_{D_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ Торр, плотность потока атомов $j_a = 1 \cdot 10^{15}$ ат/(см$^2 \cdot$ с), доза облучения $\Phi = 1 \cdot 10^{19}$ ат/см^2.

Результаты экспериментов показали следующее. Спектр термодесорбции дейтерия из образца циркония, облученного атомами дейтерия (рис. 6), отличается по форме от спектра водорода из необработанного циркония (рис. 2). Помимо максимума 1300 К на спектре появляется более низкотемпературный максимум 1050 К. Это говорит о том, что при облучении атомами дейтерия с тепловыми скоростями захват атомов дейтерия происходит не только в характерных для циркония водородных ловушках, но также и в новых типах ловушек, созданных под действием атомарного облучения и характеризующихся меньшей энергией связи. Пробег атомов дейтерия с тепловыми скоростями в цирконии порядка 1 нм, так что можно утверждать, что создаваемые атомами ловушки локализованы в узкой приповерхностной области. Видно, что количество дейтерия, захваченного в этой узкой области близко к количеству дейтерия, захватившегося за ее пределами.

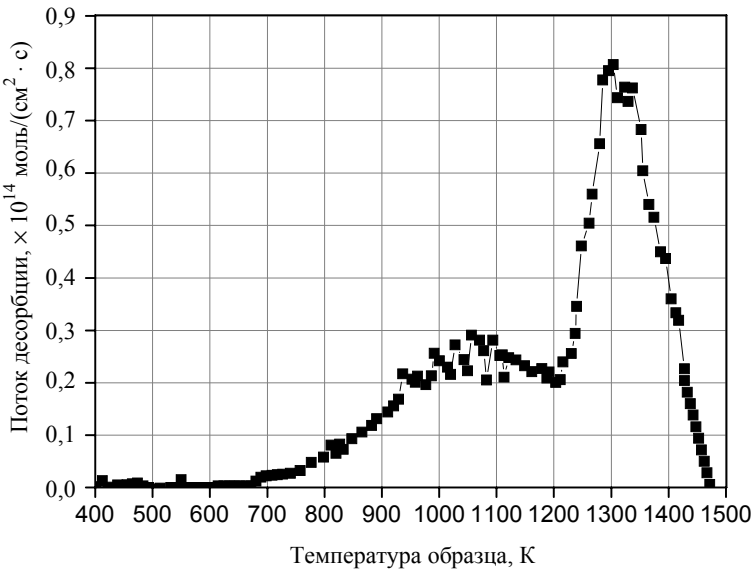


Рис. 6. Спектр термодесорбции дейтерия в составе D_2 из Zr, облученного атомами дейтерия с тепловыми скоростями

Спектр водорода из облученного атомами дейтерия образца циркония (рис. 7) также претерпел изменения по сравнению со спектром из необлученного образца.

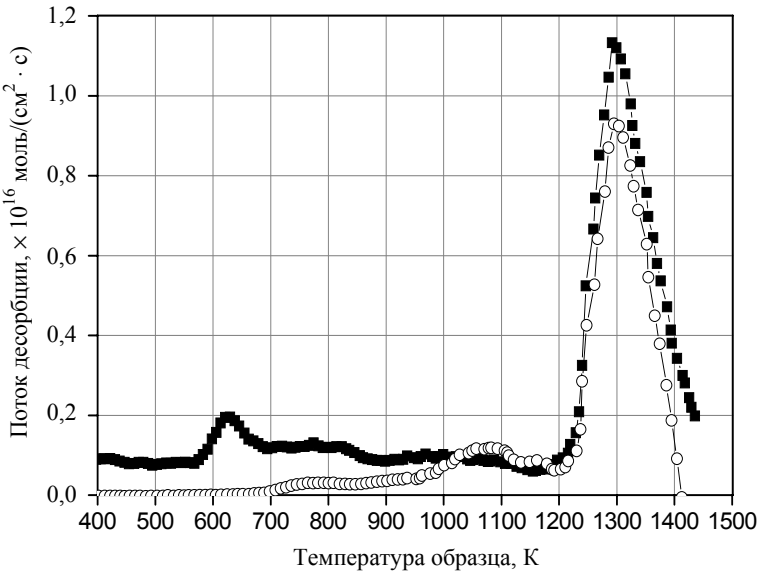


Рис. 7. Спектры термодесорбции водорода в составе H_2: —■— – из необлученного Zr; —○— – из Zr, облученного атомами дейтерия с тепловыми скоростями

Температура облучения равна 600 К, поэтому вследствие термодесорбции понизилась низкотемпературная часть спектра. Кроме того, на спектре водорода помимо пика 1300 К имеется пик 1050 К, аналогичный пику на спектре дейтерия (рис. 6), при этом пик 1300 К понизился. Появление максимума 1050 К говорит о том, что при облучении атомами дейтерия в ловушках, создаваемых под действием атомарного облучения, захватываются не только атомы дейтерия из облучающего потока, но также и атомы водорода. Количество захваченных атомов водорода на 2 порядка превышает количество захваченных атомов дейтерия. Давление дейтерия в камере облучения составляет $3 \cdot 10^{-4}$ Торр, давление водорода – менее $1 \cdot 10^{-7}$ Торр, а коэффициент атомизации водорода на вольфрамовой спирали можно считать равным коэффициенту атомизации дейтерия. Поэтому, можно предположить, что захват водорода из облучающего потока атомов незначителен, а появление максимума 1050 К связано с переходом водорода из типичных для циркония ловушек в ловушки, созданные атомарным облучением. Кроме того, можно предположить захват водорода из сорбированных на поверхности циркония молекул воды (H_2O).

На спектрах D_2 и H_2 также наблюдается небольшой пик 1170 К, что, по-видимому, также свидетельствует о появлении новых ловушек в приповерхностной области циркония при атомарном облучении.

Захват водорода в цирконии при насыщении водородом в электролите

Для исследования закономерностей захвата водорода в цирконии при взаимодействии медленных ионов водорода с поверхностью циркония в присутствии водной среды проводилось насыщение образцов циркония ионами водорода в электролите. Эксперименты проводились при следующих параметрах: температура образца $T_0 = 300$ К, концентрация ионов в растворе $n_{H^+} = 5 \cdot 10^{20}$ ион/см^3, плотность тока ионов на образец $j_i = 1{,}4 \cdot 10^{17}$ ион/(см$^2 \cdot$ с), дозы Ф = (10^{18}–10^{20}) ион/см^2.

Эксперименты с электролитом показали, что при дозе в 10^{18} ион/см^2 заметных отличий от спектра водорода из необработанного циркония не наблюдается, но при увеличении дозы до 10^{20} ион/см^2 на спектре появляется заметный пик 1050 К и небольшой пик 1170 К (рис. 8), аналогичные максимумам, появлявшимся на спектрах после облучения циркония атомами дейтерия с тепловыми скоростями (рис. 6, 7). Таким образом, при электролитическом насыщении в приповерхностной области циркония создаются ловушки того же типа, что и при облучении атомами.

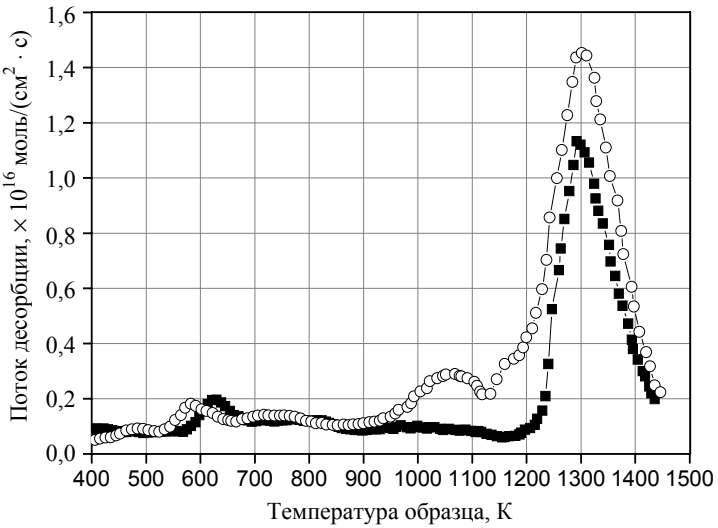


Рис. 8. Спектры термодесорбции водорода в составе H_2: —■— – из необработанного Zr, —○— – из Zr, насыщенного водородом в электролите

Примечательно, что в данной серии экспериментов, образец не нагревался, при этом пики 1050 и 1170 К заметно увеличились, что подтверждает предположение о том, что эти пики вызваны облучением ионами водорода. Во вновь созданных ловушках удерживается до 40 % водорода в цирконии при том, что данные ловушки образуются в узкой приповерхностной области. Это говорит о наличии перенасыщенного водородом слоя вблизи поверхности, который образовался при насыщении. Количество водорода, удерживаемого вне этого слоя в объеме циркония, также увеличилось. Однако, по результатам данных экспериментов нельзя различить захват в цирконии катионов водорода из раствора от стимулированного катионами захвата водорода из контактирующего с поверхностью образца слоя воды.

Захват водорода в цирконии при облучении в аргоновой плазме. Роль сорбированных на поверхности молекул воды

Эксперименты проводились при следующих параметрах: энергия ионов $E_i = 250$ эВ, плотность тока на образец $j_i = 7{,}5 \cdot 10^{15}$ ион/(см$^2 \cdot$ с), температура образца $T_0 = 550$ К, доза облучения $\Phi = 9 \cdot 10^{18}$ ион/см^2, давление остаточного газа $P_{ост} = (10^{-5}–10^{-4})$ Торр.

Сравнение спектров термодесорбции водорода из циркония до и после облучения ионами аргоновой плазмы показывает, что ионная бомбардировка изменила определенным образом распределение водорода в цирконии. Уменьшилась низкотемпературная часть спектра. Это могло быть следствием распыления верхнего окисленного слоя циркония. Кроме того, на спектре появились пики при температурах 1050 и 1170 К, аналогичные пикам, наблюдавшимся при облучении циркония медленными частицами (рис. 6, 7, 8). Пробег ионов аргона в цирконии составлял не более 20 нм. Таким образом, можно заключить, что при облучении быстрыми частицами аргона в приповерхностной области циркония создаются те же ловушки, что и при облучении медленными частицами водорода, т. е. тип ловушек не зависит ни от типа облучающих частиц, ни от кинетической энергии частиц облучающего потока. Обратим, однако, внимание, что величина захвата водорода в данном типе ловушек при облучении быстрыми ионами аргона превышает соответствующую величину захвата при облучении медленными частицами водорода.

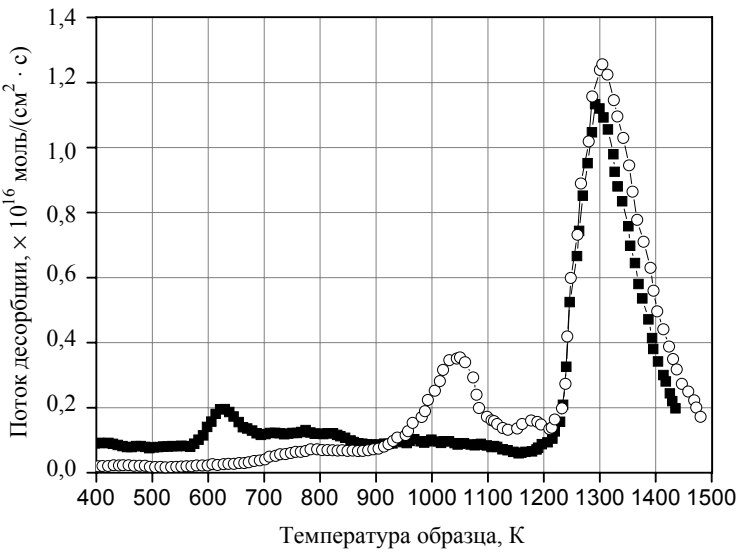


Рис. 11. Спектры термодесорбции водорода в составе H_2: —■— – из необработанного Zr; —○— – из Zr, облученного ионами аргоновой плазмы, $P_{ост} = 1 \cdot 10^{-4}$ Торр

Были проведены эксперименты по облучению циркония ионами аргоновой плазмы с примесью дейтерия. Спектр термодесорбции дейтерия (рис. 10) по форме повторяет спектр термодесорбции водорода, что говорит об аналогичных механизмах захвата водорода и дейтерия. Однако величина захвата водорода на 2 порядка превышает величину захвата дейтерия, несмотря на то, что поток ионов дейтерия из плазмы превышает поток ионов водорода. Этот факт указывает на то, что захват водорода в цирконии осуществляется в основном из молекул воды, сорбированных на поверхности циркония из остаточного газа установки, основную часть которого они составляют.

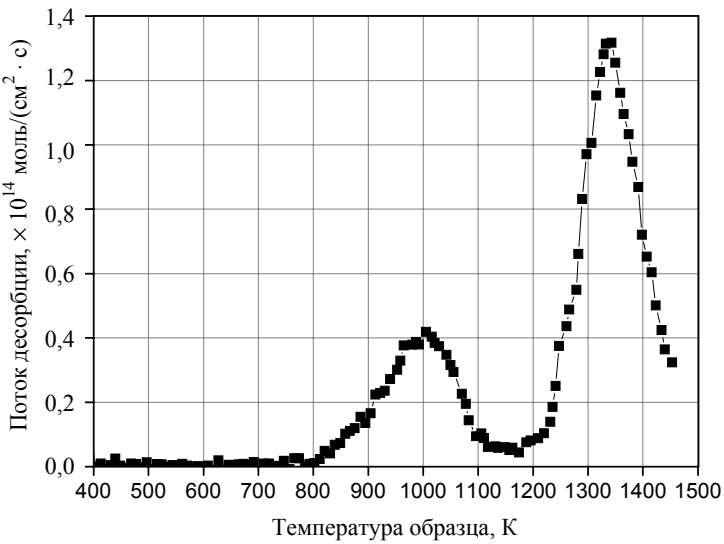


Рис. 10. Спектр термодесорбции дейтерия в составе D_2 при облучении ионами аргоновой плазмы с примесью дейтерия, $P_{D_2} = 6 \cdot 10^{-5}$ Торр

Результаты исследования зависимости захвата водорода в цирконии при облучении ионами аргоновой плазмы от давления остаточного газа приведены на рис. 11. Спектры термодесорбции показывают увеличение захвата водорода в объем циркония при улучшении вакуумных условий, что может быть связано с тем, что защитный оксид на поверхности циркония, распыляемый ионами плазмы, не успевает восстанавливаться, если давление остаточного газа мало, и водород интенсивнее проходит вглубь циркония.

Интересно отметить, что захват водорода во вновь созданных ловушках значительно слабее зависит от давления остаточного газа, чем захват в типичных для необработанного циркония ловушках в основном за пределами приповерхностной области, что может говорить о насыщении ловушек, создаваемых ионной бомбардировкой.

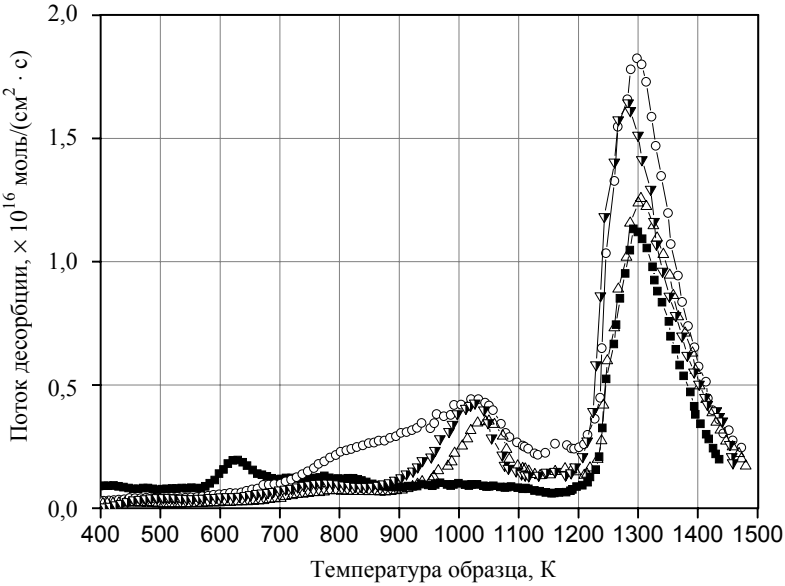


Рис. 11. Спектры термодесорбции водорода в составе H_2 из Zr: —■— – не подвергавшегося обработке, а также Zr; обрабатываемого ионами аргона при давлении —○— – $P_{ост} = 1 \cdot 10^{-5}$ Торр (с азотной ловушкой); —▽— – $5 \cdot 10^{-5}$ Торр; —△— – $1 \cdot 10^{-4}$ Торр (с течью)

Захват дейтерия и водорода при облучении ионами дейтериевой плазмы

Для исследования наводороживания образцов циркония при облучении быстрыми ионами использовалась дейтериевая плазма, чтобы различать захват облучающих ионов плазмы от газов, содержащихся в образце до облучения. При проведении экспериментов остаточное давление в камере бы-ло $P_{ост} = 3 \cdot 10^{-6}$ Торр, давление рабочего газа (дейтерия) составляло $P_{D_2} = 4 \cdot 10^{-3}$ Торр, ток разряда $I_p = 0{,}5$ А, ток на образец $I_0 = 4 \cdot 10^{15}$ ион/(см$^2 \cdot$ с), температура образца была $T_0 = 660$ К, энергия ионов $E_i = 500$ эВ, дозы облучения Ф = ($7 \cdot 10^{18}$–$7 \cdot 10^{19}$) ион/см^2.

Термодесорбционные спектры водорода и дейтерия из образцов после облучения (рис. 12, 13) имели три характерных пика: 1050, 1170 и 1280 К.

На основании вышеизложенного можно утверждать, что появление пиков при температурах 1050 и 1170 К указывает на создание в приповерхностной области циркония ловушек, аналогичных ловушкам, создаваемым тепловыми атомами, ионами водорода, а также ионами аргона со скоростями, много большими тепловых. С увеличением дозы облучения захват дейтерия в цирконии растет вплоть до дозы $6 \cdot 10^{19}$ ион/см^2, при дозе $7 \cdot 10^{19}$ ион/см^2 дейтерий частично выходит из образца. Выход дейтерия из циркония при больших до-

зах облучения может быть объяснен тем, что при этих дозах в приповерхностной области циркония создается относительно тонкий слой, который, судя по величине пика 1050 К на спектрах, а также площади под ним, чрезвычайно насыщен дейтерием, так что можно предположить наличие в нем фазы дейтерида циркония. В результате дальнейшего насыщения структура дейтерида циркония, возможно, перестраивается, что сопровождается выходом некоторого количества дейтерия из образца. Интересно отметить, что с увеличением дозы облучения захват дейтерия в ловушках, создаваемых ионной бомбардировкой, растет быстрее, чем захват дейтерия вне зоны возникновения новых ловушек.

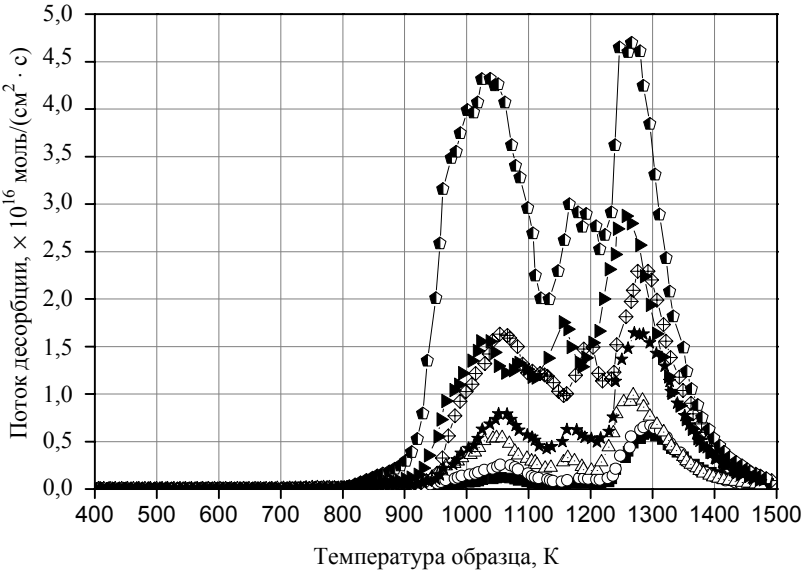


Рис. 14. Спектры термодесорбции дейтерия в составе D_2 из образцов Zr, облученных в дейтериевой плазме ионами D_2^+ с энергией 500 эВ/ат в течение: —■— – 20 мин (доза облучения $\Phi = 7{,}5 \cdot 10^{18}$ ат/см^2); —○— – 40 мин ($\Phi = 1{,}5 \cdot 10^{19}$ ат/см^2); —△— – 60 мин ($\Phi = 2{,}2 \cdot 10^{19}$ ат/см^2); —★— – 90 мин ($\Phi = 3{,}4 \cdot 10^{19}$ ат/см^2); —◈— – 120 мин ($\Phi = 4{,}5 \cdot 10^{19}$ ат/см^2); —◐— – 150 мин ($\Phi = 5{,}6 \cdot 10^{19}$ ат/см^2); —▶— – 180 мин ($\Phi = 6{,}7 \cdot 10^{19}$ ат/см^2)

Захват водорода из молекул воды остаточного газа, по-видимому, не происходил. Более того, наблюдалось постепенное уменьшение количества водорода в цирконии в течение всего времени облучения (рис. 13). Можно предположить, что выход водорода был следствием процессов изотопного обмена, идущего в цирконии при его облучении.

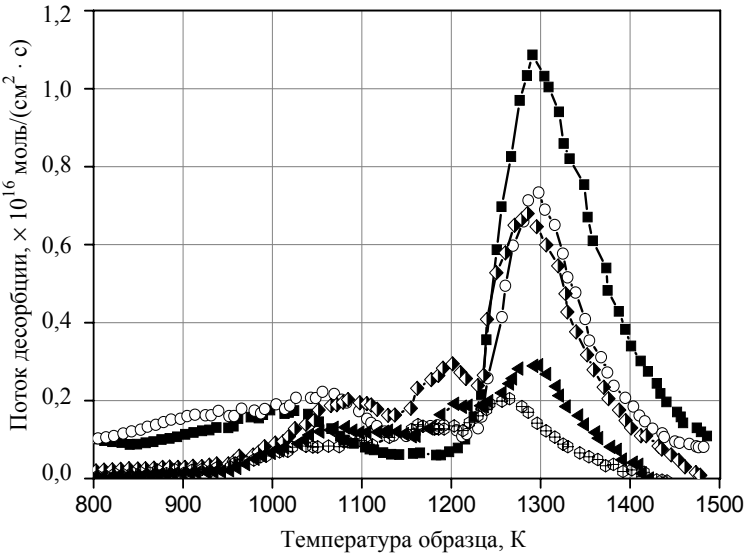


Рис. 13. Спектры термодесорбции водорода в составе H_2 из образцов Zr, облученных в дейтериевой плазме ионами D_2^+ с энергией 500 эВ/ат в течение: — ■ — – 0 мин; — ○ — – 20 мин ($\Phi = 7{,}5 \cdot 10^{18}$ ат/см^2); — ◇ — – 90 мин ($\Phi = 3{,}4 \cdot 10^{19}$ ат/см^2); — ◀ — – 120 мин ($\Phi = 4{,}5 \cdot 10^{19}$ ат/см^2); — ⊕ — – 180 мин ($\Phi = 6{,}7 \cdot 10^{19}$ ат/см^2)

Заключение

Проведены эксперименты по изучению захвата водорода в цирконии при облучении ионами и атомами изотопов водорода различных энергий, ионами аргона, а также при насыщении ионами водорода в электролите. Результаты экспериментов позволяют сделать следующие выводы.

Облучение циркония атомными частицами, а также его насыщение водородом в электролите приводит к возникновению в узкой приповерхностной области циркония нового типа водородных ловушек, отличных от ловушек, характерных для циркония, не подвергавшегося обработке. Захват водорода при насыщении происходит как в них, так и в характерных для циркония водородных ловушках с большей энергией связи. Концентрация водорода, захваченного в приповерхностной области, по оценкам оказывается выше предела растворимости водорода в цирконии [3], так что предполагается наличие в приповерхностной области гидридной фазы.

Энергия связи водорода в ловушках, созданных облучающим потоком, не зависит ни от типа облучающих цирконий частиц, ни от их энергии. Однако доля частиц, захваченных в этот тип ловушек, по отношению к общему захвату и величина захвата зависят от способа насыщения циркония водородом.

Захват водорода при облучении атомными частицами происходит как из облучающего потока, так и из молекул воды, сорбированных на поверхности циркония, причем при низких энергиях облучающих частиц захват во-

дорода из слоя сорбции является доминирующим. При уменьшении давления остаточного газа во время облучения циркония ионами аргона в захват водорода в объеме циркония увеличивается. Это может быть связано с тем, что защитный оксид на поверхности циркония, распыляемый ионами плазмы, не успевает возобновляться, если давление остаточного газа мало, и водород интенсивнее проходит вглубь циркония.

При облучении циркония большими дозами ионов дейтерия происходит выход некоторого количества дейтерия из образца, что может быть связано с перестройкой структуры циркония и дейтерида циркония в связи с избыточной концентрацией дейтерия.

Список литературы

1. Review of fuel failures in water cooled reactors // Technical Rep. 388. Vienna. IAEA. 1998. P. 168.

2. Беграмбеков Л. Б., Айрапетов А. А., Вергазов С. В. и др. ВАНТ. Сер. «Термоядерный синтез». 2010. Вып. № 3. С. 52.

3. Решетников Ф. Г., Бибилашвили Ю. К., Головнин И. С. и др. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов. В 2 кн. Кн. 1 / Под ред. Ф. Г. Решетникова. М.: Энергоатомиздат, 1995. С. 320.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЛУБОКОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОФОБНОГО ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

А. Н. Букин, В. И. Петрова

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
г. Москва, Россия
Gytel@rambler.ru

В работе изучены закономерности каталитического окисления водорода кислородом воздуха при исходном содержании водорода в нем, не превышающем 2000 ppm. Цель исследования состояла в получении первичных экспериментальных данных, необходимых для расчета модельного каталитического реактора, предназначенного для глубокого окисления тритийсодержащего водорода до воды с возможностью последующего удаления паров тритированной воды из технологических потоков, сбрасываемых в окружающую среду. Получено расчетное уравнение для определения объема катализатора, необходимого для достижения заданной степени превращения в реакторе.

Введение

Эксплуатация практически всех ядерных объектов сопряжена с образованием радиоактивного изотопа водорода – трития. Согласно НРБ-99 уровень концентрации трития не должен превышать 1700 Бк/м^3 воздуха [1]. Особое внимание тритиевой безопасности уделяется на строящемся термоядерном объекте ITER в Кадараш во Франции. Тритий в виде воды может индуцировать возникновение наследственных изменений, что, несомненно, представляет серьезную угрозу здоровью персонала. Для решения этой проблемы необходимы соответствующие технологии обращения с тритийсодержащими сбросами, обеспечивающие глубокое извлечение трития из них. Одним из возможных вариантов является каталитическая конверсия водорода до воды с дальнейшей ее очисткой методом фазового изотопного обмена [2]. При этом окисление молекулярного водорода происходит в каталитических блоках, работающих при высоких температурах. Возможность их работы при комнатных температурах исключила бы дополнительные энергозатраты на нагрев катализатора и свела бы к минимуму вероятность проскока трития в случае возникновения аварийных ситуаций. Целью настоящей работы является исследование низкотемпературного каталитического окисления молекулярного водорода от уровня не более 0,2 об. % (2000 ppm) до 10^{-4} об. % (1 ppm) в условиях переменной влажности воздуха.

Объектом исследования в работе был выбран гидрофобный платиновый катализатор, который был изготовлен в виде сферических гранул диаметром 3,2 мм.

Экспериментальная часть

Схема установки для проведения экспериментов по определению каталитической активности гидрофобного катализатора приведена на рис. 1.

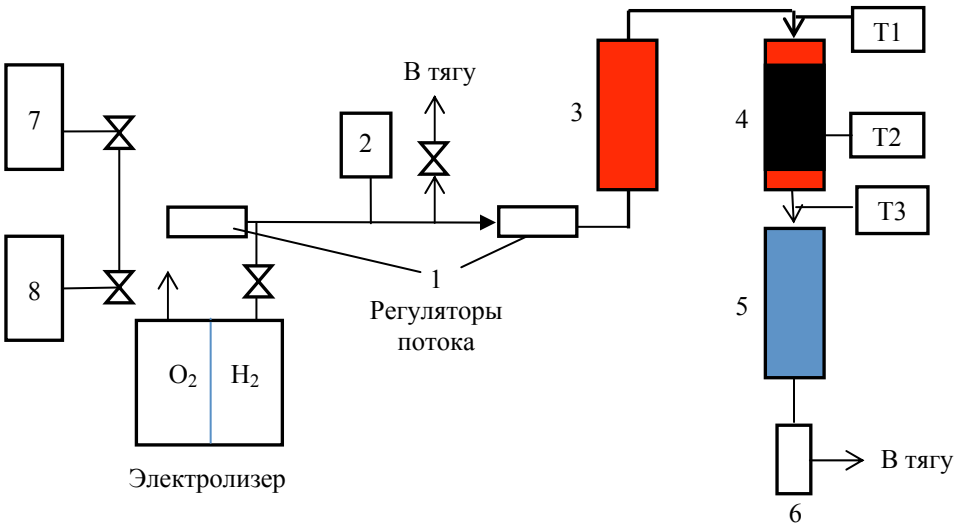


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

В зависимости от целей эксперимента, воздух с помощью компрессоров сухого воздуха 7 или влажного воздуха 8 подавался в установку через контроллеры 1 (тип MKS Type 1500 Series), предназначенные для измерения и регулирования потока. Компрессор влажного воздуха имеет производительность до 40 м^3/ч. В состав компрессора сухого воздуха (Ceccato Aria Compressa ADS4) входит адсорбционный осушитель, состоящий из двух осушительных колонн, заполненных адсорбентом. Одна колонна работает в режиме сушки, а другая в это время регенерируется за счет подачи в нее небольшого количества сухого воздуха. Влажность воздуха на выходе соответствует температуре точки росы $\left(T_{\text{т.р.}}\right)$ от -60 до -70 °С. Максимальная производительность данного компрессора составляет 60 м^3/ч.

Относительная влажность и температура воздуха измеряется с помощью гигрометра 2 (тип Center 310 Series). Водород дозируется в основной поток с помощью электролизера с твердым полимерным электролитом. В реактор направляется заданный поток воздуха, а основная часть газовой смеси сбрасывается. Количество введенного водорода (дм^3/ч) определяется по току электролиза

$$G_{\text{H}_2} = \frac{In \cdot 3600 \cdot 11{,}2}{96500}, \qquad (1)$$

где I – сила тока, А; n – число элетрохимических ячеек в электролизере (n = 3); 11,2 – объем-эквивалент водорода, дм^3; 96500 – число Фарадея, Кл = Ас.

Концентрация водорода в воздухе

$$C_{H_2} = \frac{G_{H_2}}{G_{H_2} + G_{air}}. \quad (2)$$

Далее газовая смесь поступает в электрообогреваемый теплообменник 3. Температуру потока после него контролировали с помощью термопары Т1. Поток воздуха с данной температурой направляли в стальной реактор 4 с загруженным в него исследуемым образцом катализатора. Реактор (d = 16 мм, H = 400 мм) термоизолирован, снабжен электрообогревом и автоматической системой поддержания заданной температуры, контролируемой с помощью помещенной непосредственно в реактор термопары Т2.

Выходящий поток газа поступает в охлаждаемый водой холодильник 5 и затем в проточные датчики для измерения концентрации водорода 6. В работе использовали два последовательно включенных датчика: термокаталитический OLCT-20 с пределами измерения от 0 до 2000 ppm и электрохимический датчик на основе МДП-транзистора ВТ-2 с пределами измерения от 0 до 30 ppm.

Обработка экспериментальных данных

Обработку полученных результатов проводили следующим образом. Значение концентрации водорода на входе в каталитический слой вычисляли по току электролизера (формулы для расчета см. выше). Концентрацию водорода на выходе из реактора определяли экспериментально по показаниям датчика 6. Далее рассчитывали величину степени превращения водорода в вод

$$F = \frac{C_0 - C_K}{C_0}. \quad (3)$$

Допустив, что реакция окисления имеет первый порядок по концентрации водорода, определяли величину наблюдаемой константы скорости реакции k, с$^{-1}$

$$k = -\frac{\ln(1-F)}{\tau_k}, \quad (4)$$

где $\tau_к$ – время контакта газовой смеси с катализатором, с

$$\tau_k = \frac{V_k \cdot 3600}{G_{возд}} \cdot \frac{273}{T_{эксп}}, \quad (5)$$

где V_k – объем образца катализатора, загруженного в реактор, дм^3; $G_{возд.}$ – поток водородовоздушной смеси через реактор при нормальных условиях, ндм^3/ч; $T_{эксп.}$ – температура реактора, К.

Результаты экспериментов с использованием сухого воздуха

Каталитическая гетерогенная химическая реакция возможна только тогда, когда происходит непрерывная диффузия реагирующих веществ к поверхности катализатора и обратная диффузия продуктов реакции. Фактически процесс катализа на поверхности можно разбить на три предельные области [3]:

1) Внешняя диффузионная область. Концентрация реагирующих веществ на поверхности катализатора значительно меньше, чем в объеме.

2) Внутренняя диффузионная область. Концентрации реагирующих веществ у внешней поверхности пористого катализатора весьма близки к концентрациям их в объеме, концентрации же в порах падают от наружной поверхности зерен пористого катализатора к их центру, а концентрации продуктов реакции соответственно возрастают.

3) Кинетическая область. Концентрации веществ в объеме, на поверхности катализатора и внутри пор равны. Процесс определяется скоростью химической реакции.

Рассмотрение транспортных ограничений играет важную роль при выборе условий работы катализатора. Изучение влияния линейной скорости газа, температурной и концентрационных зависимостей позволяет подобрать условия, при которых работа катализатора будет наиболее эффективной.

Исследуемый образец предполагается использовать для эффективного окисления следовых количеств водорода при комнатной температуре. Очищаемый вентиляционный воздух будет поступать от разных объектов и иметь переменную влажность. Для моделирования условий работы эксперименты проводились на сухом воздухе ($T_{т.р.}$ = – 60–70 °С) и с использованием воздуха с влажностью близкой к естественной. Учитывая, что количество тепла, которое выделится при сгорании даже незначительных объемов водорода, приведет к увеличению температуры газового потока на 50–70 °С, первой стадией исследования стало определение зависимости кажущейся константы скорости реакции от температуры в интервале от 20 до 70 °С (рис. 2).

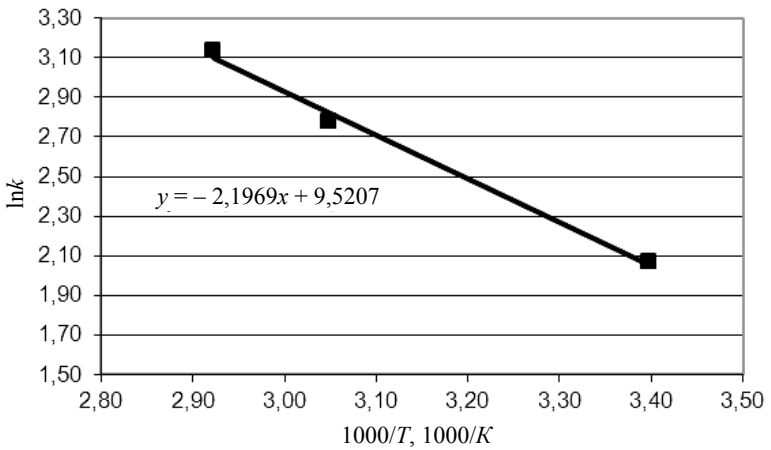


Рис. 2. Зависимость логарифма кажущейся константы скорости реакции от обратной температуры (G = 500 л/ч, C_0 = 938 ppm, $T_{т.р.}$ = – 64 °С)

Переход процесса из кинетической в диффузионную область сопровождается сменой угла наклона на зависимости ln$k$ от 1/T, однако, в условиях испытания катализатора этого не происходит (рис. 2). Наблюдаемая энергия активации составляет 18,3 кДж/моль. Изменение температуры может влиять как на скорость химической реакции, так и на скорость диффузии. Однозначного вывода о режиме протекания процесса сделать невозможно.

Варьирование концентрации водорода могло бы привести к переходу реакции из одной предельной области в другую. С целью объяснения этой возможности была изучена концентрационная зависимость кажущейся константы скорости реакции (рис. 3).

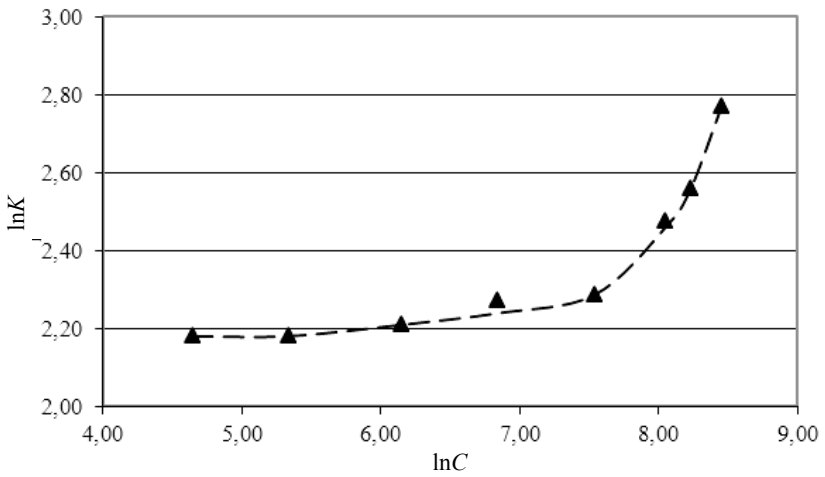


Рис. 3. Зависимость логарифма кажущейся константы скорости реакции от логарифма начальной концентрации водорода (T = 295 К, V_k = 21 см^3, G = 500 л/ч, $T_{т.р.}$ = – 64 °С)

Как видно из рис. 3, в области концентраций до 1800 ppm величина k практически не зависит от C_0. Увеличение кажущейся константы скорости реакции при концентрациях выше 1800 ppm объясняется повышением температуры реакции за счет значительного количества тепла, выделяющимся на катализаторе.

Выход из внешнедиффузионной области достигается главным образом созданием больших линейных скоростей потока, и его турбулизацией. Зависимость константы скорости процесса от расхода газовой смеси представлена на рис. 4.

На приведенном графике (рис. 4.) четко выделяются две зоны. При линейных скоростях от 0,2 до 0,65 м/с происходит возрастание кажущейся константы скорости реакции, что можно объяснить уменьшением ламинарного слоя воздуха вокруг зерна катализатора, и, следовательно, ростом скорости переноса реагентов из потока к поверхности. Дальнейшее увеличение расхода газовой смеси (> 0,65 м/с) не сказывается на скорости реакции, т. е. эффективность переноса реагентов из ядра потока к поверхности катализатора значительно превышает скорость диффузии в порах, при этом процесс переходит во внутридиффузионную область. Таким образом, внешнедиффузионное торможение реакции становится несущественным только при скорости подачи реагента более 0,65 м/с.

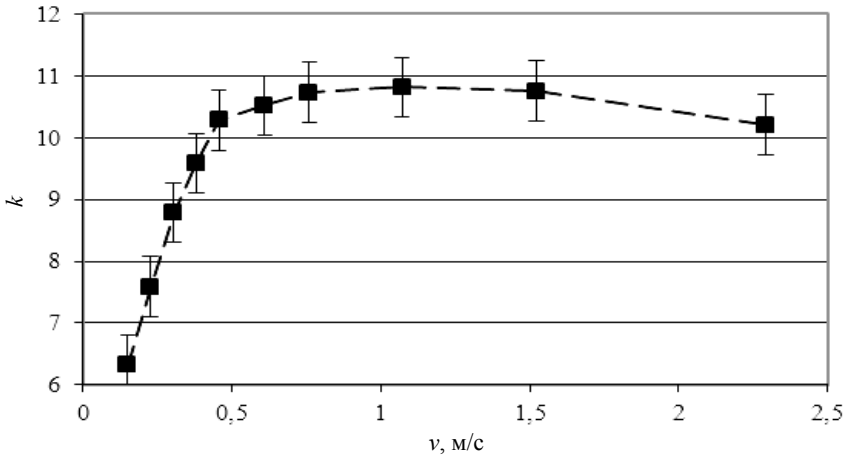


Рис. 4. Зависимость кажущейся константы скорости реакции от линейного расхода реакционной смеси (T = 296 К, V_k = 20 см^3, $T_{т.р.}$ = – 64 °С)

Если рассматривать катализатор как квазигомогенную среду, то можно показать, что во внутридиффузионной области скорость реакции прямо пропорциональна квадратному корню из константы скорости реакции, а наблюдаемая энергия активации будет равна половине ее истинного значения. Для подтверждения этого факта была определена наблюдаемая энергия активации при линейных скоростях, соответствующих двум участкам на кинетической кривой: при 0,23 и 1,06 м/с (рис. 5). Данные графика подтверждают вышеприведенное предположение. Кажущаяся энергия активация уменьшается приблизительно в 1,6 раза при переходе из внешнедиффузионной во внутридиффузионную область.

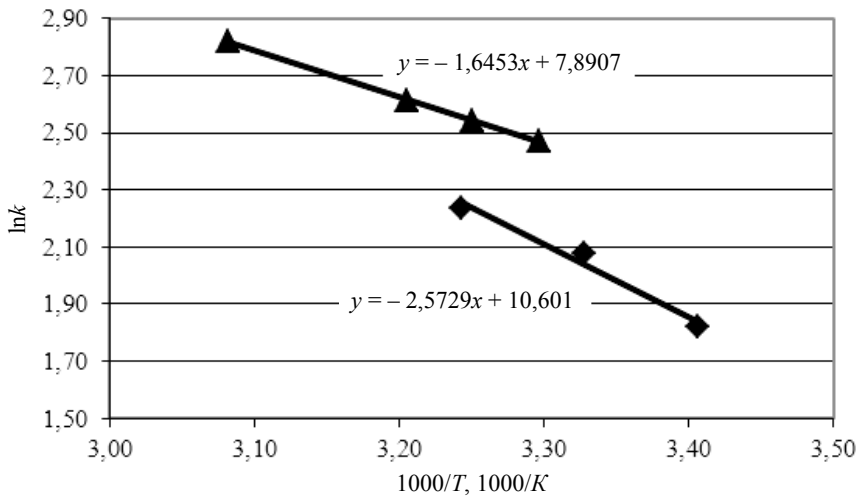


Рис. 5. Зависимость логарифма кажущейся константы скорости реакции от обратной температуры (C_0 = 469 ppm, $T_{т.р.}$ = – 64 °С): ♦ – 0,23 м/с; ▲ – 1,06 м/с

Результаты экспериментов при использовании влажного воздуха

Первым шагом любой реакции гетерогенного катализа является адсорбция молекул на поверхности катализатора. В теории Ленгмюра – Хиншельвуда принимается, что компоненты адсорбируются на поверхности и приходят с ней в тепловое равновесие, прежде чем вступят в реакцию. Таким образом, компоненты реагируют, находясь в хемосорбированном состоянии. Однако протекание реакции может осложняться конкурентной адсорбцией на поверхности активных центров продуктов и других компонентов, не участвующих в реакции [4]. Молекулы воды, адсорбировавшись на активных центрах катализатора, делают их недоступными для водорода и кислорода. Этот факт может оказать серьезное влияние на процесс. На рис. 5. приведены результаты исследования концентрационной зависимости кажущейся константы скорости реакции при исполльзовании воздуха с естественной влажностью (относительная влажность RH ~ 30–60 % при t = 20–25 °C).

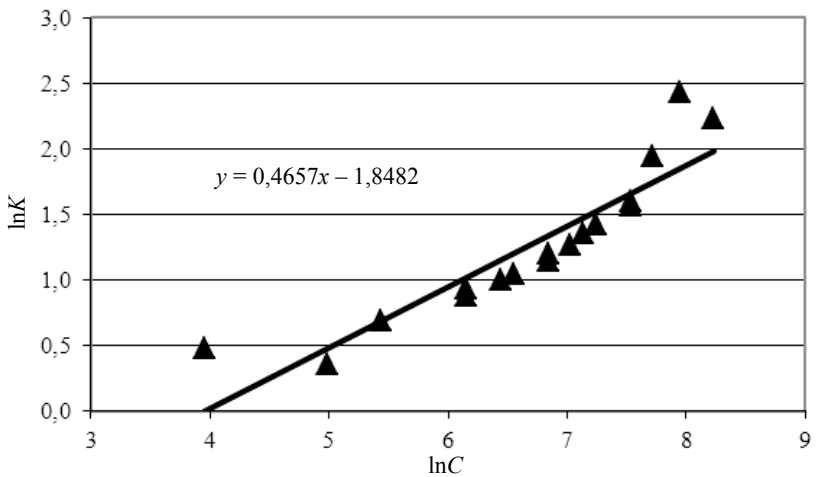


Рис. 6. Зависимость логарифма кажущейся константы скорости реакции от логарифма начальной концентрации водорода при использовании влажного воздуха(T = 301 К, V_k = 10–70 см^3, G = 500 л/ч, RH = 37 %)

Из данных графика (рис. 6) видно, что зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от C_0 значительно отклоняется от первого порядка и имеет вид:

$$\ln k = n \ln C + A, \qquad (6)$$

где n – угол наклона зависимости $\ln k = f(\ln C)$.

Конечный участок концентрационной зависимости (рис. 6) имеет больший угол наклона. Однако это отклонение легко объяснить сильным саморазогревом катализатора при концентрациях водорода выше 1800 ppm. Как видно из рис. 7, наблюдаемая энергия активации при этих скоростях потока составила 24 кДж/моль, что для большинства гетерогенных каталитических реакций соответствует внешнедиффузионной области протекания процесса.

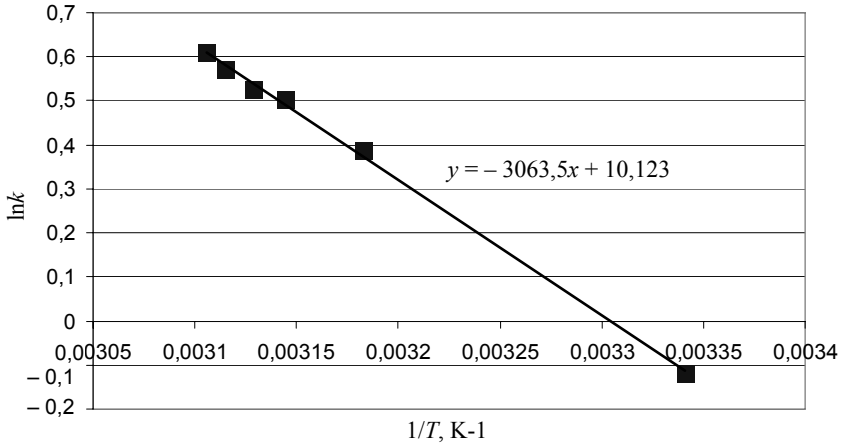


Рис. 7. Зависимость логарифма кажущейся константы скорости реакции от обратной температуры (G = 500 л/ч, RH = 40 %)

Расчет необходимого объема катализатора при окислении водорода во влажном воздухе

Расчет объема катализатора, необходимого для достижения заданной степени окисления водорода, при использовании влажного воздуха значительно осложняется зависимостью кажущейся константы скорости реакции от концентрации водорода. Для вывода уравнения были использованы следующие допущения:

1. Концентрация водорода в воздухе на входе в слой катализатора очень мала по сравнению с концентрацией кислорода.

2. Температура газовой смеси в реакторе мало изменяется по длине реактора.

Рассмотрим участок реактора dV, на котором концентрация водорода меняется от C_0 до C_k (рис. 7).

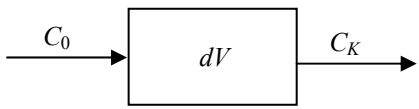


Рис. 7. Схема реактора

Из кинетического уравнения реакции первого порядка, которое имеет вид:

$$-\ln(1-F) = k\tau, \tag{7}$$

и уравнения зависимости экспериментальной константы скорости реакции от концентрации водорода

$$\ln(k) = A + n\ln(C), \tag{8}$$

можно вывести уравнение, необходимое для расчета требуемого времени контакта и, следовательно, объема катализатора для достижения заданной степени конверсии водорода. Для этого вводим переменную *x*,

$$x = \frac{C_0}{C}; \tag{9}$$

$$-\ln\left(1-\frac{C_0-C}{C_0}\right) = -\ln\left(\frac{C_0-C_0+C}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = \ln(x). \tag{10}$$

Берем производную от *V* по *x*

$$\frac{dV}{dx} = \left[G\frac{\ln(x)}{f(C)}\right]' = \frac{G}{xf(c)}. \tag{11}$$

Берем производную от x по концентрации водорода *C*

$$\frac{dx}{dc} = \left[\frac{C_0}{C}\right]' = -\frac{C_0}{C^2}. \tag{12}$$

Отсюда находим производную v по концентрации водорода *C*

$$\frac{dV}{dx}\frac{dx}{dc} = \frac{dV}{dc} = -\frac{GCC_0}{C_0C^2f(c)} = -\frac{G}{Cf(c)}. \tag{13}$$

Рассчитываем объем катализатора

$$V = \int dV = \int_{C_0}^{Ck}\frac{-GdC}{Cf(c)} = \int_{C_0}^{Ck}\frac{-GdC}{Ce^{A+n\ln C}} = \frac{G}{e^A}\int_{C_0}^{Ck}\frac{dC}{C^{n+1}} = \frac{G}{e^An}\left(\frac{1}{C_K^n}-\frac{1}{C_0^n}\right); \tag{14}$$

$$V = \frac{G}{e^An}\left(\frac{1}{C_K^n}-\frac{1}{C_0^n}\right). \tag{15}$$

На рис. 8. представлена графическая иллюстрация уравнения (14) при расчете на поток воздуха 1500 м^3/ч. Из данного графика видно, что для уменьшения концентрации от 100 до 5 ppm понадобится 2 м^3 катализатора. Следует отметить, что основное количество катализатора (70 %) будет расходоваться в области низких концентраций (менее 10 ppm).

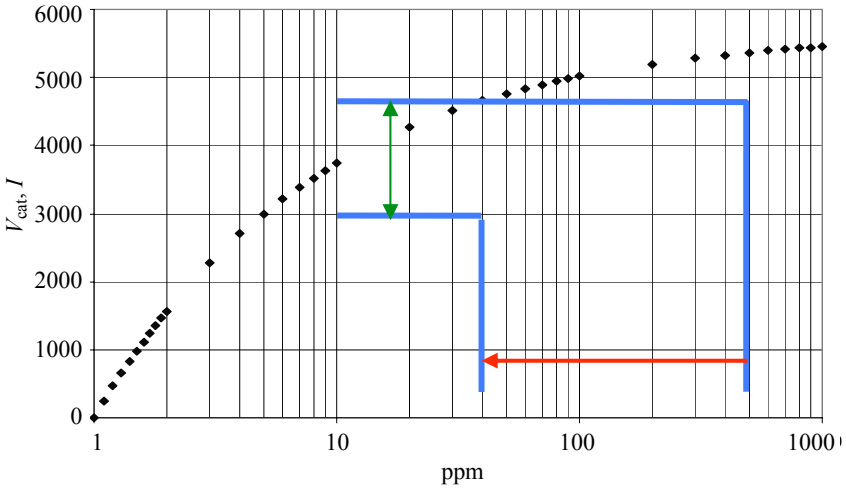


Рис. 8. Зависимость объема катализатора от концентрации водорода до и после каталитического слоя

Заключение

В работе был исследован образец гидрофобного Pt катализатора, предназначенного для глубокого окисления водорода. Показано, что при линейных скоростях более 0,65 м/с внешнедиффузионное торможение перестает оказывать серьезное влияние на процесс. Наличие паров воды осложняет протекание реакции из-за конкурентной адсорбции паров воды, кислорода и водорода на активных центрах катализатора. При этом экспериментальный порядок реакции отклоняется от первого и наблюдается концентрационная зависимость константы скорости реакции. С учетом этого выведено уравнение для расчета объема катализатора, необходимого для достижения заданной степени превращения.

Список литературы

1. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009). М.: Минздрав России, 2009. С. 70.

2. Розенкевич М. Б., Магомедбеков Э. П. Пути решения проблемы газовых выбросов трития // Безопасность окружающей среды. 2009. № 1. С. 90–93.

3. Папченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1974. С. 592.

4. Современный катализ и химическая кинетика: Пер. с англ. / Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Долгопрудный: Издательский Дом «Интелект», 2010. С. 504.

ВОЗМОЖНЫЕ ИННОВАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДОРОДА

М. С. Лопаев, Д. А. Мовенко, Г. И. Котельников, Г. Н. Касаткин

НИТУ «МИСиС», ЗАО «Ланит»

Водород в металле может быть источником брака в производстве. Непосредственным источником водорода является влага, содержащаяся в воздухе и металлургическом сырье. В работе показано, что глубокая осушка воздуха в производственных трактах является залогом получения стабильно низких содержаний водорода (менее 2 ppm) в различных сталях и сплавах. Для получения сухого воздуха предполагается использовать установки адсорбционного или конденсационного типа.

Ключевые слова: водород, сталь, сухой воздух.

При прокатке стали в структуре металла из-за повышенного содержания водорода могут появляться дефекты: трещины, волосовины и флокены, что приводит к значительному росту брака [1]. В настоящее время считается, что содержание водорода в качественных сталях не должно превышать 2 ppm [2].

В работе [5] подробно рассмотрены источники наводороживания стали, и влага в воздухе может быть одним из источников. Она может сорбироваться ферросплавами и шлакообразующими материалами, взаимодействовать с жидким металлом и шлаком. Основная часть влаги попадает в металл со шлакообразующими материалами, в основном, с известью в виде $Ca(OH)_2$. Сконденсированная при определенных условиях влага может накапливаться в порах и трещинах ферросплавов. При расплавлении металла содержащаяся в нем вода испаряется, тем самым повышая парциальное давление паров воды над расплавом, что в свою очередь ведет к повышению содержания водорода в стали.

Давление паров воды в атмосфере электросталеплавильного цеха при стопроцентной относительной влажности (см. табл.) рассчитано как равновесное парциальное давление паров воды над поверхностью воды и льда (лед может попасть в печь с ломом при хранении его на улице в зимний период) в соответствии с данными, рекомендованными Всемирной метеорологической организацией [3]:

над поверхностью воды

$$\ln P_{H_2O} = -6094,4692T^{-1} + 21,1249952 - 0,027245552T + 0,000016853396T^2 + 2,4575506 \ln T, \text{ Па};$$

над поверхностью льда

$$\ln P_{H_2O} = -5504,4088T^{-1} - 3,5704628 - 0,017337458T + 0,0000065204209T^2 + 6,1295027 \ln T, \text{ Па}.$$

Зависимость абсолютной влажности воздуха от температуры при условии 100 %-ой относительной влажности и нормальном атмосферном давлении

T, °C	$P_{H_2O}^{насыщ.}$, атм.	m_{H_2O}, г/м^3
0	0,005549	4,484272
10	0,011004	8,941235
20	0,020824	17,09045
30	0,037784	31,55574
40	0,065995	56,78138
50	0,111357	100,7012

Растворимость водорода при известном давлении H_2O рассчитывали по приведенным ниже уравнениям. Термодинамические характеристики взяты из [4].

$$H_{2(г)} + [O]_{1\%\text{ в Fe}} = H_2O_{(г)}; \quad (1)$$

$$\Delta G_1^0 = -134070 + 60,54T, \text{ Дж/моль};$$

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta G_1^0}{RT}, \; K_1 = 3,77;$$

$$\frac{1}{2}H_{2(г)} = [H]_{1\%\text{ в Fe}}; \quad (2)$$

$$\Delta G_2^0 = 36500 + 30,46T, \text{ Дж/моль};$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta G_2^0}{RT}, \; K_2 = 0,00246;$$

$$[H] = K_2 p_{H_2}^{1/2};$$

$$p_{H_2} = \frac{p_{H_2O}}{a_{[O]} K_1}.$$

В расчете приняли, что активность кислорода в металле перед выпуском из сталеплавильного агрегата $a_{[O]} = 0,04$ %. Полученное расчетное равновесное содержание водорода в зависимости от парциального давления паров воды в атмосфере представлено на рис. 1. Из данного рисунка видно, что результаты расчета достаточно хорошо коррелируют с экспериментальными данными по содержанию водорода [5].

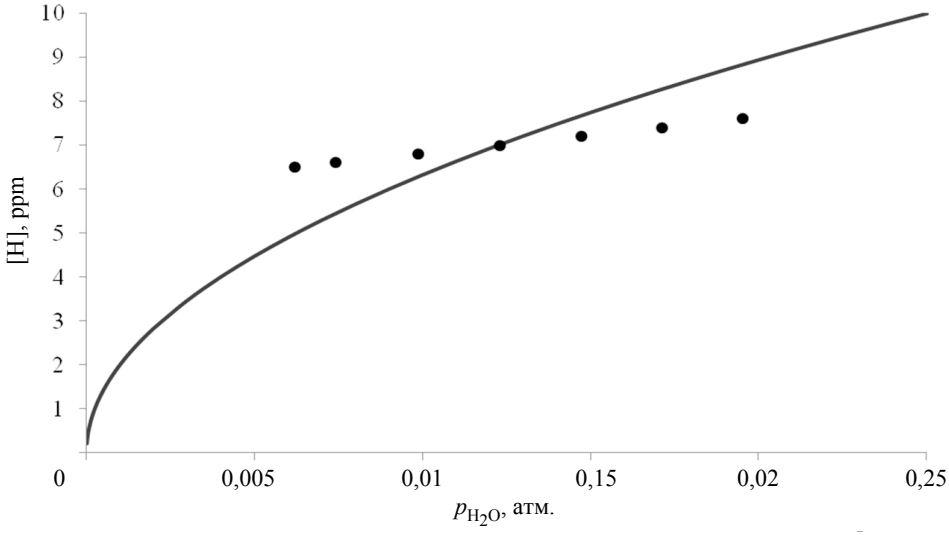


Рис. 1. Изменение концентрации водорода в низколегированной стали с увеличением парциального давления паров воды в атмосфере: ● – экспериментальное содержание водорода перед выпуском из сталеплавильного агрегата

Из результатов расчета следует, что снизить концентрацию водорода в стали до безопасного уровня (2 ppm и ниже) можно за счет вакуумирования металла (снижение общего давления над металлом) либо за счет осушки воздуха и понижения в нем парциального давления воды до безопасного уровня, порядка 0,00025 атм. При такой влажности концентрация водорода составляет около 1 ppm.

На данном этапе развития промышленности борьба с высоким содержанием водорода в сталях происходит только за счет вакуумирования жидкого металла. В то же время защите жидкого металла, в том числе от повторного наводороживания после вакуумирования, внимания не уделяется. Из рис. 2 видно, что после вакуумирования концентрация водорода снова возрастает на этапе разливки металла.

Физико-химический анализ взаимодействия атмосферы с металлом показывает, что в дополнение к вакуумированию целесообразно поместить бункера и все путепроводы, по которым подаются сыпучие материалы, в специальный герметичный кожух. Сухой воздух, полученный с помощью установок осушения воздуха, подают в эти кожухи, бункера и тому подобные нагреваемые емкости. Таким образом, сухая атмосфера защищает материалы от влаги окружающей среды, обеспечивая сушку материалов (рис. 3).

Для получения сухого воздуха предлагается использовать установки адсорбционного или конденсационного типа. Адсорбционный метод основан на сорбционных (влагопоглощающих) свойствах сорбентов. Конденсационный метод основан на принципе конденсации водяных паров, содержащихся в воздухе, при охлаждении его ниже точки росы [6].

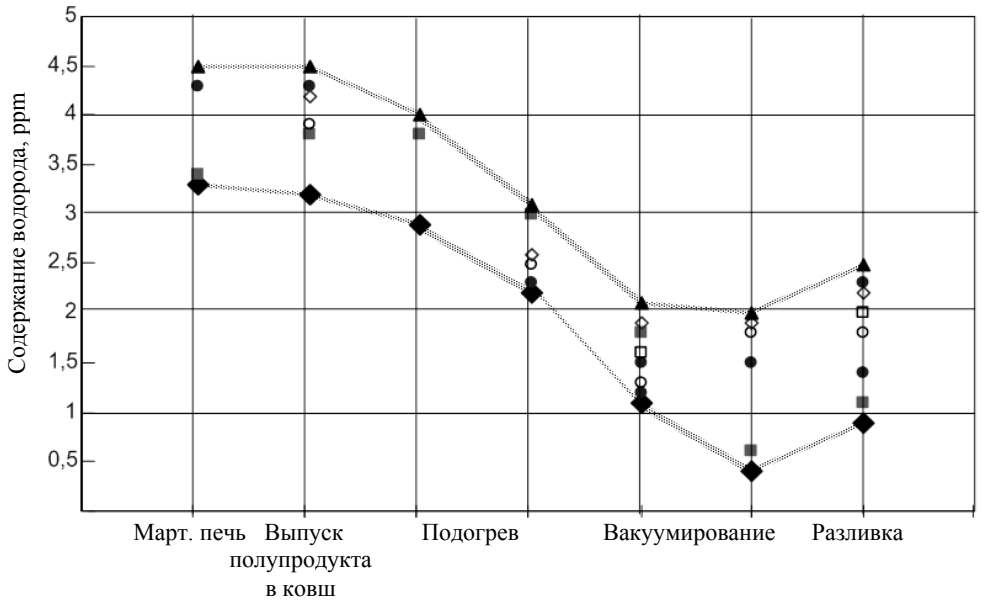


Рис. 2. Изменение содержания водорода на различных этапах производства стали с внепечным ковшевым вакуумированием [5]

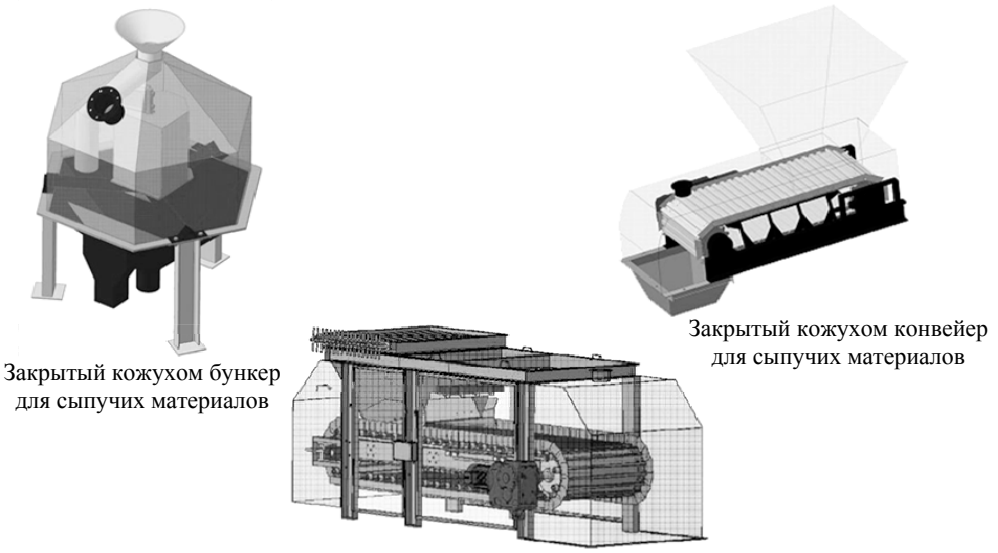


Рис. 3. Системы хранения и транспортировки сыпучих материалов Томской электронной компании

Необходимо отметить, что кожухи, которые изготавливает Томская электронная компания, предназначены в настоящее время для борьбы с запылением рабочего пространства. В данной работе предлагается подавать в эти кожухи специально осушенный воздух.

В ходе разливки сталь может поглощать из атмосферы до 1 ppm водорода (рис. 2). В связи с этим целесообразно защищать сталь от наводороживания при помощи подачи сухого воздуха в промежуточный ковш (рис. 4).

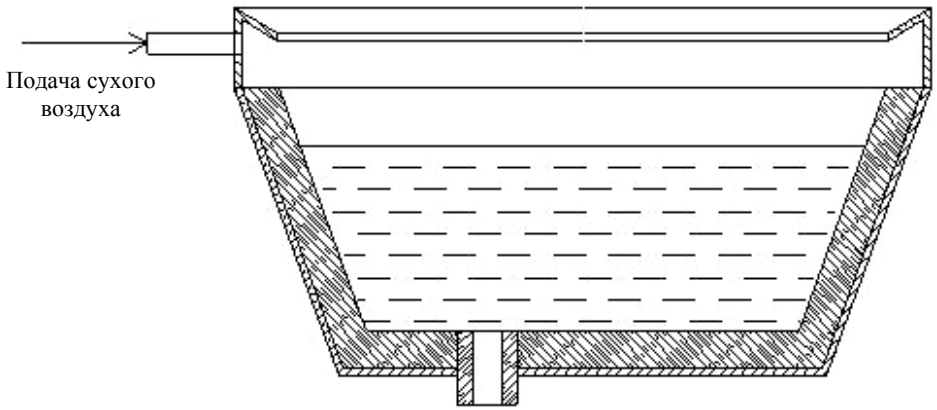


Рис. 4. Промежуточный ковш с металлом с организацией завесы из сухого воздуха

Таким образом, выполнен физико-химический анализ взаимодействия паров воды, содержащихся в атмосфере производственного цеха, с жидкой сталью. Показано, что снижение влажности атмосферы позволит получать концентрации водорода ниже 2 ppm. Предложено подготавливать и хранить ферросплавы и шлакообразующие материалы в атмосфере сухого воздуха, а также производить разливку металла в сухом воздухе для защиты металла от повторного наводороживания.

Список литература

1. Морозов А. Н. Водород и азот в стали. М.: Металлургия, 1968.

2. Явойский В. И. Близнюков С. А. Вишкарец А. Ф. Включения и газы в сталях. М.: Металлургия, 1979.

3. URL: http://www.wmo.int/pages/index_ru.html (дата обращения: 01.09.2011).

4. Григорян В. А., Стомахин А. Я., Уточкин Ю. И. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов: сборник задач с решениями. М.: МИСиС, 2007. С. 272.

5. Касаткин Г. Н. Водород в конструкционных сталях. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. С. 336.

6. Великанов Е. Г., Гришин С. Ф., Гуревич С. Л. Криогенные насосы. М.: Машиностроение, 1977. С. 39.

КОНСТРУКТИВНЫЕ МЕРЫ ПО СНИЖЕНИЮ ОПАСНОСТИ ГАЗОВЫХ СРЕД, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ГЕРМООБЪЕМАХ УПАКОВОК С ПОТЕНЦИАЛЬНО ОПАСНЫМИ ГРУЗАМИ В УСЛОВИЯХ ПОЖАРОВ

В. А. Афанасьев, А. А. Бадыгеев, Л. Ф. Беловодский, М. П. Кужель, Г. П. Кустова, Т. А. Морозова, Ю. Н. Румянцева, В. И. Сухаренко, Р. М. Тагиров, С. М. Царева

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

Введение

Хранение и транспортирование потенциально опасных грузов, таких, как взрывчатые, токсичные и радиоактивные материалы и содержащие эти материалы конструкции, производится в специальных герметизированных упаковках – защитных контейнерах. Современные защитные контейнеры являются сложными многослойными конструкциями, содержащими разнородные материалы, в том числе, органические вещества естественного и искусственного происхождения. На рис. 1 представлена схема типовой упаковки опасного груза в защитном контейнере.

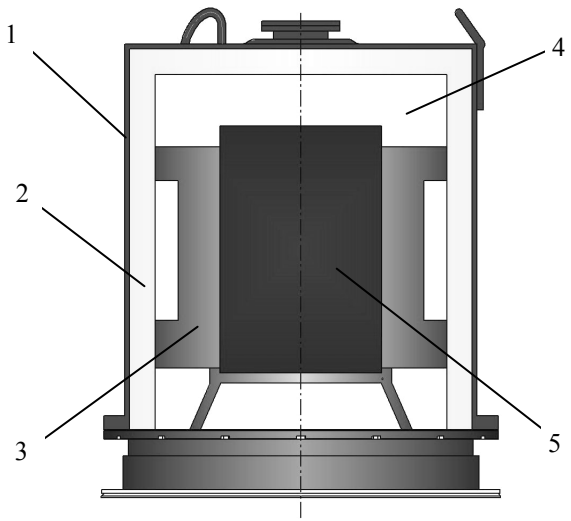


Рис. 1. Схема типовой конструкции защитного контейнера для потенциально опасных грузов: 1 – корпус контейнера; 2 – элементы защиты от внешних поражающих факторов; 3 – элементы упаковки; 4 – гермообъем контейнера; 5 – упакованный груз

Физико-химические процессы, протекающие в материалах потенциально опасного груза, упаковочных деталей (пластмассах, пенопластах, древесине и др.) и конструктивных элементов защитного контейнера в процессе длительного хранения при нормальных условиях, а также при аварийных ситуациях, могут привести к формированию потенциально опасной газовой среды в объеме контейнера. При длительном хранении опасность формирующейся газовой среды может быть обусловлена выделением водорода (включая его тяжелый изотоп – тритий) из материалов груза в гермообъем контейнера. В условиях наиболее распространенных аварийных ситуаций – пожаров – термическое разложение органических конструкционных материалов контейнера может привести к формированию в его объеме пожаровзрывоопасных и токсичных газовых сред. В число основных компонентов указанных газовых сред, как правило, входят такие газы, как водород, оксид углерода (II) и метан.

Из сказанного выше следует возможность реализации опасностей:

– наличие в гермообъеме защитного контейнера водорода может привести к образованию пожаровзрывоопасной газовой смеси с кислородом воздуха при вскрытии контейнера;

– содержание оксида углерода (II) в гермообъеме контейнера может сообщить ей токсическую опасность;

– наличие в гермообъеме контейнера тяжелого изотопа водорода – трития – может придать газовой среде контейнера радиоактивную опасность.

С учетом вышесказанного разработка мер по снижению опасности газовых сред, образующихся в гермообъемах защитных контейнеров с потенциально опасными грузами при пожарах, должна быть направлена на решение таких задач, как:

– осуществление постоянного мониторинга состава газовой среды в гермообъеме защитных контейнеров;

– снижение концентрации пожаровзрывоопасных и токсичных веществ, прежде всего, водорода в газовых средах защитных контейнеров.

В настоящем докладе представлены результаты, полученные авторским коллективом при разработке системы рекомбинации пожаровзрывоопасных и токсичных компонентов газовой среды контейнера. Они включают в себя:

– разработанный способ снижения пожаровзрывоопасности газовых сред защитных упаковок для хранения и транспортирования потенциально опасных грузов;

– проект конструктивного воплощения разработанного способа снижения пожаровзрывоопасности газовых сред в конструкцию защитных упаковок.

Разработка способа снижения пожаровзрывоопасности газовых сред защитных упаковок с потенциально опасными грузами

Постановка задачи

При разработке способа снижения пожаровзрывоопасности газовых сред защитных контейнеров в качестве первоочередной задачи авторы ставили перед собой снижение в них концентрации водорода. Такой подход к решению

проблемы, во-первых, был обоснован тем, что по сравнению с другими горючими газами, присутствующими в газовых средах продуктов термического разложения органических полимерных материалов (оксид углерода (II) и метан), водород имеет гораздо более выраженную склонность к инициированию процессов горения и взрыва. Подтверждением тому служат справочные данные [1], [2], представленные в табл. 1.

Таблица 1

Показатели пожаровзрывоопасности водорода, оксида углерода (II) и метана

Горючий газ	Показатели пожаровзрывоопасности			
	минимальная энергия зажигания, мДж	концентрационные пределы распространения пламени в воздухе, % (объемные доли)		температура самовоспламенения, °С
		нижний предел	верхний предел	
Водород	0,017–0,019	4,0	75,0	510
Оксид углерода (II)	8	12,5	74,0	610
Метан	0,28–0,33	5,0	15,0	537

Во-вторых, сокращение концентрации водорода в гермообъеме защитного контейнера наряду со снижением пожаровзрывоопасности газовой среды, при наличии трития, может снизить ее радиоактивную опасность.

Сущность разработанного способа

Разработанный способ снижения пожаровзрывоопасности газовых сред состоит:

– в размещении в объеме защитного контейнера химического реагента;

– в химическом взаимодействии реагента с водородом, содержащимся в гермообъеме защитного контейнера, в результате чего он «переходит» в водяные пары;

– во флегматизации газовой среды защитного контейнера оксидом углерода (IV), который образуется за счет химического взаимодействия углеродсодержащих газообразных продуктов термического разложения (оксида углерода (II) и углеводородов) органических полимерных материалов системы теплозащиты с реагентом.

В качестве химических реагентов для снижения пожаровзрывоопасности газовых сред защитных контейнеров с потенциально опасными грузами на основании анализа литературных данных и материалов патентно-технического поиска к применению были предложены оксид меди (II) и оксид молибдена (VI). Принцип действия разработанного способа проиллюстрирован на рис. 2.

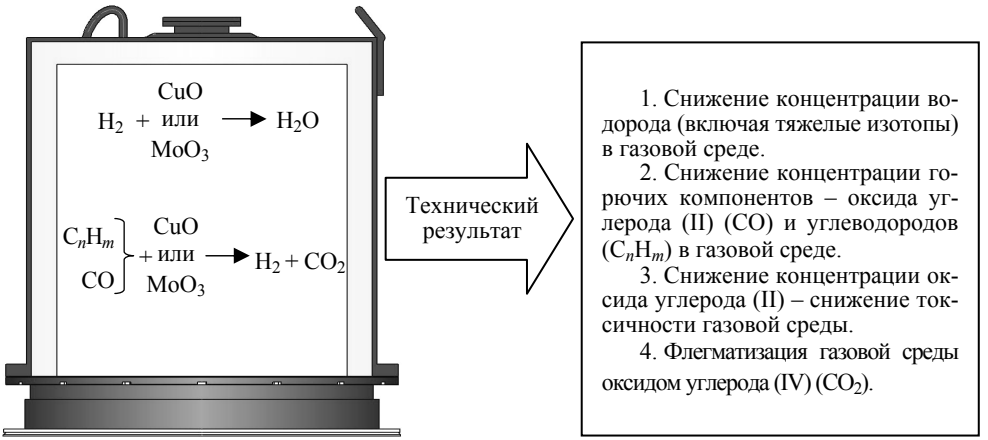


Рис. 2. Принцип действия способа снижения пожаровзрывоопасности газовых сред защитных контейнеров для хранения и транспортирования потенциально опасных грузов C_nH_m – углеводороды (преимущественно метан)

Представленный способ [3] внесен в Государственный реестр изобретений Российской Федерации. В сочетании с применением цеолитов данный способ также может позволить снизить давление газовой среды в контейнере в процессе его остывания после эвакуации из очага пожара за счет сорбции паров воды.

Экспериментальная оценка возможности практической реализации способа

Объект исследования

В качестве объекта исследования для экспериментальной оценки возможности практической реализации разработанного способа снижения пожаровзрывоопасности газовых сред авторы использовали газовую среду, образующуюся в результате термического разложения органических полимерных материалов системы теплозащиты одной из конструкций защитных контейнеров для хранения и транспортирования потенциально опасных грузов. Теплозащитными материалами данной конструкции являются древесина, химически обработанная (пропитанная) антипиреном, и пенопласт ЭТ-1.

Газовую среду для проведения исследований получали нагреванием навески теплозащитных материалов контейнера при остаточном давлении воздуха не более 20 мм рт. ст. Масса материалов в навеске соответствовала их соотношению в конструкции контейнера: для древесины, обработанной антипиреном, – 1 г, для пенопласта – 0,5 г.

Тепловое воздействие на органические материалы осуществляли нагреванием в шахтной печи. Условия нагревания соответствовали требованиям МАГАТЭ для испытания упаковок, предназначенных для хранения и транспортирования радиоактивных материалов (максимальная температура теплового воздействия 800 °C, продолжительность воздействия – 30 мин) [4].

Экспериментальную проверку возможности химического взаимодействия оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) с газовой средой продуктов термического разложения органических полимерных материалов системы теплозащиты контейнера проводили аналогичным образом. В этом случае навеску оксида меди (II)/оксида молибдена (VI) вместе с навеской теплозащитных материалов подвергали нагреванию в разреженной атмосфере воздуха.

Методы и результаты экспериментальной оценки

Для оценки возможности практической реализации разработанного способа снижения пожаровзрывоопасности газовых сред был проведен комплекс исследований, включающий в себя: термический анализ (ТА); электронографический анализ (ЭГА); газохроматографический анализ (ГХА); сравнительную оценку пожаровзрывоопасности (СОП).

Метод ТА был использован для оценки стойкости предложенных реагентов – оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) – к нагреванию до температуры 800 °С, реализованной при пожарных испытаниях защитного контейнера. Анализ осуществляли на термоанализаторе «SDT Q600». По результатам анализа было установлено, что:

– оксид меди (II) не претерпевает каких-либо физико-химических превращений при нагревании до температуры 800 °С;

– оксид молибдена (VI) сохраняет стойкость к нагреванию до температуры 700 °С, что обусловлено его частичной сублимацией.

Полученные результаты позволяют говорить о высокой термической стойкости предложенных к применению химических реагентов.

Метод ЭГА служил для оценки возможности химического взаимодействия предложенных реагентов с газовой средой продуктов термического разложения органических теплозащитных материалов. Анализ выполняли на электронном микроскопе «УЭМВ-100К» просвечивающего типа. В ходе анализа было установлено, что после взаимодействия с газовыми средами продуктов термического разложения оксид меди (II) восстанавливается до оксида меди (I). В качестве основного твердофазного продукта, образующегося в результате взаимодействия оксида молибдена (VI) с газовой средой продуктов термического разложения, был зарегистрирован оксид молибдена (III). Таким образом, результаты ЭГА указывают на протекание химического взаимодействия между газовой средой продуктов термического разложения органических материалов системы теплозащиты контейнера и предложенными химическими реагентами.

Назначение ГХА в комплексе использованных методов исследования заключалось:

– в оценке перспективности применения предложенных химических реагентов для снижения концентрации водорода в газовой среде защитного контейнера;

– в выявлении эффекта флегматизации водородсодержащей газовой среды контейнера оксидом углерода (IV), образующимся в результате химического взаимодействия реагентов с углеродсодержащими газообразными продуктами разложения теплозащитных материалов.

Анализ проводили на хроматографах «Цвет-560» и «ЛХМ» с детекторами по теплопроводности (катарометрами). Результаты ГХА исследуемой газовой среды до и после применения химических реагентов приведены на рис. 3.

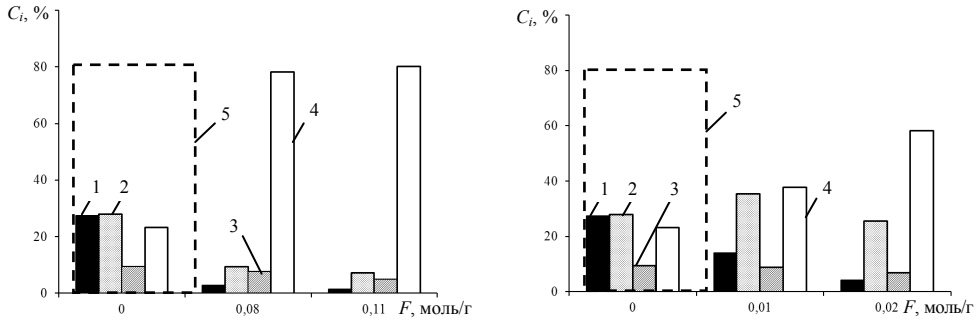


Рис. 3. Результаты газохроматографического анализа газовой среды до и после применения химических реагентов: а) применение в качестве химического реагента оксида меди (II); б) применение в качестве химического реагента оксида молибдена (VI): C_i – концентрация компонента в газовой среде; F – отношение количества химического реагента к снижению массы навески теплозащитных материалов в результате термического разложения; 1 – водород; 2 – оксид углерода (II); 3 – метан; 4 – оксид углерода (IV); 5 – газовая среда продуктов термического разложения до использования химических реагентов

Результаты ГХА (рис. 3) указывают на то, что предложенные к применению химические реагенты значительным образом сокращают в исследуемой газовой среде концентрацию водорода и способствуют ее флегматизации оксидом углерода (IV).

Кроме того, используемые реагенты позволяют снизить токсичность газовой среды. Сделанное заключение обосновано тем, что образующийся в результате химического взаимодействия оксид углерода (IV), по сравнению с оксидом углерода (II), обладает менее выраженным токсическим действием. Так, если предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны для оксида углерода (II) равна 20 мг/м^3, то для оксида углерода (IV) рассматриваемая величина равна $3 \cdot 10^4$ мг/м^3 [5].

Для оценки перспективности разработанного способа в отношении снижения пожаровзрывоопасности газовой среды применялся метод СОП. При этом в качестве показателей пожаровзрывоопасности, по которым проводилось сравнение, рассматривали нижний концентрационный предел распространения пламени и температуру самовоспламенения. СОП выполняли в соответствии с методами испытаний, предписанными ГОСТ [6]. Результаты СОП газовой среды до и после применения химических реагентов представлены на рис. 4 и 5.

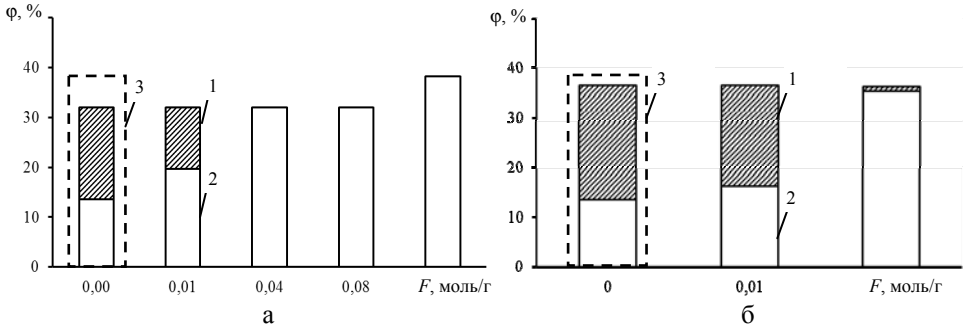


Рис. 4. Результаты сравнительной оценки пожаровзрывоопасности газовой среды по нижнему концентрационному пределу распространения пламени до и после применения химических реагентов: а) применение в качестве химического реагента оксида меди (II); б) применение в качестве химического реагента оксида молибдена (VI): φ – концентрация объемной доли газообразных продуктов термического разложения в воздухе; *F* – отношение количества химического реагента к снижению массы навески теплозащитных материалов в результате термического разложения; 1 – наличие воспламенения; 2 – отсутствие воспламенения; 3 – пожаровзрывоопасность газовой среды продуктов термического разложения до использования химических реагентов

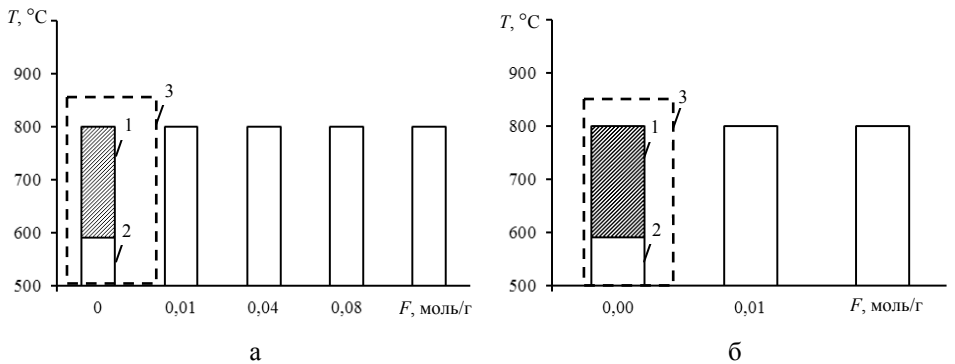


Рис. 5. Результаты сравнительной оценки пожаровзрывоопасности газовой среды по температуре самовоспламенения до и после применения химических реагентов: а) применение в качестве химического реагента оксида меди (II); б) применение в качестве химического реагента оксида молибдена (VI): *T* – температура испытания; *F* – отношение количества химического реагента к снижению массы навески теплозащитных материалов в результате термического разложения; 1 – наличие самовоспламенения; 2 – отсутствие самовоспламенения; 3 – пожаровзрывоопасность газовой среды продуктов термического разложения до использования химических реагентов

Как показывают результаты СОП, после взаимодействия с химическими реагентами пожаровзрывоопасность исследуемой газовой среды существенно снижается, что выражается в повышении ее нижнего концентрационного предела распространения пламени и отсутствии самовоспламенения даже при температуре 800 °С.

Конструктивное исполнение упаковок с потенциально опасными грузами в защитных контейнерах

Основные составные элементы системы обеспечения безопасности упаковок

Обеспечение безопасности хранения и транспортирования упаковок потенциально опасных грузов в защитных контейнерах является сложной комплексной проблемой. Для решения поставленной задачи контейнеры для перевозки потенциально опасных грузов должны быть оснащены:

– системой рекомбинации и поглощения опасных газообразных компонентов, содержащихся в гермообъеме контейнера;

– системой разгерметизации и рециркуляции (принудительной замены газовой среды) внутреннего объема контейнера;

– системой аппаратного мониторинга состояния упакованного груза и газовой среды;

Конструктивно объем для размещения упаковываемого изделия (груза) в контейнере предполагает наличие достаточного пространства для размещения, как самого упаковываемого груза с элементами упаковки, так и средств контроля и снижения опасности газовых сред.

На рис. 6 представлена одна из возможных схем упаковки и контроля потенциально опасного груза с элементами, обеспечивающими снижение потенциальной опасности газовых сред, образующихся во внутреннем объеме контейнера.

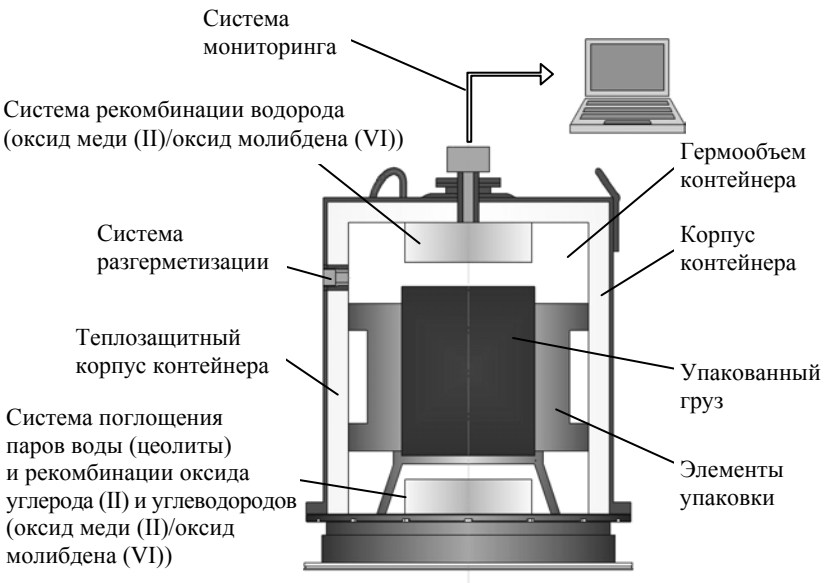


Рис. 6. Общий вид конструкции защитного контейнера для потенциально опасных грузов, оснащенного системами рекомбинации, поглощения опасных компонентов газовой среды гермообъема и мониторинга состояния газовой среды и упакованного груза

Основные требования, предъявляемые к конструкции защитных упаковок с системой рекомбинации и поглощения

При разработке конструкции системы рекомбинации и поглощения опасных компонентов газовой среды в привязке к реальной конструкции защитного контейнера должны соблюдаться следующие требования:

1. Система должна иметь минимальный объем;

2. Размещение системы должно обеспечивать эффективное удаление потенциально опасных газов из газовой среды во всем объеме упаковки, с учетом плотности газов. Так, для более легких газов (водород и его изотопы) элементы системы должны размещаться в верхней части свободного объема упаковки, а для более тяжелых газов (оксид углерода (II), углеводороды) – в нижней части;

3. Конструкция системы должна обеспечивать возможность демонтажа для регенерации;

4. Материалы, используемые в системе, по возможности, должны обеспечить интегрирование своих защитных, демпфирующих и теплоизоляционных характеристик в защитные характеристики конструкции контейнера.

Результаты оценки количества химических реагентов для снижения пожаровзрывоопасности газовых сред защитных контейнеров

Применительно к задаче реализации разработанного способа на практике проведена расчетная оценка количеств оксида меди (II) и оксида молибдена (VI), необходимых для снижения пожаровзрывоопасности газовой среды защитного контейнера в условиях пожара.

В качестве исходных данных для проведения расчетной оценки были использованы:

– конструкторская документация на защитный контейнер;

– результаты дефектации материалов системы теплозащиты контейнера после пожарных испытаний;

– результаты электронографического анализа твердофазных продуктов химического взаимодействия оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) с горючими компонентами газовой среды;

– результаты анализа состава газовой среды, полученной при термическом разложении органических полимерных материалов системы теплозащиты контейнера.

Результаты расчета представлены в табл. 2.

По отношению к объему органических материалов теплозащиты контейнера, подвергшихся термическому разложению в условиях пожарных испытаний, (0,13 $м^3$) приведенные в табл. 2 количества оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) составляют соответственно 6,9 и 6,2 %.

Таблица 2

Количества оксида меди (II) и оксида молибдена (VI), необходимые для снижения пожаровзрывоопасности газовой среды защитного контейнера

Количество химического реагента (оксида)	Оксид меди (II)	Оксид молибдена (VI)
Масса, кг	59,6	35,6
Объем, $м^3$	0,009 (при плотности $6{,}5 \cdot 10^3$ кг/$м^3$)	0,008 (при плотности $4{,}5 \cdot 10^3$ кг/$м^3$)

Примечание. *Величины, приведенные в таблице, рассчитаны с двукратным запасом.

Заключение

Итог проведенной научно-исследовательской работы заключается в разработанном способе снижения концентрации водорода и других пожаровзрывоопасных компонентов в газовых средах, формирующихся в гермообъемах защитных контейнеров с потенциально опасными грузами в условиях пожара. Данный способ признан изобретением; он состоит:

– в размещении в объеме защитного контейнера химического реагента (оксида меди (II) или оксида молибдена (VI));

– в химическом взаимодействии реагента с водородом и другими горючими газами, вследствие чего они «переходят» в пары воды и оксид углерода (IV);

– в флегматизации газовой среды защитного контейнера оксидом углерода (IV), образующимся за счет химического взаимодействия присутствующих в ней углеродсодержащих газов (преимущественно оксида углерода (II) и метана) с реагентом.

Экспериментальная оценка возможности реализации разработанного способа на практике показала, что он является весьма перспективным для решения таких научно-технических задач, как:

– снижение концентрации водорода в газовых средах защитных контейнеров;

– снижение пожаровзрывоопасности и токсичности газовых сред защитных контейнеров.

Полученные в работе экспериментальные результаты могут быть использованы при проектировании и обработке конструктивных средств защиты упаковок для хранения и транспортирования потенциально опасных грузов, включая системы мониторинга, рекомбинации и флегматизации газовой среды, а также принудительной разгерметизации и рециркуляции внутреннего объема упаковки.

Список литературы

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

2. Розловский А. И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980.

3. Сухаренко В. И., Морозова Т. А., Афанасьев В. А. и др. Способ снижения пожаровзрывоопасности газовой среды контейнеров с экологически опасными химически активными материалами / Патент РФ № 2415484. Опубликован 27.03.2011. Бюл. № 9.

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

5. Беспамятнов Г. П., Богушевская К. К., Беспамятнова А. В. и др. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе. Ленинград: Химия, 1975.

6. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М.: Издательство стандартов, 1990.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИКНОВЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ ЧЕРЕЗ КАНДИДАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ЖИДКОСОЛЕВОГО РЕАКТОРА

Р. Р. Фазылов, И. В. Сапрыкин, Ю. Н. Долинский, Ю. Н. Зуев

Российский Федеральный Ядерный Центр им. акад. В. И. Забабахина
dep5@vniitf.ru

Проведено исследование проникновения дейтерия через образец никелевых сплавов ХН80МТЮ и ЕМ721 (Франция) в диапазоне температур 473–1123 °K при давлении дейтерия 0,14–89,8 кПа. Получены температурные зависимости коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости дейтерия для данных сплавов. Проведено исследование влияния высокотемпературного отжига на воздухе и в водяном паре на проницаемость дейтерия через никелевый сплав ХН80МТЮ. Показано, что величина проницаемости после отжига на воздухе практически не изменяется. Обнаружено увеличение проницаемости после выдержки входной части мембраны в водяном паре при температуре 700 °C.

Введение

Хромоникелевые сплавы получили широкое распространение в химическом и специальном машиностроении благодаря высокой термической и коррозионной стойкости в окислительных средах. Добавки молибдена, вольфрама, ниобия, титана и алюминия улучшают эксплуатационные характеристики этих сплавов, повышая их жаропрочность, коррозионную стойкость и механические свойства [1].

Перечисленный комплекс свойств позволяет использовать хромоникелевые сплавы при разработке ответственных деталей и систем, контактирующих с агрессивными средами при повышенных температурах. В ряде случаев, дополнительно к прочностным и технологическим характеристикам, при разработке таких систем важными являются и параметры взаимодействия материала с водородом. Это особенно актуально при проектировании установок, работающих с прогревом стенок сосудов и трубопроводов.

Методика проведения экспериментов и объект исследования

Изучение проникновения дейтерия через плоские образцы – мембраны из сплавов ХН80МТЮ и ЕМ721 проведено методом установления стационарного потока (динамический вариант) [2, 3]. Теоретические основы метода были описаны ранее [4].

Метод дает возможность контролировать динамику изменения проникающего потока, изменение состояния материала образца в результате воздействия водорода и температуры, и, после обработки кинетических зависимостей потока, получить температурные зависимости констант взаимодействия водорода с материалом образца.

После окончательной механической шлифовки поверхностей образцы представляли собой диски диаметром 29 мм и толщиной 0,23 мм (ХН80МТЮ) и диаметром 22 мм и толщиной 1,0 мм (ЕМ721). Образец сплава ХН80МТЮ вварен электронно-лучевой сваркой в герметизирующую обойму, изготовленную из стали 12Х18Н10Т (рис. 1,а). Глубина провара по диаметру составила около 1 мм. Диск из сплава ЕМ721 герметизировался в составе диффузионной ячейки пайкой высокотемпературным медно-никелевым припоем ВПр1 (рис. 1,б). Элементный состав сплавов представлен в табл. 1.

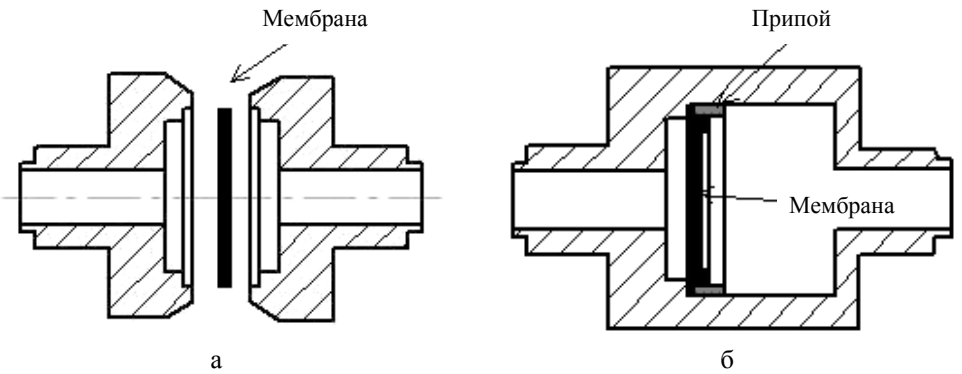


Рис. 1. Схематичное изображение герметизирующих ячеек для экспериментов по исследованию водородопроницаемости сплавов ХН80МТЮ (а) и ЕМ721 (б)

Элементный состав сплавов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав сплавов ХН80МТЮ и ЕМ721

		Элемент														
		Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Mn	Si	Al	Ti	W	Cu	Co	Ce	B	S	C
Состав, %масс	ХН80МТЮ	Основа	6,81	13,2	0,01	0,15	0,013	0,04	1,12	0,93	0,072	0,02	0,003	0,003	0,003	0,001	0,025
	ЕМ721	Основа	5,7	0,07	0	< 0,05	0,086	0,065	0,08	0,13	25,2	0	0	0	< 0,005	0,00017	< 0,002

Эксперименты по определению температурных зависимостей коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в сплавах включали по две серии опытов:

– первая серия проводилась с образцами в исходном состоянии при последовательном увеличении температуры в каждом последующем опыте;

– вторая серия – с понижением температуры от опыта к опыту с целью выявить возможные изменения материала вследствие отжига мембраны при проведении опытов первой серии.

Кроме того, проведены исследования влияния окисных пленок на поверхности мембраны, сформированных в результате отжига образца в воздушной атмосфере и воздействия паров воды при высоких температурах, на величину проницаемости образцов сплава ХН80МТЮ. Эксперименты со сплавом проводились в диапазоне температур 873–1073 K при давлении дейтерия 0,14–300 кПа.

Окисление мембраны проводилось следующим образом:

– диффузионная ячейка с образцом монтировалась в исследовательскую установку, после чего ячейка со стороны выходного патрубка вакуумировалась до остаточного давления 10^{-4} Па, а со стороны входного патрубка сообщалась с атмосферой воздуха. Ячейка нагревалась и выдерживалась при температуре 750 °С в течение установленного времени. Затем, не снижая температуру образца, диффузионная ячейка откачивалась со стороны входного и выходного патрубков, и проводились опыты по измерению проницаемости.

Исследовано влияние времени отжига в воздушной среде на изменение проницаемости образцов сплава ХН80МТЮ, при этом время отжигов перед опытами по исследованию водородопроницаемости составляло 1, 3 и 5 ч. Отжиги в воздушной среде проводились многократно (3–4 раза) с целью восстановления сплошности окисной пленки перед каждой серией опытов.

После исследований проникновения дейтерия через образец с окисным слоем, сформированным в результате отжига в воздушной среде, было проведено окисление входной стороны мембраны в атмосфере воздуха в присутствии паров воды. Порядок действий при окислении в присутствии паров воды идентичен порядку при окислении в воздухе, но со следующими изменениями:

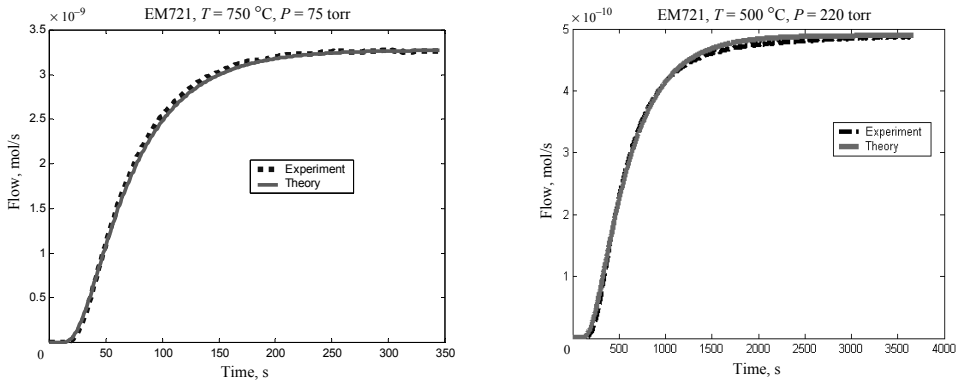
– входной патрубок диффузионной ячейки соединялся с атмосферой воздуха через клапан, открывающийся при превышении давления 20 торр избыточного;

– ячейка нагревалась до 700 °С в воздухе, затем в течение одного часа во входную полость диффузионной ячейки подавалась порциями дистиллированная вода;

По окончании процедуры окисления при включенном нагреве мембраны ячейка герметизировалась в составе установки для исследования водородопроницаемости, и проводились измерения.

Результаты экспериментов

Характерный вид полученных при опытах со сплавами ХН80МТЮ и ЕМ721 кинетических кривых близок к решению уравнения Фика (рис. 2). На рис. 3, 4 показаны графики зависимостей коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости дейтерия в сплаве ХН80МТЮ и ЕМ721 от температуры.



а б

Рис. 2. Экспериментальные и теоретические зависимости потока проникающего через мембрану дейтерия от времени для сплавов ЕМ721 (а) и ХН80МТЮ (б). Расчет проводился по классическому уравнению диффузии Фика с коэффициентом диффузии *D* определенным экспериментально

ЕМ721

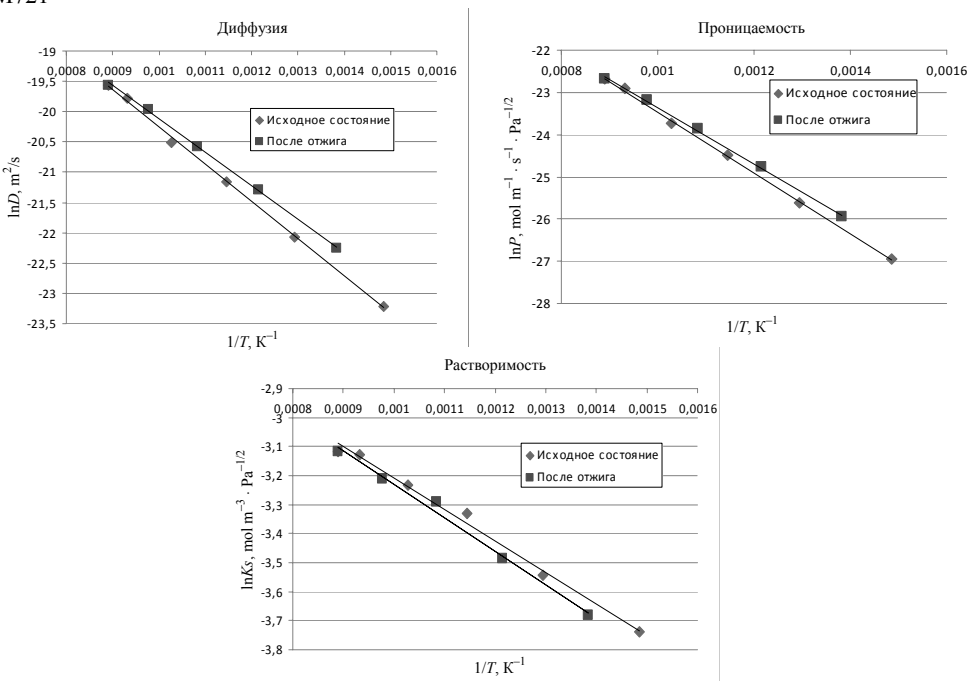


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в сплаве ЕМ721

ХН80МТЮ

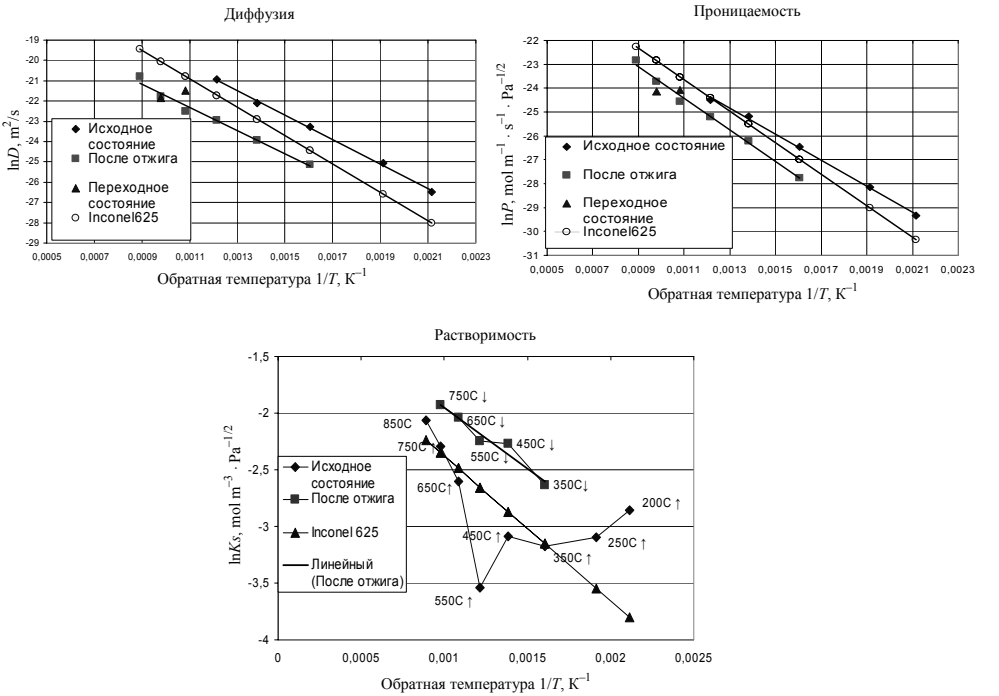
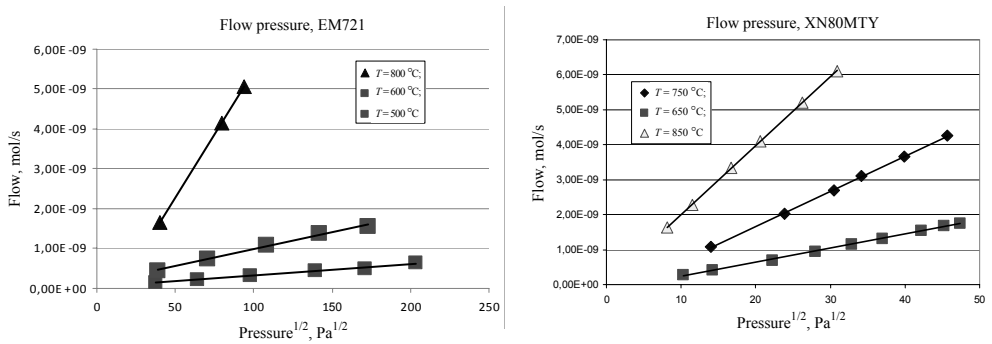


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в сплавах ХН80МТЮ и Inconel 625 [5]

Дополнительно в каждом эксперименте исследована зависимость величины стационарного проникающего потока от давления дейтерия на входной стороне мембраны. Полученные изотермы приведены на рис. 5.



а б

Рис. 5. Зависимость величины установившегося потока от давления дейтерия на входной стороне образца для сплава и ЕМ721 (а) и ХН80МТЮ (б)

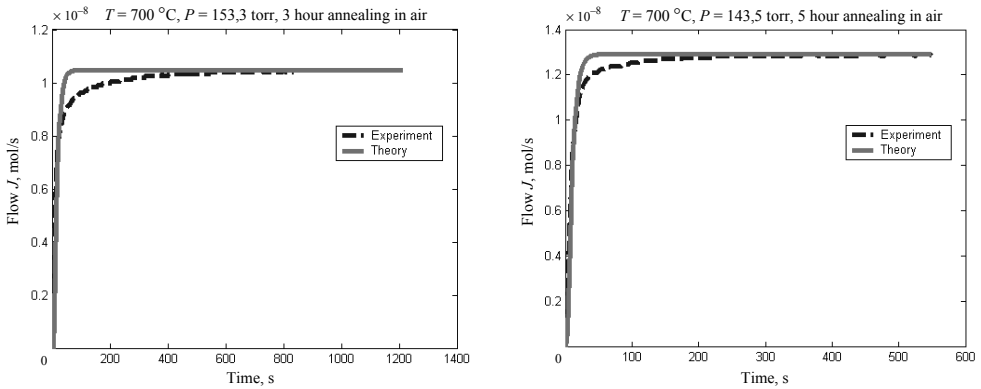
Проведенный металлографический анализ образцов сплавов ЕМ721 и ХН80МТЮ в исходном состоянии и после серии измерений коэффициентов

диффузии, растворимости и проницаемости не зафиксировал существенных изменений в размерах и форме зерен в сплавах до и после опытов по водопроницаемости. Размеры зерен составляют в сплаве ХН80МТЮ 20–40 мкм и в сплаве ЕМ721 120–150 мкм.

Отжиг сплава ХН80МТЮ

Отжиг в атмосфере воздуха

Характерный вид полученных кинетических кривых близок к решению уравнения Фика (рис. 6). На рис. 7 показаны графики зависимостей коэффициентов проницаемости дейтерия в сплаве ХН80МТЮ от температуры для разных времен отжига образца в атмосфере воздуха.



а б

Рис. 6. Экспериментальная и теоретическая зависимости потока проникающего через мембрану дейтерия от времени для сплава ХН80МТЮ отожженного на воздухе 3 ч (а) и 5 ч (б)

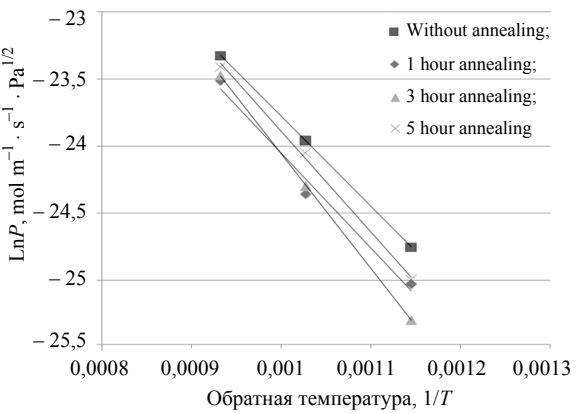
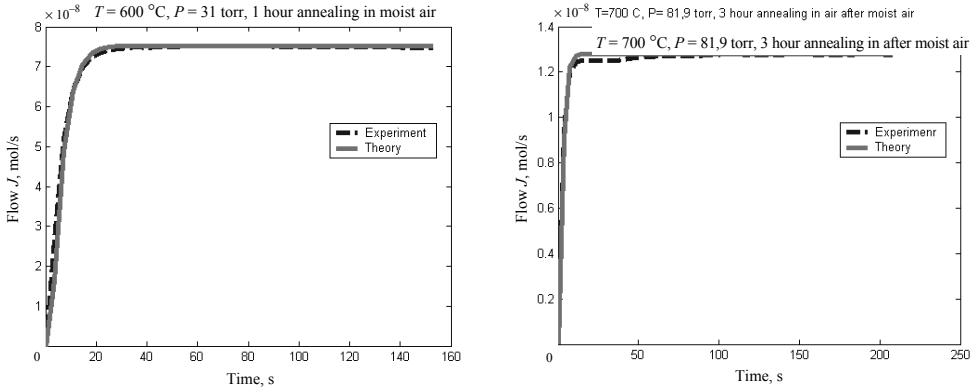


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициентов проницаемости дейтерия в сплаве ХН80МТЮ для исходного состояния и после отжига на воздухе 1, 3, 5 ч

Отжиг во влажном воздухе

Характерный вид полученных кинетических кривых близок к решению уравнения Фика. На рис. 8, 9 показаны графики зависимостей коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости дейтерия в сплаве ХН80МТЮ от температуры для разных времен отжига образца в атмосфере воздуха.



а б

Рис. 8. Экспериментальная и теоретическая зависимости потока проникающего через мембрану дейтерия от времени для сплава ХН80МТЮ отожженного во влажном воздухе 1 ч (а) и последующий отжиг на воздухе 3 ч (б)

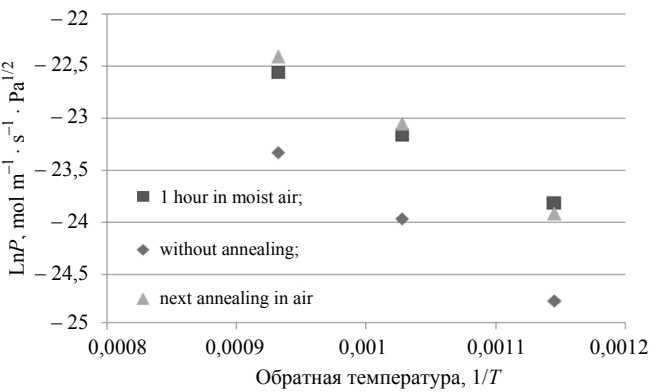


Рис. 9. Температурные зависимости коэффициентов проницаемости дейтерия в сплаве ХН80МТЮ для исходного состояния, после отжига во влажном воздухе 1ч и последующего отжига на воздухе 3 ч

Дополнительно исследована зависимость величины стационарного проникающего потока от давления дейтерия на входной стороне мембраны после отжига в атмосфере влажного воздуха. Полученные изотермы приведены на рис. 10.

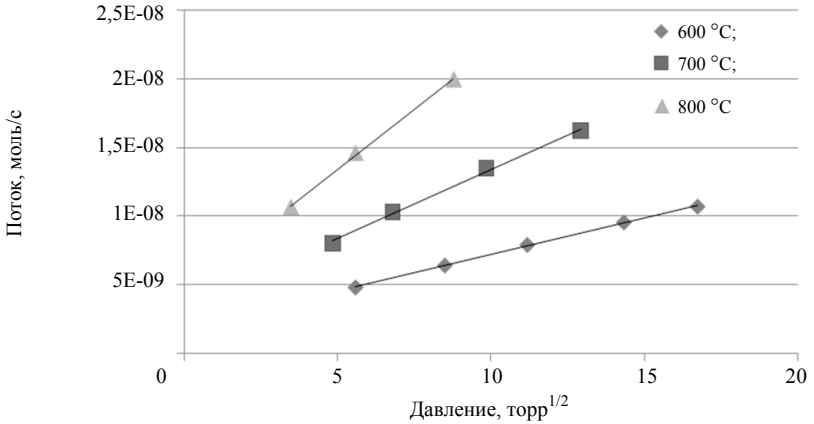


Рис. 10. Зависимость величины установившегося потока от давления дейтерия на входной стороне образца для сплава ХН80МТЮ после отжига во влажном воздухе 1 ч

Обсуждение результатов

Результаты измерения проникающего потока при постоянной температуре образцов сплавов и различных давлениях водорода на входной стороне мембран выявили характерную для диффузионно-лимитируемой проницаемости пропорциональность $J_{st} \sqrt{p}$ (рис. 4, 9). Дополнительным подтверждением диффузионного характера проникновения дейтерия через мембрану служит вид кинетических кривых проникновения, соответствующих решению уравнений Фика с граничными условиями первого рода (рис. 2, 5, 7).

Сплав ЕМ721

Температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в сплаве ЕМ721 с исходным состоянием (I серия опытов) и после отжига (II серия опытов) в координатах $1/T$ – lg$D$ имеют линейный вид, но параметры линейных зависимостей для каждой серии различны.

$$D_D^I = 7{,}5 \cdot 10^{-7} \exp\left(-51{,}1/RT\right),\ [\text{м}^2/\text{с}];$$

$$D_D^{II} = 4{,}5 \cdot 10^{-7} \exp\left(-45{,}7/RT\right),\ [\text{м}^2/\text{с}];$$

$$P_D^I = 8{,}9 \cdot 10^{-8} \exp\left(-60{,}1/RT\right),\ [\text{моль}/\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}];$$

$$P_D^{II} = 3{,}7 \cdot 10^{-8} \exp\left(-55{,}4/RT\right),\ [\text{моль}/\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}];$$

$$K_S^I = 0{,}12 \exp\left(-9{,}0/RT\right),\ [\text{моль}/\text{м}^3 \cdot \text{Па}^{1/2}];$$

$$K_S^{II} = 0{,}13\exp\left(-9{,}6/RT\right),\ [\text{моль/м}^3 \cdot \text{Па}^{1/2}].$$

Размерность энергий активации – кДж/моль.

Исследования микроструктуры сплава не выявили существенных различий в размерах и форме зерен в состояниях до и после отжига. Наблюдаемые изменения в диффузионных характеристиках вероятнее всего связаны с процессами атомного масштаба.

Сплав ХН80МТЮ

Опыты с образцом показали, что температурная зависимость коэффициента диффузии дейтерия в сплаве ХН80МТЮ с исходным состоянием в координатах $1/T$ – lg$D$ имеет линейный вид до температуры 823 К, что говорит о сохранении механизма диффузии и стабильности состояния образца до этой температуры (рис. 3). При температуре 650 °С и выше наблюдается отклонение графика коэффициента диффузии от классической зависимости Аррениуса (7). При последующих исследованниях температурная зависимость коэффициента диффузии дейтерия в этом же образце так же имеет линейный вид в координатах $1/T$ – lg$D$ в диапазоне температур (350–850 °С) но смещена вниз по оси ординат и имеет другой угол наклона (рис. 3). Характер изменений температурной зависимости коэффициента проницаемости в процессе отжига (рис. 2) соответствует таковым для зависимости $D(T)$ (рис. 3). Анализ температурных зависимостей (рис. 2, 3) позволяет выделить три состояния материала:

I – исходное состояние (до температуры 823 К). Диффузионные характеристики стабильны и соответствуют материалу в состоянии поставки (не подвергнутому отжигу при температурах выше 823 К);

II – переходное состояние (в промежутке температур 823–923 К). Состояние материала с изменяющимися диффузионными характеристиками по мере увеличения времени и температуры отжига;

III – состояние после отжига. Состояние исследуемого материала, подвергнутого вакуумному отжигу при $T > 923$ К. Диффузионные характеристики стабильны на всем температурном интервале, но отличаются от характеристик материала в состоянии поставки.

В состояниях I и III температурные зависимости коэффициентов диффузии D и проницаемости P имеют аррениусовский вид со следующими параметрами:

$$D_D^I = 1{,}19\cdot 10^{-6}\exp\left(-50{,}1/RT\right),\ [\text{м}^2/\text{с}];$$

$$D_D^{II} = 1{,}12\cdot 10^{-7}\exp\left(-47{,}7/RT\right),\ [\text{м}^2/\text{с}];$$

$$P_D^I = 2{,}03\cdot 10^{-8}\exp\left(-45{,}5/RT\right),\ [\text{моль/м}\cdot\text{с}\cdot\text{Па}^{1/2}];$$

$$P_D^{II} = 3{,}53\cdot 10^{-8}\exp\left(-55{,}0/RT\right),\ [\text{моль/м}\cdot\text{с}\cdot\text{Па}^{1/2}].$$

Размерность энергий активации – кДж/моль.

Для сравнения на рис. 2–4 приведены температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости для сплава Inconel 625 имеющего сходный элементный состав (вес. % Ni 61,0; Cr 21,5; Mo 9,0; Nb 3,6; Fe 2,5; Mn 0,25; Si 0,25; Al 0,20; Ti 0,20; C 0,05; S 0,008) [5].

Как в состоянии I, так и в состоянии III процесс проницаемости дейтерия лимитируется диффузией, что подтверждается как существованием линейной пропорциональности между стационарным потоком J_{st} и корнем из давления на входной стороне мембраны $\sqrt{p}$ (рис. 5) так и соответствием профилей экспериментальных кинетических кривых проникновения и теоретических являющихся решением уравнений Фика с граничными условиями первого рода рис. 1.

Температурная зависимость коэффициента растворимости K_s (рис. 4) имеет сложный вид, с минимумом в области температур 350 °С, и может быть описана аррениусовской зависимостью только для отожженного образца. Уравнение зависимости имеет вид:

$$K_s = 0,41\exp\left(-8,85/RT\right),\ [\text{моль/м}^3 \cdot \text{Па}^{1/2}].$$

Размерность энтальпии растворения – кДж/моль.

Металлографические исследования микроструктуры сплава до и после опытов по водородопроницаемости не выявили заметных изменений в размерах и форме зерен. Поэтому вероятнее всего наблюдаемые изменения вероятнее всего связаны с процессами атомарного масштаба. В работе [6] сделано предположение, что нагрев сплава состава Ni 75 %; Cr 20 %; Ti 2,5; Al 0,7 до температур выше 773–873 К «вызывает перераспределение атомов внутри кристаллической решетки твердого раствора, при котором увеличивается число пар атомов, дающих наиболее прочные связи с образованием малых областей, обогащенных титаном и алюминием». Сплавы такого состава относят к дисперсионно-твердеющим, нагрев которых до определенных температур приводит к образованию в объеме материала частиц второй фазы [1, 6].

Измерения, проведенные в данной работе, также указывают на изменение диффузионных характеристик материала при нагреве до температур свыше 873 °С. Природа такого изменения может быть связана с образованием в сплаве дополнительных центров захвата водорода (ловушек), замедляющих кинетику проникновения и увеличивающих растворимость.

Отжиг входной части мембраны на воздухе привел к небольшому (~ 20–30 %) уменьшению значения проницаемости рис. 9. Причем угол наклона температурных зависимостей практически не изменился, что говорит о неизменности механизма диффузии. Вероятнее всего окисление на воздухе привело к образованию тонкой оксидной пленки на входной поверхности мембраны, препятствующей проникновению дейтерия.

Как видно из экспериментов длительность отжига не влияет на величину уменьшения проницаемости, вероятнее всего оксидная пленка быстро образуется и остается неизменной в дальнейшем.

После одночасового отжига во влажном воздухе величина проницаемость дейтерия через сплав ХН80МТЮ сильно выросла (~ в 2–2,5 раза) (см. рис 10). Было сделано предположение, что отжиг во влажном воздухе приводит к удале-

нию оксидной пленки с поверхности и за счет этого увеличению проницаемости. Для получения дополнительной информации был проведен отжиг входной стороны данной мембраны на воздухе в течение 3 ч с целью восстановить оксидную пленку, и проведены измерения проницаемости дейтерия после этого. Результаты, представленные на рис. 10 показывают, что изменений в величинах проницаемости не произошло. Поэтому причина увеличения проницаемости пока не ясна.

Выводы

1. Проведены эксперименты по исследованию проникновения дейтерия через хромоникелевый сплавы ХН80МТЮ и ЕМ721. На основании результатов опытов построены температурные зависимости проницаемости, коэффициентов диффузии и растворимости дейтерия в сплаве.

2. Нагрев образца сплава ЕМ721 до температур свыше 1123 К приводит к незначительному увеличению параметров температурных зависимостей коэффициентов диффузии и проницаемости дейтерия. Для растворимости наблюдается незначительное уменьшение параметров после отжига.

3. Металлографические исследования до и после опытов по водопроницаемости не зафиксировали заметных изменений в структурном состоянии сплавов ЕМ721 и ХН80МТЮ.

4. Установлено, что выдержка образца сплава ХН80МТЮ при температуре 1023 К в течение 5 ч приводит к уменьшению величины проницаемости на 20–30 %.

5. Обнаружен эффект увеличения проницаемости дейтерия, через сплав ХН80МТЮ после выдержки его во влажном воздухе при температуре 1023 К в течение 1 ч. Природа данного эффекта нуждается в дальнейшем анализе.

Список литературы

1. Циммерман Р., Гюнтер К. Металлургия и металловедение. Справочник. М.: Металлургия, 1982.

2. Бэррэр Р. Диффузия в твердых телах. М.: Государственное издательство иностранной литературы, 1948.

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

4. Калинцев В., Сорокин В., Зуев Ю., Долинский Ю. Автоматизированная система научных исследований // Современные технологии автоматизации. 1998. № 2. С. 42–44.

5. Reiter F., Forcey K. S., Gervasini G. A compilation of tritium – material interaction parameters in fusion reactor materials. Обзор Joint Research Centre – Ispra Site and CNR – Instituto di Fisica del Plasma, 1993.

6. Химушин Ф. Ф. Легирование и термическая обработка и свойства жаропрочных сталей и сплавов. Оборонгиз, 1962.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМНОГО СОДЕРЖАНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В ПРОТИЙ-ДЕЙТЕРИЕВОЙ СМЕСИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

В. В. Тихонов, Р. К. Мусяев

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

В настоящее время большую актуальность приобретают исследовательские работы, связанные с изотопами водорода. При этом важнейшей составляющей таких работ является контроль изотопно-молекулярного состава смесей. Одним из перспективных методов газоанализа является метод, основанный на спектроскопии комбинационного рассеяния. Этот метод обладает рядом преимуществ: возможность работы в режиме реального времени, регистрация всех изотопных молекул водорода, проведение анализа без отбора проб.

В рамках данной работы была разработана аппаратуры и выполнен анализ газовой смеси изотопов водорода с помощью метода комбинационного рассеяния света. Измерения проводились при давлении смеси до 10 бар, мощность возбуждающего излучения составляла 200 мВт, длина волны 532 нм. Определено что граница обнаружения компонента газовой смеси составляет ~ 0,5 бар, при времени экспозиции 30 с.

Введение

В настоящее время все большую актуальность приобретают исследовательские работы, непосредственно связанные с изотопами водорода. Одной из важнейших особенностей таких работ, является контроль изотопного состава смесей. При этом к методике и аппаратуре контроля предъявляются требования принципиально нового уровня:

1). Работа в режиме реального времени (возможность сразу же определять изменение состава смеси в статичном объеме).

2). Детектируемость на уровне единиц или долей процентов для компонентов смеси.

3). Возможность регистрации всех изотопных молекул водорода (H_2, D_2, T_2, HD, HT, DT).

4). Возможность регистрации примесных газов (CO, O_2 и т. д.).

5). Возможность проведения контроля состава без отбора проб (при этом газ не расходуется, и не образуются радиоактивные газообразные отходы).

6). Проведение контроля при достаточно высоких давлениях.

7). Работа с динамическим газовым потоком (возможность определять состав газовой смеси протекающей по трубопроводу).

Существует ряд методов анализа газовых смесей, позволяющих различать газообразные изотопы водорода – хроматография, масс-спектрометрия, спектрометрия инфракрасного поглощения и спектрометрия комбинационного рассеяния света (КРС или раман спектрометрия).

Масс-спектрометрический и хроматографический методы обладают рядом существенных недостатков. Во-первых, эти методы требуют отбора проб газовой смеси, что приводит к потери части газа, а в случае проб с тритием – к появлению газообразных радиоактивных отходов. Во-вторых, эти методы не могут работать в режиме реального времени. В третьих, масс-спектрометрическим методом затруднительно различать пики H_2^+ и D^+, HD^+ и T^+ и других ионов, чьи массы очень близки по величине. Кроме этого, эти методы вносят аппаратурное влияние на равновесный молекулярный состав изотопных молекул, что не позволяет решать задачу измерения молекулярного состава изотопных молекул в исследуемых процессах. В тоже время методом инфракрасного поглощения не определяются гомоядерные молекулы изотопов водорода в газовой фазе. Сравнительные возможности того или иного метода представлена в табл. 1 [1].

Таблица 1

Сравнительные возможности различных методов газоанализа

Метод	Изотопы водорода	Изотопные примеси	Отсутствие аппаратурного влияния	Режим реального времени
ИК-спектроскопия	–	+	+	+
КР-спектроскопия	+	+	+	+
Масс спектрометрия	+	–	–	–
Хроматография	+	+	–	–

Примечание. + применим; – не применим или применение затруднено.

Исходя из представленных данных, можно заключить что, оптический метод газоанализа, основанный на комбинационном рассеянии света, в полной мере отвечает требованиям, стоящим перед современными методами контроля.

Целью данной работы было определение состава газовой смеси изотопов водорода (H_2, D_2, HD) с помощью метода КРС при давлениях до 10 бар.

Теоретическая часть

Характерной особенностью молекулярных спектров в отличие от атомных является то, что во всех молекулах, как двухатомных, так и многоатомных, движение является более сложным, чем в атомах. Наряду с движением электронов, существенную роль играют периодические изменения относительного расположения ядер – колебательное движение молекулы, и периодическое изменение ориентации молекулы как целого в пространстве – вращательное движение молекулы. Таким образом, в молекуле существует три вида

движений – электронное, колебательное и вращательное. Это приводит к тому, что спектры молекул значительно сложнее атомных и обычно имеют очень характерный вид.

В результате взаимодействия молекулы и фотона с энергией $E_f = h\nu_f$, происходит изменение колебательно вращательных состояний молекулы, т. е. молекула переходит на другие энергетические уровни. В ходе данного взаимодействия с фотоном, молекула сначала возбуждается до какого-то неустойчивого, так называемого виртуального состояния, она может отдать этот фотон, не обмениваясь с ним энергией, т. е. возвращаясь в исходное состояние – это релеевское рассеяние света (рис. 1).

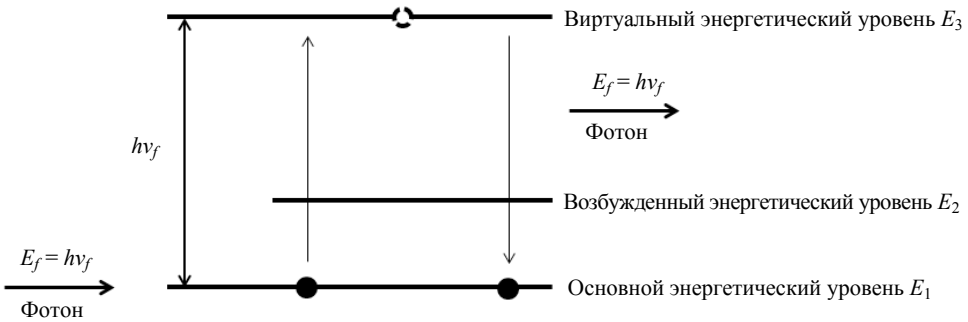


Рис. 1. Релеевское рассеяние света

В тоже время, возможно заимствование молекулой части энергии фотона, т. е. излучается фотон меньшей энергии, а молекула переходит на более высокий энергетический уровень – это стоксовое комбинационное рассеяние (рис. 2).

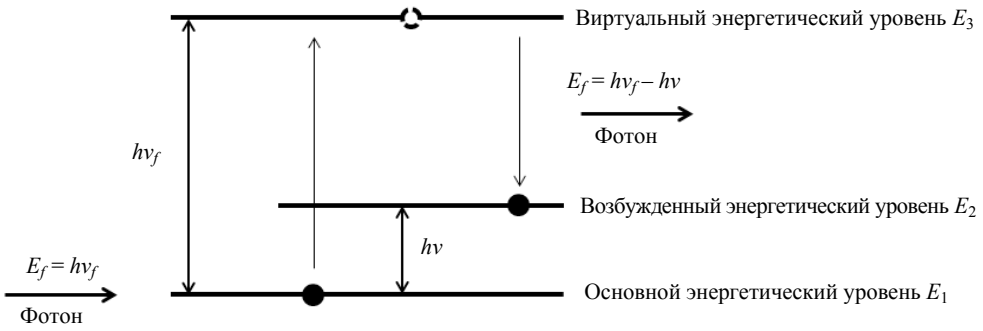


Рис. 2. Стоксовое комбинационное рассеяние света

Если молекула уже находилась в возбужденном состоянии, то при взаимодействии с фотоном она может отдать часть своей энергии, рассеивая фотон большей энергии, и переходя на более низкий энергетический уровень - это антистоксовое комбинационное рассеяние света (рис. 3).

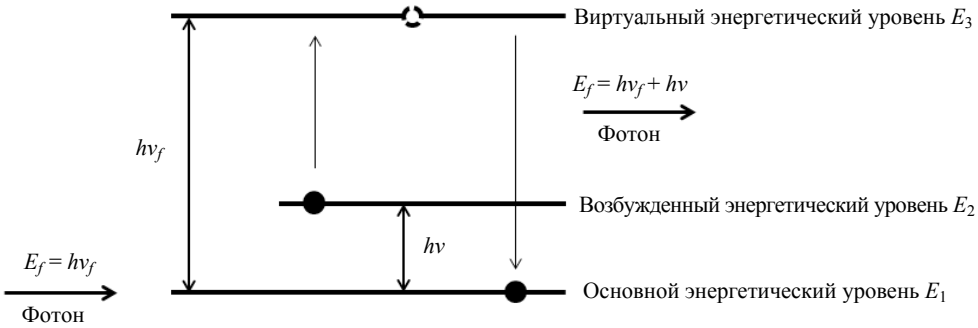


Рис. 3. Антистоксовое комбинационное рассеяние света

В связи с меньшей заселенностью более высоких энергетических уровней антистоксовых переходов в единицу времени происходит меньше чем стоксовых, так что интенсивность стоксовых линий намного больше и обычно регистрируют именно их. Они расположены со стороны больших длин волн или меньших частот от релеевской линии [2].

Теоретический расчет энергетических переходов стоксовой компоненты для изотопов водорода, при длине волны возбуждающего излучения 532 нм, приведен в табл. 2 [3].

Таблица 2

Длина волны комбинационного рассеяния молекул изотопов водорода (стоксовая компонента)

Длина волны рассеяния, $\lambda_{рас}$, нм	Волновое число энергетического перехода $1/\lambda$ (рамановский сдвиг), $\omega_{J' \to J''}$, см$^{-1}$	Вращательное квантовое число, J	Изотоп
537,12	179,10	0→2	D_2
539,69	267,90	0→2	HD
540,56	297,50	1→3	D_2
542,22	354,40	0→2	H_2
544,00	414,60	2→4	D_2
544,84	443,00	1→3	HD
547,43	529,80	3→5	D_2
549,15	587,10	1→3	H_2
550,02	615,90	2→4	HD
550,83	642,70	4→6	D_2
554,18	752,40	5→7	D_2
555,20	785,40	3→5	HD
556,10	814,50	2→4	H_2
562,99	1034,70	3→5	H_2

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовались диффузионно очищенный протий и дейтерий, при комнатной температуре и давлении до 10 бар, и неравновесная протий-дейтериевая газовая смесь при тех же условиях.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 4. Исследуемый газ находился в оптической кювете (1), оборудованной кварцевыми окошками (2). В качестве источника возбуждающего излучения использовался непрерывный твердотельный лазер (3) с длиной волны 532 нм и мощностью 200 мВт. Лазерный луч (4), проходя через кювету, возбуждал молекулы газа, в результате чего они переизлучали релеевский и рамановский спектр (5). Спектр собирался и распараллеливался собирающей линзой (6). Параллельный свет проходил через граничный фильтр (edge filter) (7) с областью пропускания > 532 нм, где из него удалялся отраженный свет лазера и релеевское излучение, а также антистоксовая компонента рамановского излучения. После чего свет фокусировался собирающей линзой (8) на щель спектрографа (9). Разложенное в спектр излучение проецировалось на ПЗС матрицу (10), оцифровывалось и цифровой сигнал передавался на компьютер (11).

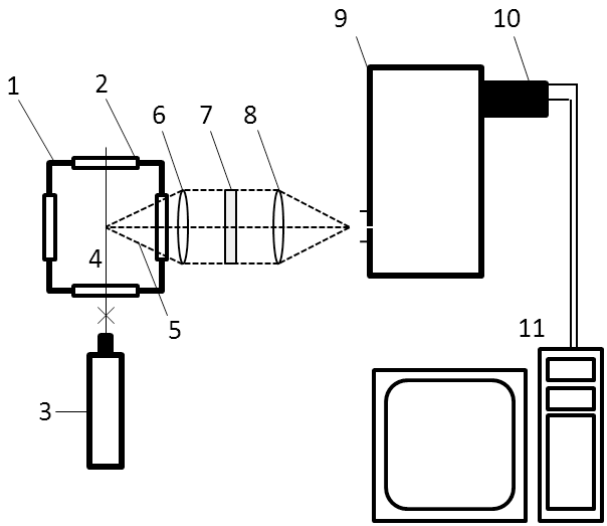


Рис. 4. Схема экспериментальной установки

Результаты

Спектр комбинационного рассеяния H_2

На рис. 5 представлен спектр КРС (без вычета фона) протия при давлении 5,54 бар и времени экспозиции 30 с. Положение полученных пиков очень хорошо согласуются с теоретическими данными, представленными в табл. 2.

Согласно теории комбинационного рассеяния света интенсивность излучения КРС прямо пропорционально концентрации молекул [4], т. е. давлению

газа (при давлениях рассматриваемого диапазона до 10 бар). Зависимость площади пика 587 см$^{-1}$ от давления при постоянной экспозиции приведена на рис. 6. Экспериментальные данные могут быть хорошо описаны уравнением

$$S_{\text{H}} = k_{\text{H}} P_{\text{H}}, \tag{1}$$

где коэффициент наклона $k_{\text{H}} = 0{,}53$.

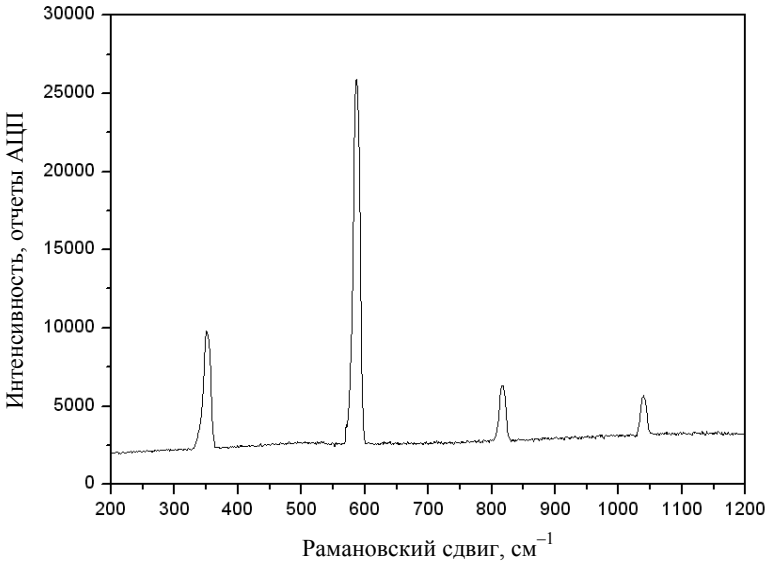


Рис. 5. Спектр КРС протия (5,54 бар)

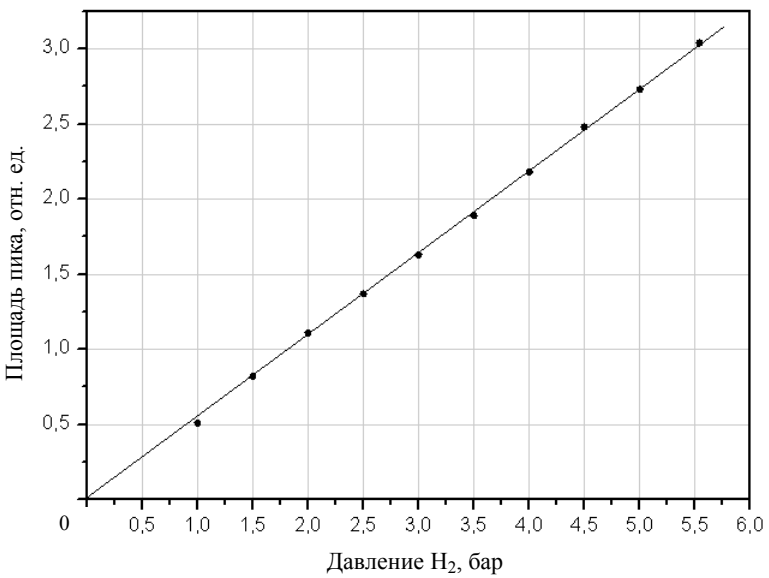


Рис. 6. Зависимость площади пика 587 см$^{-1}$ протия от давления

Спектр комбинационного рассеяния D_2

Спектр КРС дейтерия (без вычета фона), при давлении 5,54 бар и времени экспозиции 30 с представлен на рис. 7. Положение пиков соответствует теоретическим расчетам (см. табл. 2). Видно, что интенсивность пиков дейтерия ниже, чем интенсивность пиков протия при тех же условиях. Это связано с тем, что при той же концентрации молекул в дейтерии существует 7 энергетических состояний и 6 возможных энергетических переходов. В то время как в протии 5 энергетических состояний и 4 возможных энергетических перехода. Таким образом, в дейтерии количество молекул в одном энергетическом состоянии меньше чем в протии при тех же условиях, а интенсивность пика как раз пропорциональна количеству молекул с данным энергетическим состоянием. Видно, что минимальную интенсивность имеет пик 753 см$^{-1}$, соответствующий энергетическому переходу 5–7, следовательно, при данных условиях (p = 5,54 бар, t = 20 °C) количество молекул находящихся в возбужденных состояниях на пятом энергетическом уровне минимально.

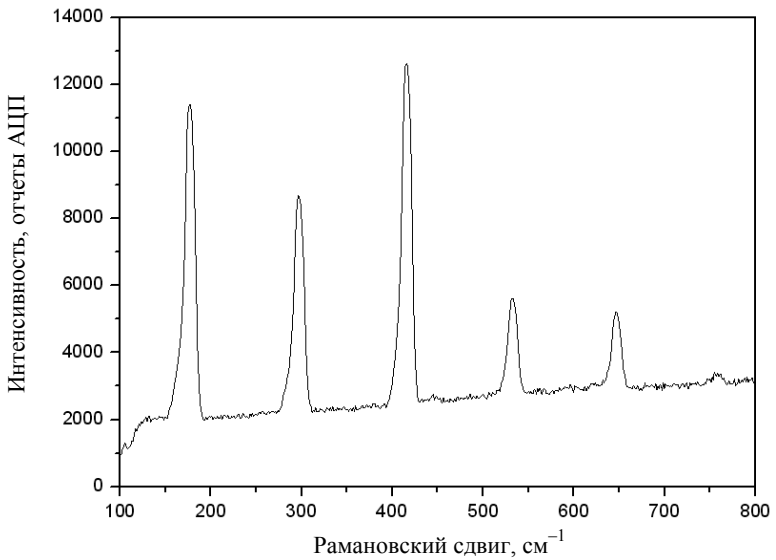


Рис. 7. Спектр КРС дейтерия (5,54 бар)

Зависимость площади пика 414 см$^{-1}$ от давления при постоянной экспозиции приведена на рис. 8. Полученные данные хорошо описываются прямой

$$S_D = k_D P_D, \tag{2}$$

где k_D = 0,26.

Разделив уравнение (2) на уравнение (1) получим

$$\frac{S_D}{S_H} = \frac{k_D P_D}{k_H P_H} = \frac{0,26 P_D}{0,53 P_H}, \tag{3}$$

откуда

$$\frac{P_{\mathrm{D}}}{P_{\mathrm{H}}} = \frac{0,53S_{\mathrm{D}}}{0,26S_{\mathrm{H}}} = 2,04\frac{S_{\mathrm{D}}}{S_{\mathrm{H}}}, \qquad (4)$$

где $K_{\mathrm{H}}^{\mathrm{D}} = 2,04$ назовем коэффициентом относительной интенсивности (КОИ) дейтерия по водороду.

Таким образом, вычислив отношение площадей пиков соответствующих протию и дейтерию можно определить отношение парциальных давлений этих компонентов в смеси.

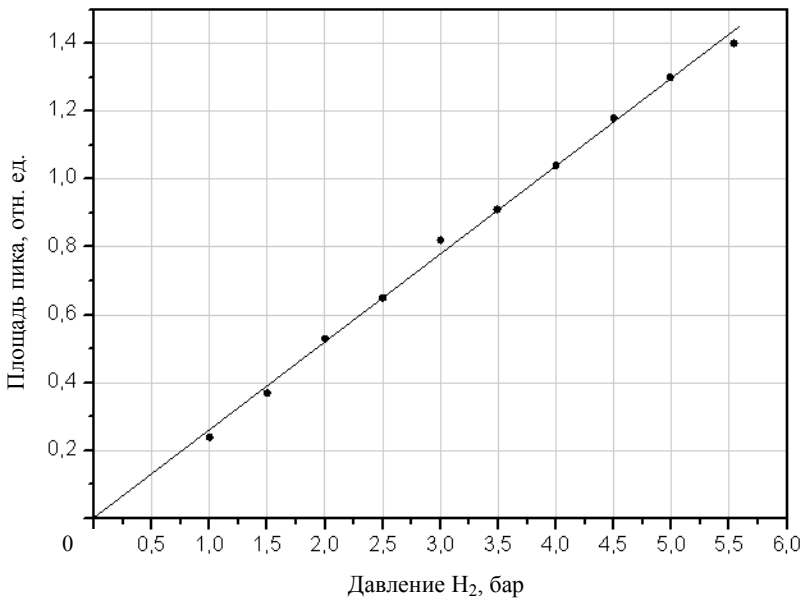


Рис. 8. Зависимость площади пика 414 см$^{-1}$ дейтерия от давления

Спектр комбинационного рассеяния смеси H_2, D_2, HD

Спектр смеси изотопов при давлении 5,41 бар представлен на рис. 9.

Известно что, невозможно исследовать чистый HD (всегда будут присутствовать H_2 и D_2), поэтому, для определения зависимости интенсивности пиков КРС от парциального давления HD, метод, описанный ранее, не подходит. Для определения КОИ для HD использовался косвенный метод нахождения его парциального давления. После снятия спектра смеси проводилась калибровка по протию, при тех же условиях эксперимента, в результате чего определялось парциальное давление протия в смеси. По формуле (4) определялось парциальное давление дейтерия. Зная общее давление смеси, определялось парциальное давление HD. Зная площадь пика 587 см$^{-1}$ протия и площадь пика 443 см$^{-1}$ HD можно записать

$$\frac{P_{\mathrm{HD}}}{P_{\mathrm{H}}} = K_{\mathrm{H}}^{\mathrm{HD}} \cdot \frac{S_{\mathrm{HD}}}{S_{\mathrm{H}}}, \tag{5}$$

В результате вычислений было получено значение $K_{\mathrm{H}}^{\mathrm{HD}} = 2{,}10$.

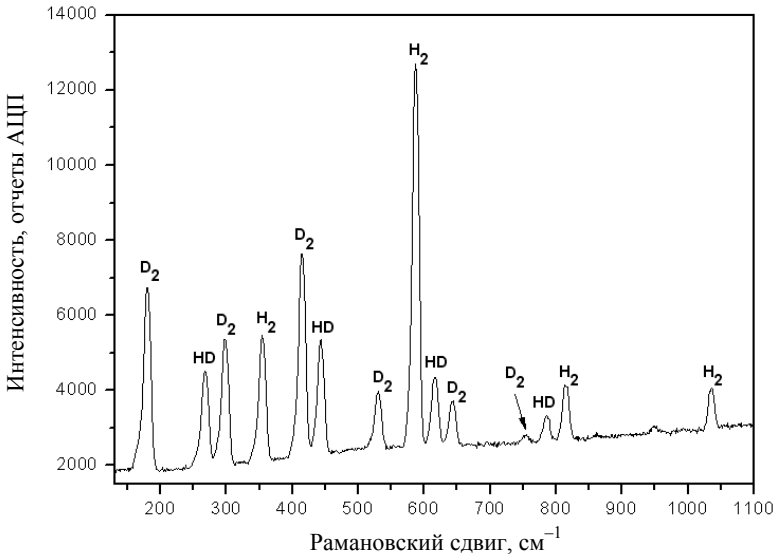


Рис. 9. Спектр КРС смеси изотопов (5,41 бар)

Анализ газовой смеси

Как было показано выше, для определения процентного содержания изотопов водорода в газовой смеси необходимо определить площади пиков: 587 см$^{-1}$ протия, 414 см$^{-1}$ дейтерия и 443 см$^{-1}$ HD. После этого можно посчитать отношение парциальных давлений по формулам:

$$\frac{P_{\mathrm{HD}}}{P_{\mathrm{H}}} = 2{,}04 \cdot \frac{S_{\mathrm{D}}^{414}}{S_{\mathrm{H}}^{587}}, \tag{6}$$

$$\frac{P_{\mathrm{HD}}}{P_{\mathrm{H}}} = 2{,}10 \cdot \frac{S_{\mathrm{D}}^{443}}{S_{\mathrm{H}}^{587}}, \tag{7}$$

Для проверки работоспособности метода был проведен анализ двух газовых смесей с использованием метода КРС и аттестованной хроматографической методики, имеющей относительную погрешность 1,7 %. Первая смесь была получена путем смешивания диффузионно очищенного протия и дейтерия с последующим нагревом смеси до 200 °С в течение 4 ч для ускоренного

образования HD. Вторая смесь приготавливалась аналогично первой, но без нагрева, в результате чего концентрация HD в ней была на уровне примесей. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Сравнительный анализ газовых смесей

Методика	Смесь	Давление смеси*, бар	H_2, %	D_2, %	HD, %
Хроматография	1	4,47	37,14 ± 0,63	43,31 ± 0,74	19,35 ± 0,33
КРС			34,96	41,97	23,07
Хроматография	2	9,07	60,10 ± 1,02	39,63 ± 0,67	0,27 ± 0,14**
КРС			60,24	39,76	0,00

Примечание. * – давление указано для метода КРС, для хроматографии производился отбор проб, давление в пробоотборнике составляло ~200 мбар; ** – при объемной доле < 1 % погрешность вычисляется отдельно.

Оценочный расчет погрешности методики КРС дает ~6 % от измеряемой величины, при парциальном давлении изотопа до 2 бар. Например, в смеси 1 парциальное давление протия составляло ~1,7 бар, дейтерия ~1,9 бар, HD ~0,85 бар. Видно, что погрешность определения состава растет с уменьшением концентрации данного изотопа. В смеси 2 парциальное давление протия ~5,4 бар, дейтерия ~3,6 бар, HD ~0,03 бар. Увеличение парциального давление приводит к уменьшению абсолютной погрешности до десятых долей процента, в тоже время, изотоп HD при низком парциальном давлении не определился вообще. Погрешность измерений и порог детектируемости определяется соотношением сигнал/шум, которое может быть увеличена за счет более точной настройки оборудования или увеличения времени экспозиции.

Заключение

Метод газоанализа, основанный на спектроскопии комбинационного рассеяния является перспективным методом, обладающим рядом неоспоримых преимуществ.

Выполненная работа показала, что абсолютная погрешность определения состава зависит от парциальных давлений компонентов смеси, и может составлять десятые доли процента. Улучшение точности измерений и предела обнаружения компонентов может быть выполнено путем увеличения давления смеси, или более тонкой настройкой оборудования, повышающей соотношение сигнал/шум.

В данной работе относительная погрешность измерения состава составила ~ 6% при парциальных давления компонентов < 2 бар, и ~ 2 % при парциальном давлении компонентов ~ 3 бар. Оценка минимального парциального давления, при котором можно определить концентрацию изотопа, составляет не более 0,5 бар при времени экспозиции 30 с. Для окончательного определения погрешностей измерений и предела обнаружения при различных диапазонах давлений требуются серии контрольных измерений, которые являются частью дальнейшей работы.

Список литературы

1. Kenji Okuno, Tatsuhiko Uda et al. J. Nucl. Sci. Technol. June 1991. Vol. 28, N 6. P. 509–516.

2. Long D. A. The Raman Effect. NY.: John Wiley & Sons Ltd, 2002. P. 610.

3. Engelmann U. Raman spectroscopic and mass spectrometric investigations of the hydrogen isotopes and isotopically labeled methane. Report for the U.S. Department of Energy. Institute for Radiochemistry Karlsruhe Nuclear Research Center. February, 1997. P. 105.

4. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Изд. 2-е. М.: Эдиториал УРСС, 2001. С. 896.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОСТОЙКОСТИ СТАЛИ ЭИ481-Ш (37Х12Н8Г8МФБ-Ш)

А. Н. Дмитриенко, И. Е. Бойцов, И. П. Максимкин, Н. Ю. Туманова, Ю. А. Хабаров. Е. В. Шевнин, А. А. Юхимчук

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

Представлены результаты исследования механических свойств и водородостойкости стали ЭИ481-Ш, ее сварных и паяных соединений.

В первой части работы приведены результаты испытаний стандартных цилиндрических образцов на растяжение в водороде и гелии при давлении 80 МПа в интервале температур от комнатной до + 600 °С, целью которых являлось решение следующих задач:

– оценить водородостойкость стали в интервале температур от комнатной до + 600 °С;

– исследовать механические свойства и водородостойкость сварного соединения стали ЭИ481-Ш (сталь ЭИ481-Ш + сталь ЭИ481-Ш), выполненного электроннолучевой сваркой (ЭЛС), для оценки возможности ее применения для сварных конструкций, работающих в контакте с водородом;

– исследовать механические свойства и водородостойкость сварного соединения стали ЭИ481-Ш со сталью 12Х18Н10Т, выполненного ЭЛС, для оценки возможности применения сварки штуцеров из стали ЭИ481-Ш с трубками из стали 12Х18Н10Т при изготовлении трубопроводов систем высокого давления (СВД).

Вторая часть работы заключалась в исследованиях прочности и водородостойкости стали ЭИ481-Ш и ее паяных соединений с трубкой из стали 12Х18Н10Т на макетах трубопроводов СВД с несквозной пайкой штуцеров, изготовленных из стали ЭИ481-Ш.

Введение

При контакте конструкционных материалов (КМ) с водородом и водородосодержащими средами их свойства могут ухудшаться – явление, известное как «водородное охрупчивание» металлов и сплавов. Деградация эксплуатационных свойств КМ в результате «водородного охрупчивания» может привести к непредсказуемому разрушению конструкций. Поэтому проблема исследования воздействия водорода на механические свойства КМ является актуальной при выборе и назначении материалов конструкций СВД, контактирующих с водородом.

Исследование стали ЭИ481-Ш в качестве перспективного конструкционного материала элементов СВД, контактирующих с изотопами водорода, началось не так давно и главным образом связано с тем, что в основном часто используемые на практике стали при высоком давлении (выше 200 МПа) водорода не обладают достаточной водородной прочностью.

Проведенную работу по исследованию водородной прочности стали ЭИ481-Ш можно условно разделить на две части:

1) Первая часть работы включала исследования механических свойств и водородостойкости стали ЭИ481-Ш и ее сварных соединений по результатам сравнительных испытаний стандартных цилиндрических образцов на растяжение в водороде и гелии при давлении 80 МПа в интервале температур от комнатной до + 600 °С. В этой части работы предусматривалось решение следующих задач:

– оценить водородостойкость стали в интервале температур от комнатной до + 600 °С;

– исследовать механические свойства и водородостойкость сварного соединения стали ЭИ481-Ш (сталь ЭИ481-Ш + сталь ЭИ481-Ш), выполненного электроннолучевой сваркой (ЭЛС), для оценки возможности ее применения в качестве КМ сварных конструкций, работающих в контакте с водородом;

– исследовать механические свойства и водородостойкость сварного соединения стали ЭИ481-Ш со сталью 12Х18Н10Т, выполненного ЭЛС, для оценки возможности применения сварки штуцеров из стали ЭИ481-Ш с трубками из стали 12Х18Н10Т при изготовлении трубопроводов.

2) Вторая часть работы заключалась в определении несущей способности макетов трубопроводов (паяное соединение штуцера из стали ЭИ481-Ш с трубкой из стали 12Х18Н10Т) при нагружении давлением водорода.

Объект и методика исследований

Исследованиям подвергалась сталь ЭИ481-Ш, которая относится к жаропрочным аустенитным сталям с карбидным упрочнением (химический состав стали ЭИ481-Ш см. табл. 1). Исследования проводились на стандартных (тип IV, № 9 ГОСТ1497-84) цилиндрических образцах с диаметром рабочей части 3 мм и на макетах трубопроводов со штуцерами из стали ЭИ481-Ш.

Таблица 1

Химический состав стали ЭИ481-Ш (в %)

C	Mn	Cr	Ni	Si	Cu	Mo	V	Nb	Fe	S	P	Ti
0,37	8,35	12,05	7,55	0,7	0,12	1,2	1,4	0,44	Основа	0,004	0,015	0,02

Прочность и водородостойкость трубопроводов СВД с паяными соединениями штуцеров из стали ЭИ481-Ш и трубок из стали 12Х18Н10Т оценивались по результатам испытаний на несущую способность давлением водорода макетов, конструкция которых представлена на рис. 1.

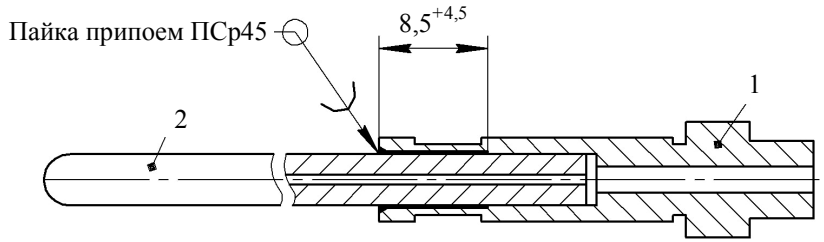


Рис. 1. Макет трубопровода: 1 – штуцер из стали ЭИ481-Ш; 2 – трубка из стали 12Х18Н10Т

Стандартные образцы испытывались на растяжение в водороде и гелии при давлении 80 МПа в интервале температур от комнатной до + 600 °. Устройство и технические характеристики установки для испытаний в газовых средах высокого давления, методика испытаний и погрешности измерений описаны в работе [1]. Скорость перемещения подвижной тяги при растяжении составляла 1,98 мм/мин, что соответствовало скорости деформации образца $2 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$.

Растяжение цельных образцов в водороде и гелии проводилось при температурах 20, 200, 300, 400, 500 и 600 °С. Растяжение цельных образцов после их часовой выдержки в среде водорода, а также сварных образцов в водороде и гелии осуществлялись при 20, 300 и 600 °С. Для каждого вида испытаний при каждой температуре испытанию подвергалось по два образца.

По результатам испытаний в соответствии с ГОСТ 1497-84 определялись следующие характеристики механических свойств: σ_B – временное сопротивление; $\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести; δ_5 – относительное удлинение после разрыва; ψ – относительное сужение после разрыва.

Испытания макетов трубопроводов со штуцером из стали ЭИ481-Ш на несущую способность давлением водорода проводились на установке высокого давления в условиях, соответствующих режимам эксплуатации конкретных СВД (см. ниже п. 1.4, табл. 2).

Результаты исследований

Результаты испытаний цельных образцов из стали ЭИ481-Ш на растяжение

Результаты испытаний цельных образцов из стали ЭИ481-Ш на растяжение в водороде и гелии при давлении 80 МПа в интервале температур от комнатной до 600 °С приведены на рис. 2, 3.

Из рис. 2 видно, что прочностные характеристики стали монотонно снижаются с повышением температуры и имеют минимальные значения при температуре 600 °С. По сравнению с комнатной температурой, при 600 °С σ_B уменьшилось на 43 %, а $\sigma_{0,2}$ – на 32 %. Воздействие водорода не оказало заметного влияния на прочностные характеристики стали во всем интервале температур, как при кратковременных испытаниях, так и после выдержки образцов

в среде водорода в течение часа. Максимальное снижение величины временного сопротивления (на 3 %), вызванное водородом, наблюдается при комнатной температуре и не превышает погрешности измерений [1].

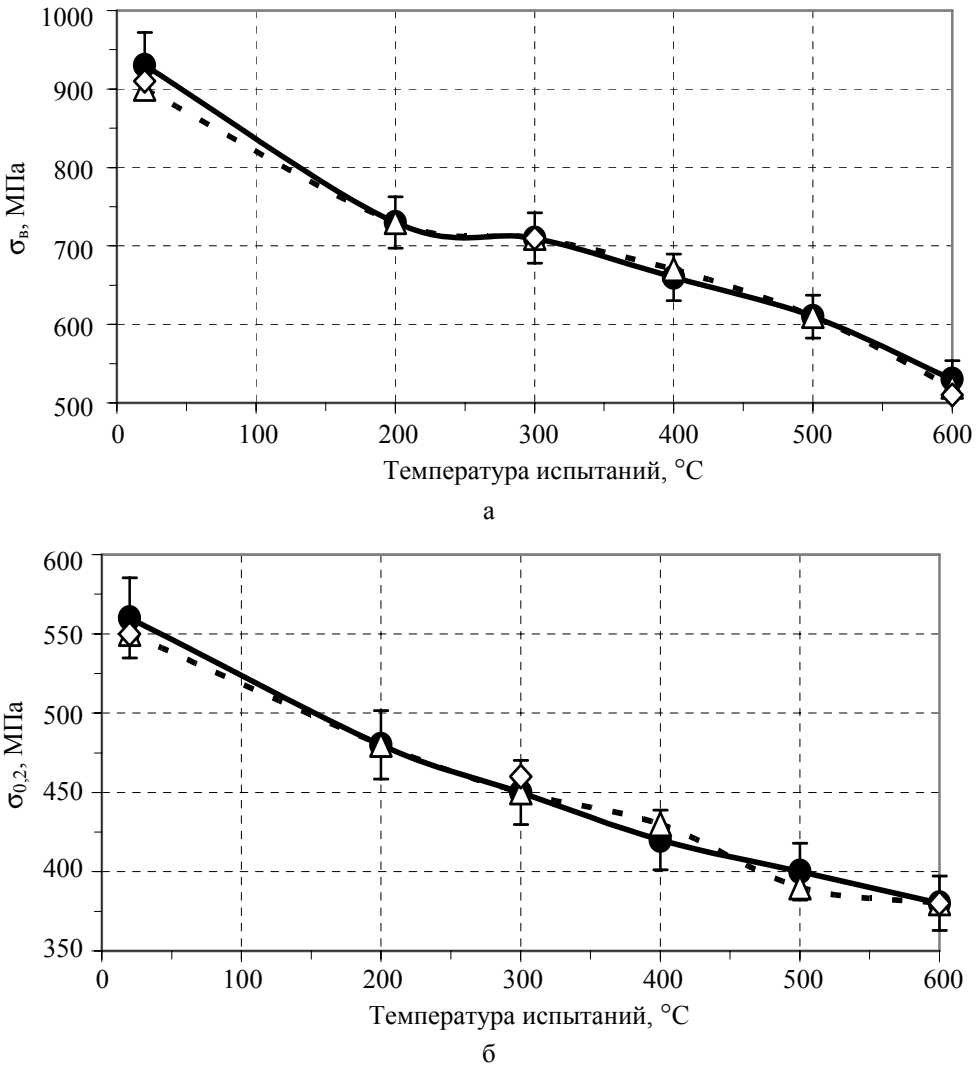
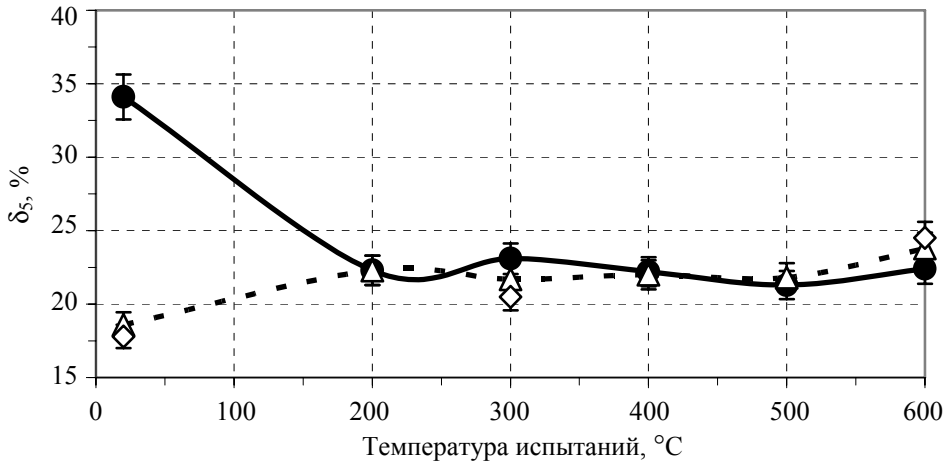


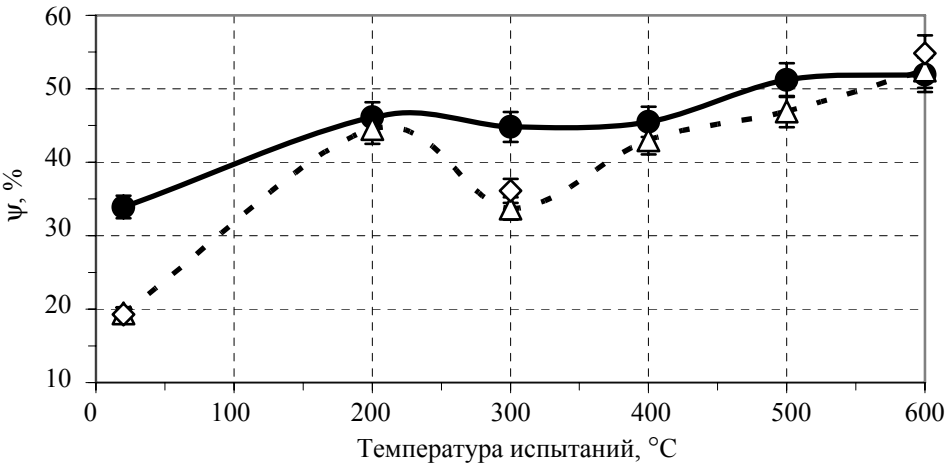
Рис. 2. Прочностные характеристики стали ЭИ481-Ш в водороде и гелии: а) временное сопротивление разрушению; б) условный предел текучести: ●— – испытания в среде гелия при давлении 80 МПа; ··Δ·· – кратковременные (время выдержки образцов в водороде до начала их растяжения 5^{+1} мин) испытания в водороде при давлении 80 МПа; ◇ – часовые (время выдержки образцов в водороде до начала их растяжения 1 ч) испытания в водороде при давлении 80 МПа

Также воздействие водорода на сталь ЭИ481-Ш практически не повлияло и на характеристики пластичности (рис. 3) при температурах 200, 400, 500 и 600 °С. Лишь при температурах 20 и 300 °С наблюдается вызванное водоро-

дом снижение пластичности стали. В наибольшей степени водородное охрупчивание стали проявилось при комнатной температуре – относительное удлинение уменьшилось на 46 %, а относительное сужение на 43 %. При этом по величине характеристики пластичности в водороде при комнатной температуре остаются на достаточно высоком уровне – δ_5 и $\psi \approx 19$ %. Также следует отметить, что увеличение времени воздействия водорода на образцы с пяти минут до одного часа не повлияло на степень водородного охрупчивания стали.



а

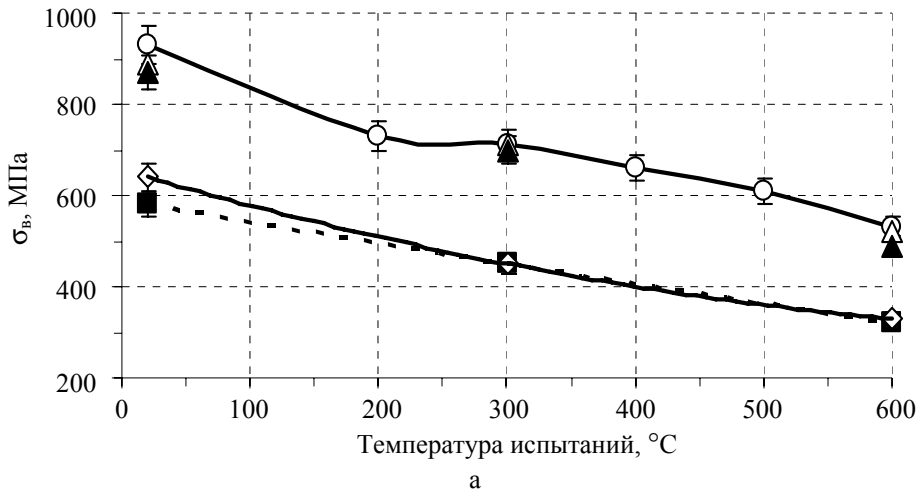


б

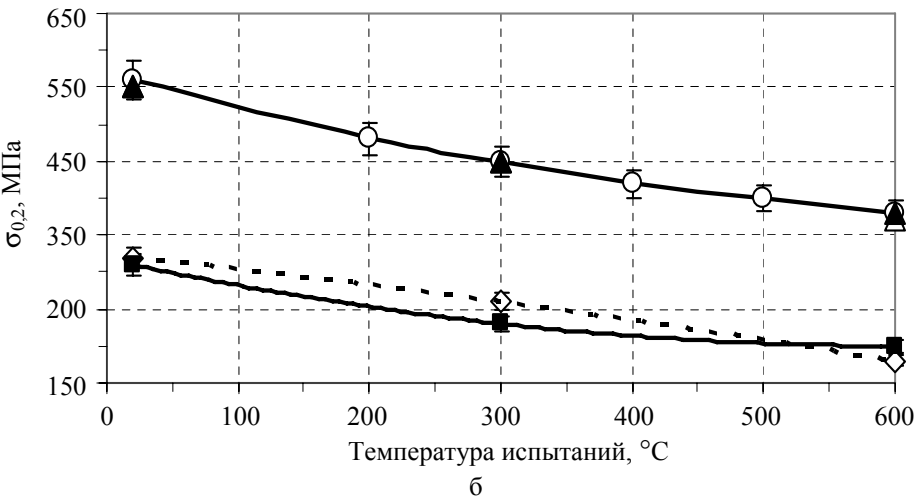
Рис. 3. Характеристики пластичности стали ЭИ481-Ш в водороде и гелии: а) относительное удлинение; б) относительное сужение после разрыва: ●— – испытания в среде гелия при давлении 80 МПа; ··▲·· – кратковременные (время выдержки образцов в водороде до начала их растяжения 5^{+1} мин) испытания в водороде при давлении 80 МПа; ◇ – часовые (время выдержки образцов в водороде до начала их растяжения 1 ч) испытания в водороде при давлении 80 МПа

Результаты испытаний на растяжение сварных образцов из стали ЭИ481-Ш

Результаты испытаний на растяжение сварных образцов из стали ЭИ481-Ш (сталь ЭИ481-Ш + сталь ЭИ481-Ш) в водороде и гелии при давлении 80 МПа и температурах 20, 300 и 600 °С приведены на рис. 4. Для сравнения на рис. 4 приведены характеристики механических свойств цельных образцов из стали ЭИ481-Ш, полученные в гелии (см. п. 3.1).



а

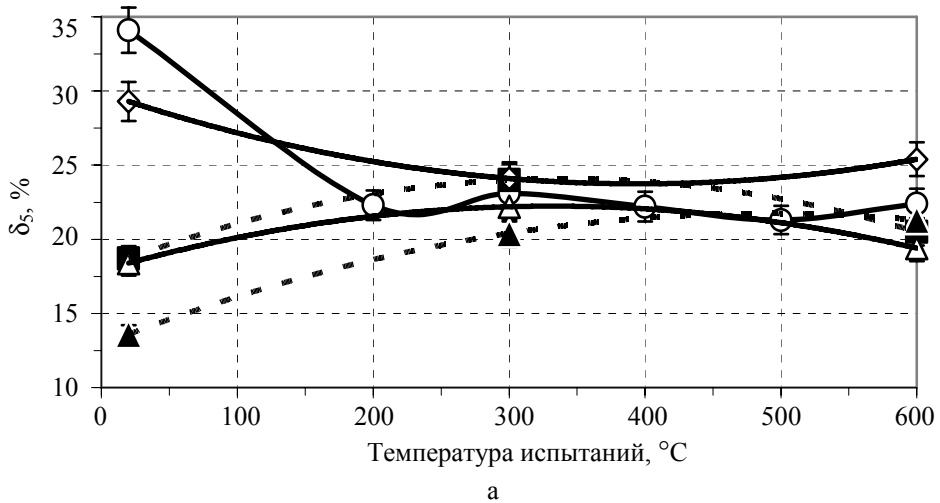


б

Рис. 4. Прочностные характеристики сварных образцов в водороде и гелии: а) временное сопротивление разрыву; б) условный предел текучести: ○ – цельные образцы из стали ЭИ481-Ш, испытания в гелии при 80 МПа; Δ – сварные образцы (сталь ЭИ481-Ш + + сталь ЭИ481-Ш), в гелии при 80 МПа; ▲ – сварные образцы (сталь ЭИ481-Ш + + сталь ЭИ481-Ш), в водороде при 80 МПа; ◇ – сварные образцы (сталь ЭИ481-Ш + + сталь 12Х18Н10Т), в гелии при 80 МПа; ■ – сварные образцы (сталь ЭИ481-Ш + + сталь 12Х18Н10Т), в водороде при 80 МПа

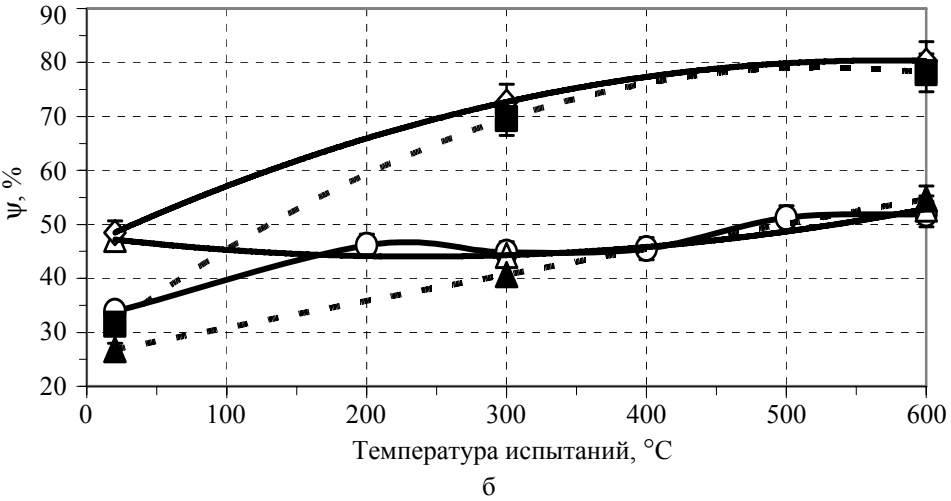
При растяжении сварных образцов этого типа их разрушение происходило по сварному шву. Тем не менее, как видно из рис. 4, прочностные характеристики сварных образцов в пределах погрешности их определения совпадают с аналогичными характеристиками цельных образцов. Воздействие водорода также не оказало заметного влияния на σ_B и $\sigma_{0,2}$ сварных образцов. Максимальное снижение временного сопротивления, вызванное водородом, наблюдается при комнатной температуре и составляет ≈ 2 % (если сравнивать результаты испытаний сварных образцов в водороде и гелии).

Характеристики пластичности сварных образцов также практически совпадают с аналогичными характеристиками цельных образцов при температурах 300 и 600 °С (рис. 5). Расхождение наблюдается лишь при комнатной температуре – у сварных образцов δ_5 меньше почти в два раза (на 46 %), а ψ больше на 39 %, чем у цельных образцов. Как и при испытаниях цельных образцов, охрупчивающее воздействие водорода у сварных образцов не наблюдается при температуре 600 °С, в незначительной степени проявляется при 300 °С (вызванное водородом снижение δ_5 и ψ составляет 8 %) и максимально при комнатной температуре (при испытаниях в водороде δ_5 на 26 %, а ψ на 43 % меньше, чем при испытаниях в гелии). Однако даже при комнатной температуре характеристики пластичности сварных образцов в водороде остаются на достаточно высоком уровне – $\delta_5 \approx 14$ и $\psi \approx 27$ %.



а

Рис. 5. Характеристики пластичности сварных образцов в водороде и гелии: а) относительное удлинение; б) относительное сужение после разрыва: ○ – цельные образцы из стали ЭИ481-Ш, испытания в гелии при 80 МПа; Δ – сварные образцы (сталь ЭИ481-Ш + сталь ЭИ481-Ш), в гелии при 80 МПа; ▲ – сварные образцы (сталь ЭИ481-Ш + сталь ЭИ481-Ш), в водороде при 80 МПа; ◇ – сварные образцы (сталь ЭИ481-Ш + сталь 12Х18Н10Т), в гелии при 80 МПа; ■ – сварные образцы (сталь ЭИ481-Ш + сталь 12Х18Н10Т), в водороде при 80 МПа. Окончание рисунка на с. 550



б

Рис. 5. Окончание

Результаты испытаний на растяжение сварных образцов из сталей ЭИ481-Ш +12Х18Н10Т

Результаты испытаний на растяжение сварных образцов (сталь ЭИ481-Ш + + сталь 12Х18Н10Т) приведены на рис. 4 и 5.

Прежде всего, следует отметить характер разрушения сварных образцов этого типа. Их разрушение при всех испытательных температурах, как в водороде, так и в гелии, происходило не по сварному шву, а по основному металлу стали 12Х18Н10Т. То есть, прочность сварного соединения стали ЭИ481-Ш со сталью 12Х18Н10Т оказалась выше временного сопротивления разрушению стали 12Х18Н10Т.

Фактически испытания этого типа образцов свелись к определению механических свойств и оценке водородостойкости стали 12Х18Н10Т, что не являлось целью данных исследований. Кроме того, стойкость стали 12Х18Н10Т к воздействию водорода всесторонне исследовалась различными авторами (например, [2]). Поэтому не имеет смысла подробно анализировать полученные результаты и, исходя из цели данных исследований, можно сделать следующий вывод: прочностные характеристики и водородостойкость сварного соединения стали ЭИ481-Ш со сталью 12Х18Н10Т не ниже, чем у стали 12Х18Н10Т.

Результаты испытаний макетов трубопроводов

Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Как следует из полученных результатов, штуцеры из стали ЭИ481-Ш при принятых условиях испытаний имеют несущую способность выше 490 МПа и практически не чувствительны к воздействию водорода.

Таблица 2

Результаты испытаний макетов

№ п/п	Режим испытаний	Кол. макетов	$P_{пр}$, МПа*	Характер разрушения
1.	1. Пятикратное нагружение давлением водорода 200 МПа с выдержкой при каждом нагружении в течение 20^{+10} с. 2. Нагружение до разрушения.	15	492–521	Без разрушения – 12 штук
				Разрушение штуцера – 3 штуки**
2.	1. Нагружение давлением водорода 200 МПа с выдержкой в течение 10 ч. 2. Нагружение до разрушения.	21	493–530	Без разрушения – 12 штук
				Разрушение штуцера – 9 штук

Примечание. * – диапазон зафиксированных предельных давлений; ** – характер разрушения штуцера см. рис. 6.

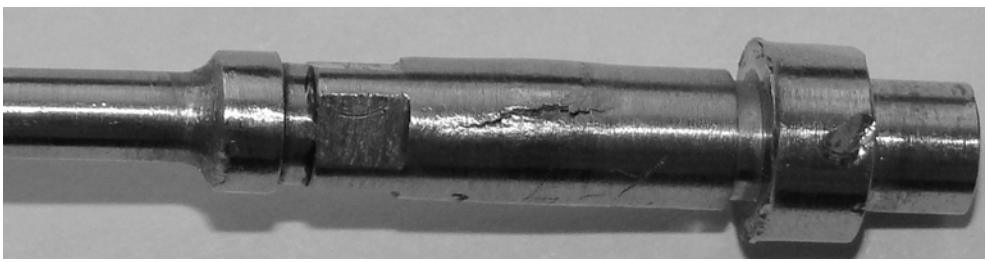


Рис. 6. Характер разрушения штуцера из стали ЭИ481-Ш

Вывод

Проведены сравнительные испытания на растяжение в водороде и гелии при давлении 80 МПа в интервале температур от комнатной до + 600 °С стандартных образцов из стали ЭИ481-Ш и ее сварных соединений, которые показали следующее.

– Воздействие водорода на сталь ЭИ481-Ш не оказало влияния на ее прочностные характеристики во всем интервале температур и на пластичность при температурах 200, 400, 500 и 600 °С. Водородное охрупчивание стали в незначительной степени наблюдается при температуре 300 °С, а в наибольшей степени (характеристики пластичности снижаются на 43–46 %) проявилось при комнатной температуре, однако, по величине они находятся на высоком уровне (δ_5 и $\psi \approx 19$ %).

– Сталь ЭИ481-Ш обладает хорошей свариваемостью ЭЛС. Механические свойства и водородостойкость ее сварного соединения (сталь ЭИ481-Ш + + сталь ЭИ481-Ш) не ниже, чем у основного металла.

– Сталь ЭИ481-Ш хорошо сваривается со сталью 12Х18Н10Т при помощи ЭЛС. Механические свойства и водородостойкость такого сварного соединения оказались выше, чем у стали 12Х18Н10Т.

Список литературы

1. 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.

2. Ткачев В. И., Холодный В. И., Левина И. Н. Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода. Львов, 1999. С. 29–39.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА В ОБРАЗЦАХ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ1-0 ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ НАСЫЩЕНИИ И ПРИ НАСЫЩЕНИИ ИЗ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ ПО МЕТОДУ СИВЕРТСА

В. Н. Кудияров, А. А. Тырышкина, Н. С. Пушилина, А. М. Лидер

Томский политехнический университет, г. Томск
victor31479@mail.ru

В статье описаны методы насыщения водородом (электролитическое насыщение и насыщение из газовой атмосферы) и приведены результаты по исследованию распределения водорода по поверхности пластин титанового сплава ВТ1-0.

Титан и его сплавы широко используются как конструкционные материалы благодаря наличию таких свойств как коррозионная стойкость и высокая прочность.

Водород, накапливаясь в твердых телах, может изменять упругие, прочностные и другие эксплуатационные и физико-химические свойства металлов и сплавов. Локализуясь, и образуя гидридные фазы в местах с повышенной дефектностью, водород вызывает охрупчивание материала [1].

Особо остро стоит проблема водородного охрупчивания для ответственных конструкций и изделий, работающих в агрессивных средах. Такими, к примеру, являются лопатки самолетных двигателей. Так, при прокатке титановых листов на заводах, изготавливающих элементы самолетных двигателей, водород проникает в них и снижает качество готовых изделий. Подготовка образцов является важным этапом при исследовании влияния водорода на свойства металлов и при разработке методов по защите конструкционных материалов от вредного воздействия водорода. При подготовке образцов важно знать, как водород распределяется в образцах, так как это влияет на точность экспериментов.

Целью исследования было изучение распределения водорода в титановом сплаве ВТ1-0 при электролитическом насыщении и при насыщении из газовой атмосферы при высоких давлениях и температурах.

Методика экспериментов

Для изучения распределения водорода по поверхности образцов использовались прямоугольные пластины титанового сплава ВТ1-0 (табл. 1) размером 24 × 80 × 1 мм. Пластины были предварительно подготовлены, отшлифованы шлифовальной шкуркой и отполированы алмазной пастой.

Таблица 1

Химический состав титана ВТ1-0 в % (по массе)

Fe	C	Si	N	Ti	O	H	Примесей
до 0,18	до 0,07	до 0,1	до 0,04	98,61–99,7	до 0,18	до 0,12	Прочих 0,3

Насыщение первой пластины осуществлялось электролитическим методом в течение 72 ч при плотности тока J = 0,05 А/см^2, при электролизе использовался водный раствор кислоты H_2SO_4 – 1 М. Пластина была помещена по центру химического стакана вертикально и являлась катодом, анод был закреплен по окружности в верхней части стакана.

В процессе электролиза водород поступает в металл в атомарном виде, затем частично моляризуется в порах, на дефектах структур, превращаясь из свободного подвижного водорода в связанный молекулярный. Водород вступает также в химические реакции с титаном, неметаллическими включениями и примесями, образуя гидриды и химические соединения. Часть водорода в пределах растворимости остается в свободном состоянии [1]. Результатом насыщения является формирование гидридного слоя на поверхности пластины [2–3].

Насыщение второй пластины осуществлялось в автоматизированном комплексе «Gas Reaction Controller», фирмы «Advanced Materials Corporation» принцип действия которого основан на методе Сивертса, при котором насыщение водородом идет из газовой среды [4]. Комплекс состоит из компьютера с программным обеспечением, контроллера для управления экспериментом, горизонтальной печи для нагрева образцов и камер для образцов. Для предотвращения повреждений соединительных проводов вследствие нагрева между печью и контроллером установлена система охлаждения.

Схема автоматизированного комплекса «Gas Reaction Controller» представлена на рис. 1.

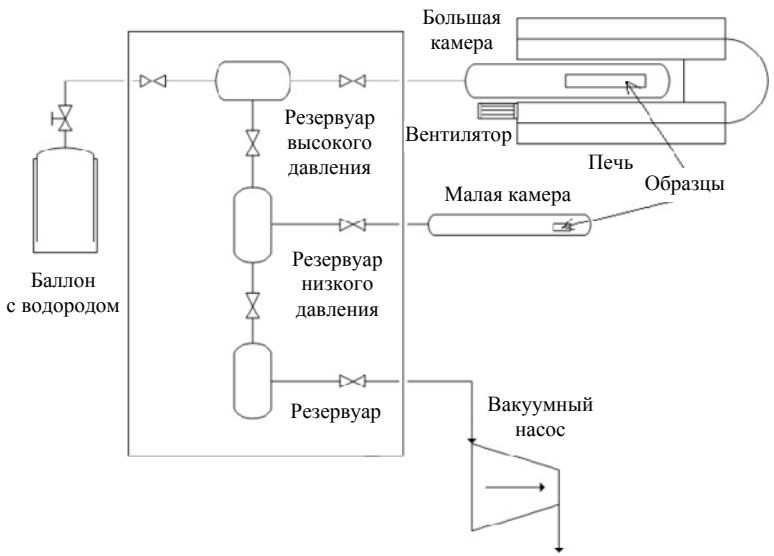


Рис. 1. Схема установки «Gas Reaction Controller»

Принцип работы установки состоит в следующем: в резервуар напускается газ и по его давлению и температуре определяют его молярный объем N_0. Затем открывают клапаны между резервуаром и реакционной камерой и подают необходимое количество газа из резервуара в реакционную камеру. После поглощения газа твердым телом реакция завершается и автоматически вычисляется общий молярный объем газа N_g в камере с образцом и в резервуаре. Молярный объем газа поглощенного твердым телом N_s находится по формуле:

$$N_s = N_0 - N_g.$$

В процессе эксперимента пластины помещались в реакционную камеру, которая вакуумировалась до давления 10^{-6} атм. Затем проводился нагрев образца до температуры 650 °С. После откачки газов, которые десорбируются из образца во время нагрева, в реакционную камеру быстро напускался водород до заданного давления. Начальное давление водорода составляло 0,7 атм., время выдержки образца в среде водорода – 30 мин. Зависимости давления в реакционной камере от времени и температуры автоматически записывались на компьютер.

Измерение концентрации водорода было выполнено через час после прекращения наводораживания на газоанализаторе водорода RHEN602 фирмы LECO. Анализатор RHEN602 применяется для измерения водорода в металлах и неорганических материалах и работает по принципу плавления образца в инертной атмосфере. Предварительно взвешенный образец помещается в шлюз и после дегазации графитового тигля сбрасывается в него. Образец плавится в графитовом тигле в потоке инертного газа. Водород, присутствующий в образце, выделяется в виде молекулярного водорода и его количество измеряется в ячейке теплопроводности [5].

После насыщения водородом из разных частей пластин гильотиной были вырезаны прямоугольные образцы размером 2×3 мм (рис. 2). Результаты измерения концентрации водорода представлены в табл. 2 и 3.

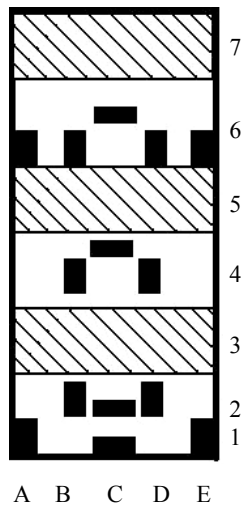


Рис. 2. Исследуемые области пластин

Таблица 2

Содержание водорода в пластине после электролитического насыщения (10^{-4} массового процента)

A1	C1	E1	B2	C2	D2	B4
137	127	172	107	113	133	87,5
C4	D4	A6	B6	C6	D6	E6
94,9	94,2	84,1	70,9	60,5	76,4	134

Таблица 3

Содержание водорода в пластине после насыщения из газовой среды (10^{-4} массового процента)

A1	C1	E1	B2	C2	D2	B4
918	859	926	853	810	823	776
C4	D4	A6	B6	C6	D6	E6
742	771	699	671	609	667	707

Профили распределения водорода по глубине образцов получены на спектрометре плазмы тлеющего заряда GD-Profiler 2 фирмы Horiba [6].

Глубина кратеров измерялась на профилометре Hommel-Etamic фирмы Jenoptik Germany.

Обсуждение результатов

На рис. 3 показана диаграмма распределения концентрации водорода по поверхности пластины после электролитического насыщения. С увеличением глубины погружения в электролит концентрация водорода в пластине растет. Это обусловлено тем, что нижние углы пластины не были изолированы и, следовательно, площадь взаимодействия электролита и пластины была большей в нижней части, чем в верхней части. Верхние углы пластины не внесли вклад в насыщение, так как уровень электролита был ниже их расположения.

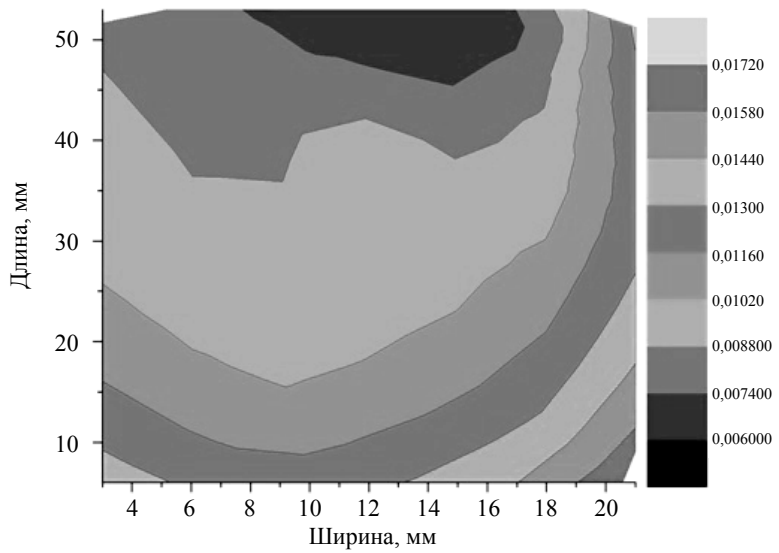


Рис. 3. Распределение водорода по поверхности пластины после электролитического насыщения

Распределение водорода по ширине пластины произошло неравномерно, по краям водорода больше чем по центру, это связано с проникновением водорода через боковые грани пластины.

Большее количество водорода сконцентрировано в правой части пластины, так как при электролизе происходило неравномерное распределение плотности тока по всему объему электролитического стакана, связанное с геометрической формой анода.

Таким образом, при электролитическом насыщении по поверхности прямоугольной пластины водород распределяется неравномерно, концентрация водорода зависит от геометрических характеристик образца (наличия граней и углов), расположения пластины при электролизе, а так же от геометрических размеров и расположения анода.

На рис. 4 показана диаграмма распределения концентрации водорода по поверхности пластины после насыщения из газовой среды. При насыщении пластины из газовой среды концентрация водорода на порядок больше, чем концентрация водорода, в образцах достигаемая при электролитическом насыщении.

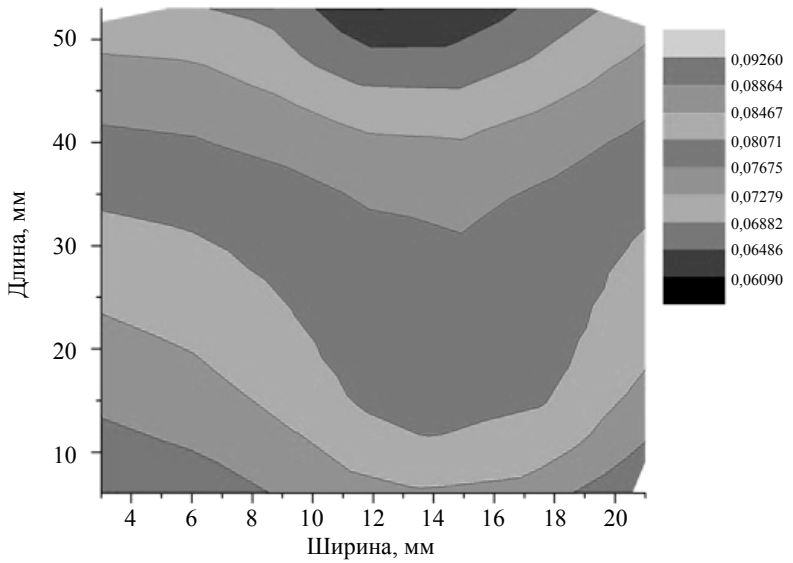


Рис. 4. Распределение водорода по поверхности пластины после насыщения из газовой среды

Распределение водорода по длине пластины произошло неравномерно, наибольшая концентрация водорода внизу пластины, наименьшая – вверху. Это связанно с расположением реакционной камеры при эксперименте.

Так же как и при электролитическом насыщении, распределение водорода по ширине пластины произошло неравномерно: края пластины насытились больше, чем середина.

Таким образом, при насыщении из газовой среды по поверхности прямоугольной пластины водород распределяется неравномерно, концентрация, так же как и при электролитическом насыщении, зависит от геометрических характеристик (наличия граней и углов) и от расположения пластины в камере при насыщении. Наибольшая концентрация водорода достигается в той части пластины, которая расположена в камере дальше от системы охлаждения. Так же имеет место влияние большее насыщение граней по сравнению с центром пластины.

На рис. 5 представлены профили концентрации водорода при электролитическом насыщении и при насыщении из газовой среды методом Сивертса.

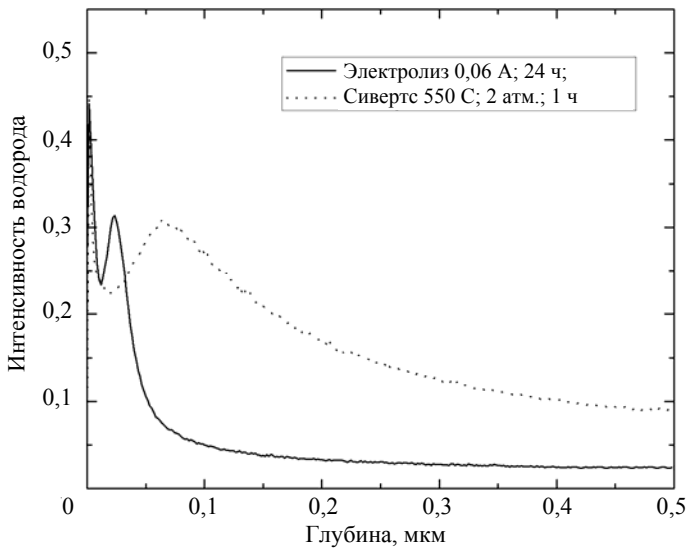


Рис. 5. Профили распределения водорода в образцах насыщенных электролитически и из газовой среды

При электролитическом насыщении водородом, водород, проникая, скапливается на поверхности металла. Из-за низкого коэффициента диффузии водорода при комнатной температуре он не проникает вглубь образца. Как следствие, водород образует гидридные фазы с титаном в приповерхностном слое [7]. Этот гидридный слой препятствует дальнейшему проникновению атомов водорода в металл. Этим объясняется низкая концентрация водорода в электролитически насыщенных образцах. На графике распределения водорода по глубине образца гидридный слой проявляется как пик интенсивности. Далее идет равномерный спад концентрации водорода вглубь образца.

При насыщении образцов из газовой среды методом Сивертса при повышенных температурах водород проникает в металл в атомарном виде и диффундирует вглубь него на глубины, превышающие глубины проникновения водорода при электролитическом насыщении. Как следствие, абсолютное содержание водорода в этих образцах больше чем, в электролитически насыщенных

образцах. Пик интенсивности водорода при насыщении из газовой среды, принадлежащий гидридному слою, выражен не так отчетливо как при электролитическом насыщении. Это связано с тем, что температура, при которой происходило насыщение водородом (550 °С) способствует быстрой диффузии водорода вглубь образцов без образования гидридных фаз в приповерхностном слое. При охлаждении образцов после наводораживания образуется гидридный слой ($\alpha + \gamma$-фаза) [8], но выраженный слабее, чем при электролитическом насыщении.

Заключение

В результате выполненной работе по изучению распределения водорода в титановом сплаве ВТ1-0 при электролитическом насыщении и при насыщении из газовой атмосферы по методу Сивертса были сделаны следующие выводы:

1. Распределение водорода по ширине пластин произошло неравномерно, по краям водорода больше чем по центру, это связано с проникновением водорода через боковые грани пластин. При электролитическом насыщении большее количество водорода сконцентрировано в правой части пластины, так как при электролизе происходило неравномерное распределение плотности тока по всему объему электролитического стакана, связанное с формой анода. При насыщении пластины из газовой среды концентрация водорода на порядок больше, чем концентрация водорода, в образцах достигаемая при электролитическом насыщении. Распределение водорода по длине пластины произошло неравномерно, наибольшая концентрация водорода внизу пластины, наименьшая – вверху. Это вызвано неравномерным распределением температуры по длине камеры.

2. При электролитическом насыщении водородом, водород, проникая, скапливается на поверхности металла. Из-за низкого коэффициента диффузии водорода при комнатной температуре он не проникает вглубь образца. Как следствие, водород образует гидридные фазы с титаном в приповерхностном слое, и дальнейшее проникновение водорода в образец затруднено из-за необходимости атомам водорода преодолевать гидридный слой. При насыщении образцов из газовой среды методом Сивертса водород проникает в металл в атомарном виде и диффундирует вглубь него на глубины превышающие глубины проникновения водорода при электролитическом насыщении. Как следствие, абсолютное содержание водорода в этих образцах больше чем, в электролитически насыщенных образцах.

Таким образом, при насыщении титана ВТ1-0 водород распределяется неравномерно, концентрация зависит от геометрических характеристик (наличия граней и углов) и от расположения образцов при насыщении. Наибольшая концентрация водорода достигается в нижней части образцов и с той стороны, с которой расположен анод при электролитическом насыщении и в той части образцов, которая расположена в камере дальше от системы охлаждения. Так же

имеет место большее насыщение водородом граней по сравнению с центром пластин. Абсолютное содержание водорода на порядок больше в образцах насыщенных из газовой среды при данных условиях чем, в электролитически насыщенных образцах.

Полученные результаты используются при подготовке образцов для разработки способов защиты конструкционных материалов от деструктивного воздействия водорода и при изучении влияния водорода на свойства металлов и сплавов.

Список литературы

1. Чернов И. П., Черданцев Ю. П., Тюрин Ю. И. Методы исследования систем металл-водород. М.: Энергоатомиздат; Томск: STT, 2004. С. 270.

2. Okamoto H., Mizuno K., Kobayashi T. et al. Evaluation of hydrogen diffusion in alpha-titanium by diffraction-enhanced *X*-ray imaging technique // Proc. 8th Int. Conf. *X*-ray Microscopy IPAP Conf. Ser. 7. P. 297–299.

3. Lunarska Ellina, Chernyayeva O., Lisovytskiy D., Zachariasz R. Softening of α-Ti by electrochemically introduced hydrogen // Materials Science and Engineering C 30. 2010. P. 181–189.

4. Robert A. Varin, Tomasz Czujko, Zbigniew S. Wronsky. Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage. ISBN 978-0-387-77711-5, 2009.

5. Чернов И. П., Черданцев Ю. П., Лидер А. М., Гаранин Г. В. Специализированный физический практикум: физические свойства насыщенных водородом металлов и сплавов // Методы исследования систем металл-водород: Методические указания. Изд. ТПУ, 2008. С. 250.

6. Thomas Nelis, Jozsef Pallosi. Glow Discharge as a Tool for Surface and Interface Analysis. Applied Spectroscopy Reviews, 41: 2006. С. 227–258,

7. Elias R. J., Corso H. L., Gervasoni J. L. Fundamental aspects of the Ti-H system: theoretical and experimental behavior. International Journal of Hydrogen Energy 27. 2002. P. 91–97.

8. Akito Takasaki, Yoshio Furuya, Kozo Ojima, Youji Taneda. Hydride dissociation and hydrogen evolution behavior of electrochemically charged pure titanium. Journal of Alloys and Compounds 224. 1995. P. 269–273.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКИ НА РАЗВИТИЕ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СВОЙСТВА α-ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ5-1

Суфиярова Л. К., Мурзинова М. А.[1]

Уфимский Государственный Авиационный Технический Университет им. С. Орджоникидзе, г. Уфа
[1]Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа
sufka@mail.ru, mma@imsp.ru

Приведены результаты исследований механических свойств и структурных изменений, протекающих при деформации $\left(T_{\text{д}} \approx 0{,}5T_{\text{пл}}\right)$ сплава ВТ5-1 с содержанием водорода от 0,1 до 5,3 атм. %. Показано, что независимо от содержания водорода в сплаве при деформации со степенями $e > 0{,}1$ развиваются разупрочняющие процессы, интенсивность которых возрастает с увеличением содержания водорода. Вид истинных зависимостей напряжение-деформация характерен для случая развития рекристаллизации, приводящей к измельчению зерен. В процессе деформации исходная пластинчатая микроструктура сплава преобразуется в равноосную. Доля равноосных кристаллитов возрастает с увеличением степени деформации и концентрации водорода в сплаве. Вакуумный отжиг при 600 °С позволяет снизить содержание водорода в образцах до исходного уровня и не приводит к огрублению структуры.

Введение

В настоящее время для повышения технологических и эксплуатационных характеристик промышленных сплавов титана разрабатывают специальные методы обработки. Один из них основан на временном легировании титановых сплавов водородом [1]. Такой вид обработки позволяет существенно снизить температуру и/или усилия горячей деформации α- и $(\alpha+\beta)$-сплавов, повысить технологическую пластичность, а также измельчить их микроструктуру вплоть до нанокристаллического состояния [2]. Поэтому знание закономерностей структурных изменений на разных стадиях водородной обработки титановых сплавов представляет существенный научный и практический интерес.

Большинство работ посвящено изучению влияния водорода на структуру и свойства титановых сплавов при обработке в двухфазной $(\alpha+\beta)$-области и сконцентрировано на исследованиях фазовых превращений [1]. Данные о влиянии растворенного водорода на формирование и миграцию межзеренных границ, в частности, при деформации в однофазных областях, крайне ограниче-

ны. Целью данной работы является оценка влияния водорода на механические свойства и изменение структуры сплава ВТ5-1 при деформации в однофазной α-области и вакуумном отжиге.

Материал и методы исследования

Образцы сплава ВТ5-1 (Ti-5,4Al-2,8Sn) $\varnothing 10 \times 15$ мм с исходной крупнозернистой пластинчатой микроструктурой отжигали в вакууме и насыщали водородом из газовой фазы в экспериментальной установке типа Сивертса при температуре 700 °С. Концентрацию водорода $(C_{\text{н}})$ варьировали от 0,1 (базовый сплав) до 7,5 атм. % и контролировали весовым методом с абсолютной погрешностью не более 0,1 атм. %.

Образцы с различным содержанием водорода деформировали по схеме одноосного сжатия с постоянной скоростью движения траверсы 0,45 мм/мин, что соответствует начальной скорости деформации $5 \cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$, при двух температурах $(T_{\text{д}})$ 650 и 750 °С на степень $e = \ln(h_k / h_0) \approx -1{,}3$, где h_0 и h_k – высота образца до и после деформации, соответственно. Исходные кривые «усилие деформирования – перемещение траверсы» перестраивали в истинные «напряжение (σ) – деформация (e)» без учета неоднородности деформации (бочкообразования).

Пластины, толщиной 1,4 мм, вырезанные параллельно оси сжатия деформированных образцов, отжигали в вакууме при 600 °С в течение 1 и 5 ч, и определяли количество оставшегося водорода.

Структуру исследовали после каждого этапа обработки методами оптической, растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. Количественный анализ параметров структуры проводили с относительной погрешностью измерений не более 10 % при доверительной вероятности 0,8.

Результаты эксперимента и их обсуждение

1. Влияние наводораживающего отжига на структуру α-сплава ВТ5-1. На рис. 1 представлена микроструктура образцов после вакуумного отжига (рис. 1,а, в) и насыщения водородом (рис. 1,б, г) при 700 °С. Во всех случаях наблюдаются колонии пластин α-фазы, для которых характерна общая ориентировка α-пластин. Средний размер α-колоний и толщина α-пластин практически не меняются при увеличении содержания водорода в сплаве и составляют 522 ± 49 и 10 ± 1 мкм, соответственно (рис. 1). При больших увеличениях светового микроскопа видна разница в травимости границ между пластинами (рис. 1,в, г). Согласно [3], в сплаве ВТ5-1 с $C_{\text{н}} > 2$ атм. % выделяются гидриды, которые преимущественно расположены вдоль малоугловых границ, разделяющих α-пластины в колонии [4].

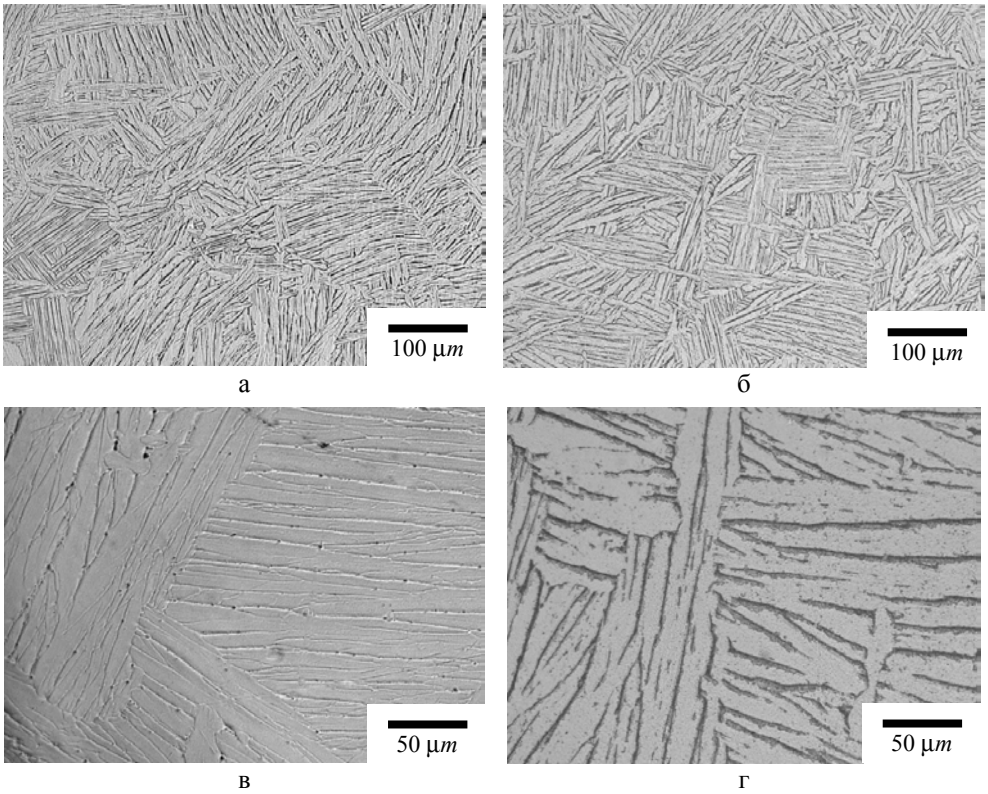
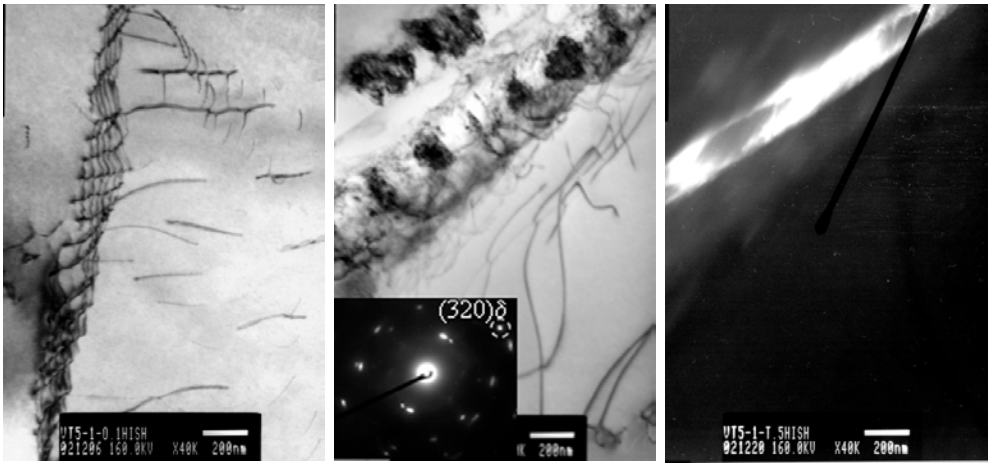


Рис. 1. Микроструктура сплава ВТ5-1 после вакуумного (а, в) и наводораживающего (б, г) отжига при 700 °С: а, в) $C_н$ = 0,1 атм. %; б, г) $C_н$ = 7,5 атм. %

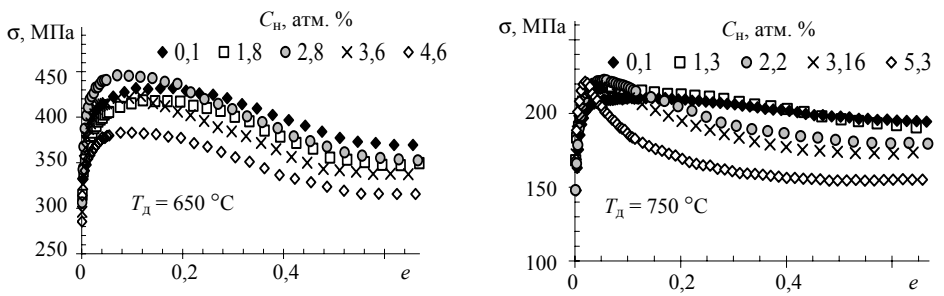
Методами просвечивающей электронной микроскопии исследовали дислокационную структуру α-фазы и особенности строения границ между α-пластинами. Независимо от содержания водорода в сплаве внутри α-пластин наблюдаются отдельные дислокации (рис. 2,а, б). В базовом сплаве границы между α-пластинами имеют дислокационное строение (рис. 2,а). Контраст изображения по разные стороны границы однородный, что свидетельствует о низком уровне микронапряжений. В наводороженных образцах часть границ между α-пластинами имеет схожее строение. В тоже время, вдоль многих границ контраст крайне неоднородный. В этом случае выявить дислокационное строение границы не удается (рис. 2,б). Микроискажения в α-фазе вблизи границы вызваны выделением пластин гидрида (рис. 2,в), т. к. объемный эффект этого превращения составляет от 13 до 17 % [1]. Можно ожидать, что после растворения гидридов при нагреве наводороженного сплава до температуры деформации в таких областях α-фазы будет повышена плотность дислокаций и их скоплений, что окажет влияние как на механические свойства, так и на формирование структуры при деформации.



а б в

Рис. 2. Дислокационная структура α-фазы и вид границ между α-пластинами в сплаве ВТ5-1 с разным содержанием водорода: а) $C_н$ = 0,1 атм. %; б) $C_н$ = 7,5 атм. % и картина микродифракции (площадь селекторной диафрагмы $S_{сел}$ = 0,5 мкм^2; в) темнопольное изображение в рефлексе (320) ГЦК гидрида

2. Влияние водорода на механические свойства α-сплава ВТ5-1. На рис. 3 приведены кривые истинное напряжение – истинная деформация $(\sigma - e)$, полученные после осадки образцов сплава ВТ5-1 с разным содержанием водорода при 650 (рис. 3,а) и 750 °С (рис. 3,б). Во всех случаях при малых степенях деформации напряжения течения быстро растут, затем достигают максимума, после чего начинается разупрочнение, и стадия установившегося течения. Такой вид кривых обычно наблюдается, если в материале развивается динамическая рекристаллизация/полигонизация, приводящая к измельчению зерен/субзерен [5, 6]. Повышение температуры испытаний с 650 до 750 °С приводит к снижению напряжений течения материала, смещению максимума на кривых $\sigma - e$ к меньшим значениям e и уменьшению стадии разупрочнения.



а б

Рис. 3. Влияние содержания водорода и температуры деформации на напряжения течения сплава ВТ5-1: а) $T_д$ = 650 °С; б) $T_д$ = 750 °С

Для оценки влияния водорода на скорость развитие разупрочняющих процессов были рассчитаны значения коэффициентов $\theta = \frac{\Delta\sigma}{\Delta e}$ для каждой зависимости $\sigma - e$. Коэффициент θ определяли на отрезке Δe, соответствующем изменению напряжений течения от максимального до начала стадии установившегося течения. На рис. 4 приведены зависимости, показывающие влияние водорода на величину коэффициента деформационного разупрочнения. При температуре испытаний 650 °С содержание водорода в α-фазе сплава ВТ5-1 оказывает меньшее влияния на коэффициент θ. Разупрочнение начинается при $e \approx 0{,}1 - -0{,}15$, напряжения течения медленно снижаются почти на всем протяжении деформации. При $T_д = 750$ °С разупрочнение начинается при $e \approx 0{,}05$–$0{,}07$, а напряжения течения достигают установившейся стадии за меньший интервал степеней деформации. Следовательно, интенсивность разупрочняющих процессов при деформации возрастает с увеличением содержания водорода и температуры испытаний.

На развитой стадии течения (при $e > 0{,}3$) наблюдается тенденция к снижению напряжений течения с увеличением содержания водорода в сплаве (рис. 5). Сам факт «твердорастворного разупрочнения» необычен. Для раствора водорода в α-титане он может объясняться следующим. Атом водорода очень мал по сравнению с другими атомами внедрения. По данным, обобщенным в [6], искажения решетки, вызванные водородом, на порядок меньше, чем другими атомами внедрения, и, соответственно, на порядок меньше величина концентрационного упрочнения. Слабый эффект упрочнения может «перекрываться» влиянием разупрочняющих факторов, таких как: снижение упругих модулей α-фазы при растворении водорода, обнаруженное в техническом титане [7], а значит уменьшаются напряжения необходимые для движения дислокаций и преодоления ими различных препятствий [6]. И уменьшением эффекта динамического деформационного старения, поскольку атмосферы водорода препятствуют сегрегации атомов более тяжелых примесей на подвижных дислокациях [8].

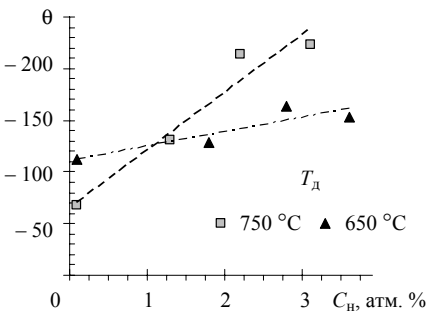


Рис. 4. Влияние температуры испытаний и водорода, растворенного в α-фазе сплава ВТ5-1 на скорость разупрочнения при деформации

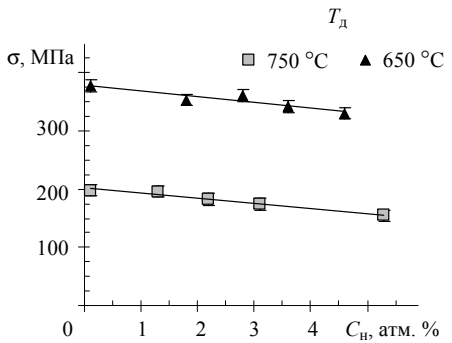


Рис. 5. Зависимость между содержанием водорода в сплаве и напряжениями течения на установившейся стадии деформации

3. Влияние водорода на микроструктуру деформированного α-сплава ВТ5-1. В ходе деформации при температурах существования α-фазы исходная пластинчатая структура образцов сплава ВТ5-1 с содержанием водорода от 0,1 до 5,3 атм. % преобразуется в равноосную.

При малых степенях деформации (рис. 6,а, б), наблюдается разворот исходных пластин по направлению течения металла и формирование тонких полос в пределах исходных пластин. Формирование полос приводит к незначительному развороту частей исходного кристалла относительно друг друга: картины микродифракции точечные, (как для монокристалла), наблюдается лишь слабое тангенциальное размытие рефлексов (рис. 7).

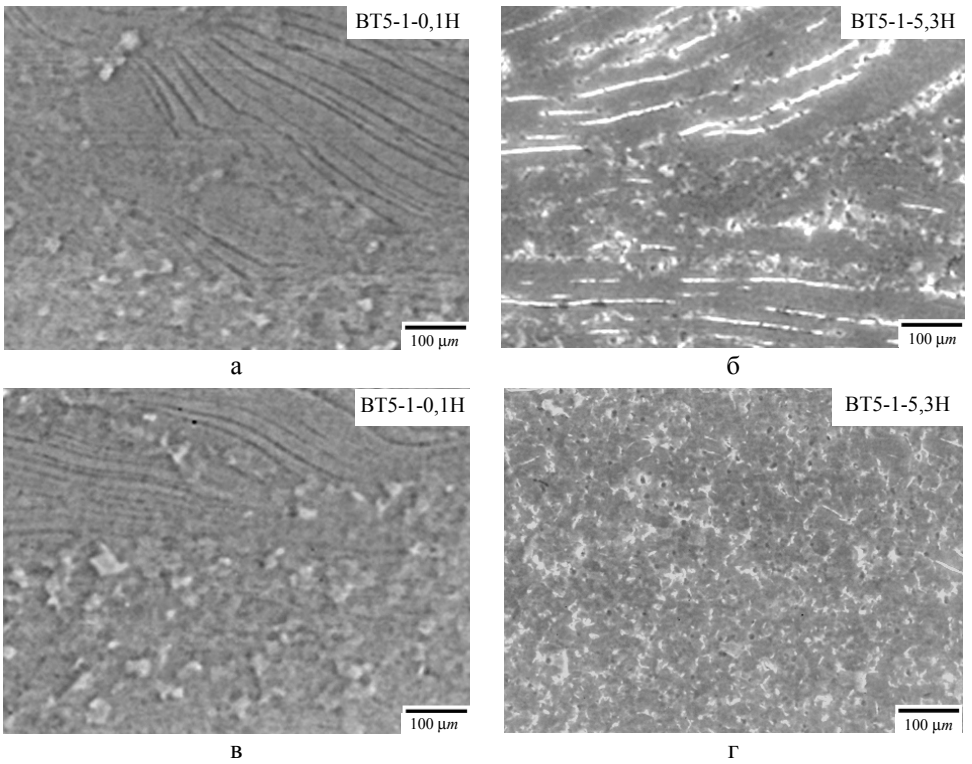
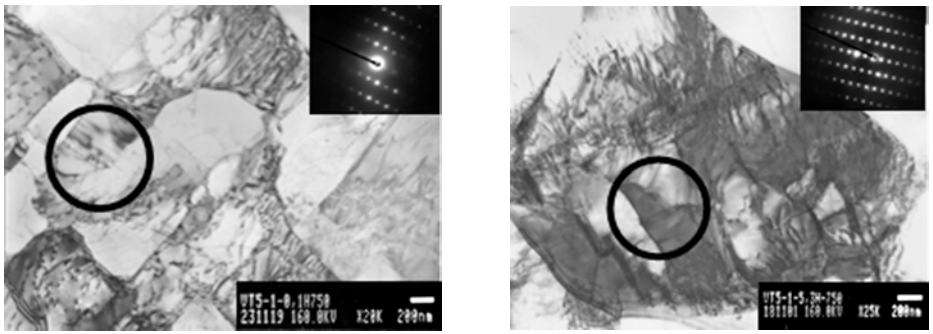


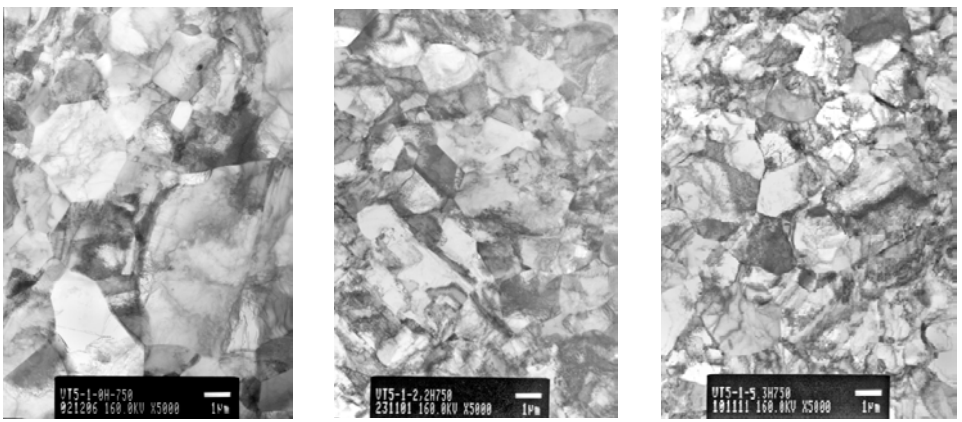
Рис. 6. Микроструктура образцов после деформации при 750 °С с содержанием водорода 0,1 и 5,3 атм. % (а, б) на периферии осаженной заготовки, (в, г) в центре осаженной заготовки

В зоне интенсивного течения преобладают равноосные фрагменты (рис. 6,в, г, 8). Методом количественного анализа микроструктуры установлено, что увеличение содержания водорода в сплаве от 0,1 до 5,3 атм. % приводит уменьшению размера равноосных кристаллитов от 3,5 ± 0,2 до 2,5 ± 0,2 мкм (рис. 9). Средний размер равноосных зерен, границы которых выявляются при травлении шлифов, близок к размерам равноосных фрагментов, различимых в ПЭМ, что косвенно свидетельствует о формировании структуры по механизму непрерывной рекристаллизации (рис. 6,в, г, 8, 9)



а б

Рис. 7. Тонкая структура деформационных полос в образцах сплава ВТ5-1, деформированных при 750 °С и картины микродифракции с областей, обведенных в кольца (площадь селекторной диафрагмы $S_{сел} = 0{,}5$ мкм^2): а) $C_н = 0{,}1$; б) $C_н = 5{,}3$ атм. %



а б в

Рис. 8. Тонкая структура в центральной части образцов сплава ВТ5-1 с разным содержанием водорода после деформации при 750 °С: а) $C_н = 0{,}1$ атм. %; б) $C_н = 2{,}2$ атм. %; в) $C_н = 5{,}3$ атм. %

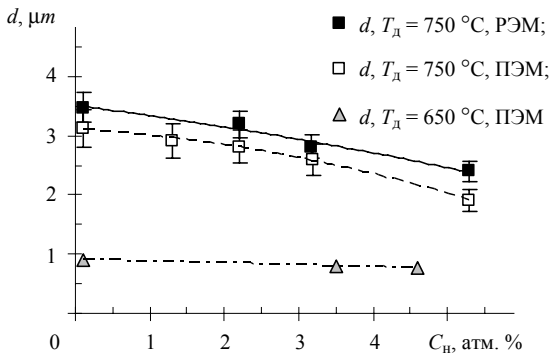


Рис. 9. Влияние растворенного водорода на средний размер зерен и равноосных кристаллитов, формирующихся после деформации при 750 °С

Из сравнения снимков и картин микродифракции (рис. 10) следует, что присутствие водорода способствует увеличению углов разориентировки на мало- и средне-угловых границах равноосных фрагментов: с ростом $C_н$ картины микродифракции, полученные с подобных участков микроструктуры, меняют вид с точечного на кольцевой.

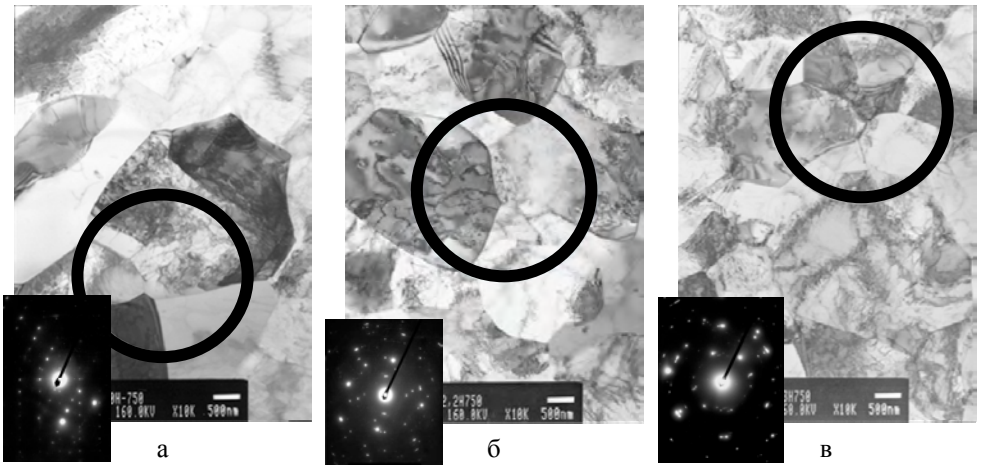


Рис. 10. Тонкая структура и картины дифракции сплава ВТ5-1 после деформации при 750 °С (площадь селекторной диафрагмы $S_{сел}$ = 12 мкм^2): а) $C_н$ = 0,1 атм. %; б) $C_н$ = 2,2 атм. %; в) $C_н$ = 5,3 атм. %

Аналогичные изменения наблюдаются и после деформации при 650 °С (рис. 11, 12). Формируется мелкокристаллическая микроструктура, детали которой не удалось выявить методом РЭМ. Из сопоставления данных, полученных методом ПЭМ и методом EBSD-анализа видно (рис. 11), что качественно они совпадают. Однако доля дислокационных скоплений различимых в ПЭМ выше, что, вероятно, связано с недостаточно корректным выбором условий съемки. Снижение температуры деформации приводит почти к трехкратному уменьшению размера равноосных кристаллитов, который слабо зависит от содержания водорода (рис. 9).

Известно, что деформация развивается неоднородно. При одноосном сжатии степень деформации увеличивается от значения близкого к нулю под бойком, до максимального – в центре образца [9]. Объемная доля материала, занятого равноосными кристаллитами, растет как с увеличением степени деформации, так и с ростом концентрации водорода в сплаве (рис. 12), т. е. с увеличением содержания водорода рекристаллизационные процессы начинаются при меньших степенях деформации.

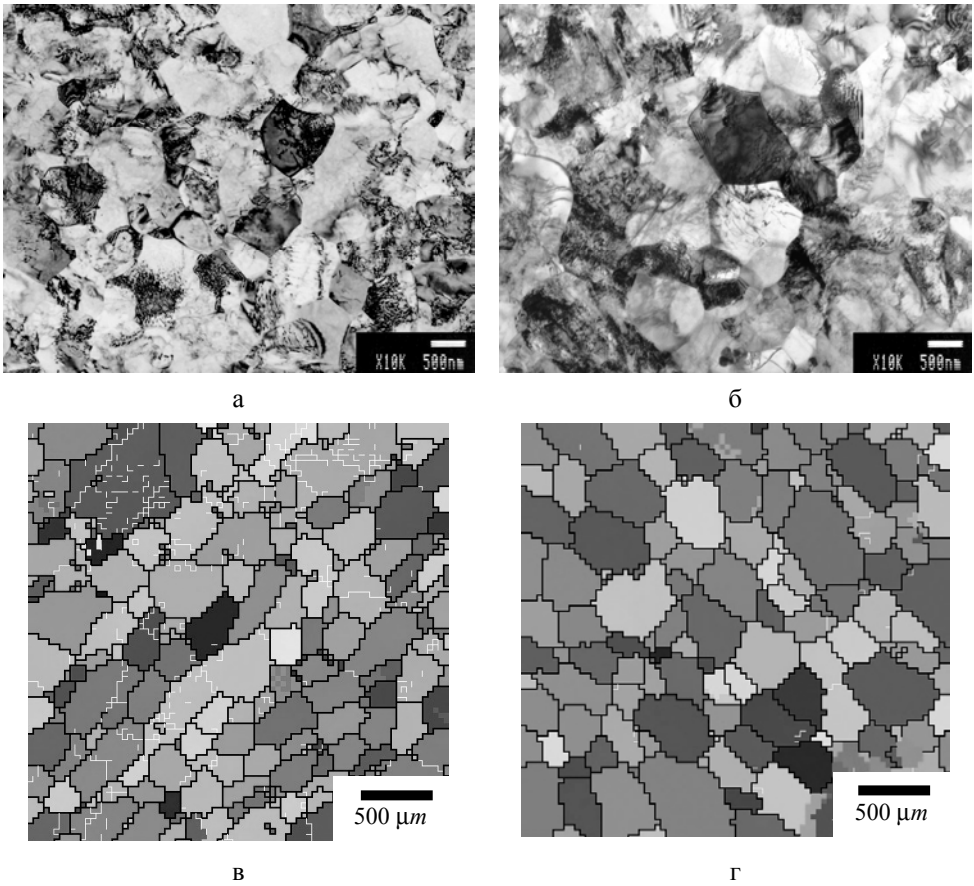


Рис. 11. Тонкая структура в центре образцов (а, б) и карты EBSD-анализа (в, г) сплава ВТ5-1 с содержанием водорода: а, в) $C_н$ = 0,1 атм. %; б, г) $C_н$ = 4,6 атм. % после деформации при 650 °С

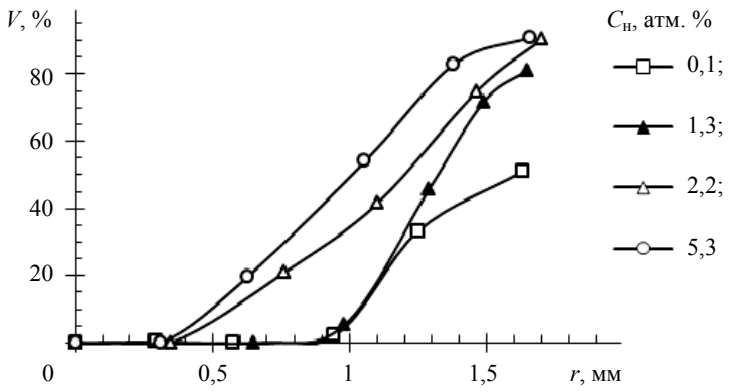


Рис. 12. Доля равноосных кристаллов на разном расстояния от края образца r

Увеличение доли материала, занятого равноосными кристаллитами с ростом содержания водорода в α-фазе сплава ВТ5-1, может быть вызвано следующими причинами. Водород, растворенный в α-фазе, может затруднять скольжение дислокаций и способствовать более быстрому образованию дислокационных скоплений [10]. Повышенная плотность дислокаций может существовать до начала деформации в тех участках, где растворились пластины гидридов, например, вблизи границ α-пластин. (Доля таких участков также увеличивается с ростом $C_н$ [1, 3]). Эти участки могут служить готовыми центрами зарождения равноосных зерен/субзерен. В результате в наводороженных сплавах плотность дислокаций, достаточная для образования новых границ, «набирается» при меньших степенях деформации. При температурах, близких к 0,5 $T_{пл}$ границы (ячеек, субзерен, зерен), сформировавшиеся при деформации, могут являться границами зародышей рекристаллизации, а также эффективными стоками для дислокаций. Последнее обеспечивает быстрое развитие разупрочняющих процессов. В работе [11] на примере сплава ВТ1-0 было показано, что растворенный водород сдерживает миграцию границ α-зерен. Увеличение количества центров зарождения равноосных кристаллитов и уменьшение скорости миграции их границ обеспечивает измельчение структуры α-фазы. Причем в наводороженных сплавах формирование более дисперсной структуры наблюдается при меньших напряжениях течения.

4. Структурные изменения при дегазации деформированного сплава ВТ5-1. Заключительным этапом водородной обработки является вакуумный отжиг, который проводится с целью удаления водорода из сплава и предотвращения явлений водородной хрупкости.

Показано (рис. 13), что вакуумный отжиг образцов толщиной 1,5 мм при 600 °С приводит к снижению содержания водорода в сплаве до исходного уровня за 5 ч. Интенсивное удаление водорода происходит в течение первого часа вакуумного отжига, и далее резко замедляется, что связано с уменьшением градиента концентрации водорода.

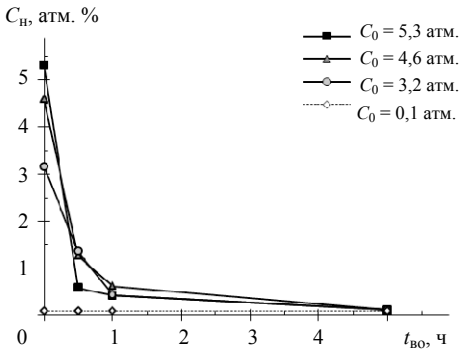


Рис. 13. Изменение концентрации водорода в образцах сплава ВТ5-1 в ходе вакуумного отжига при 600 °С. (Исходная концентрация водорода указана на поле графика)

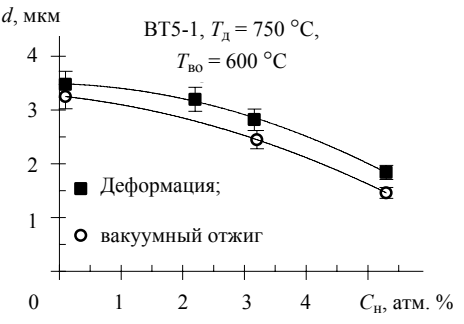
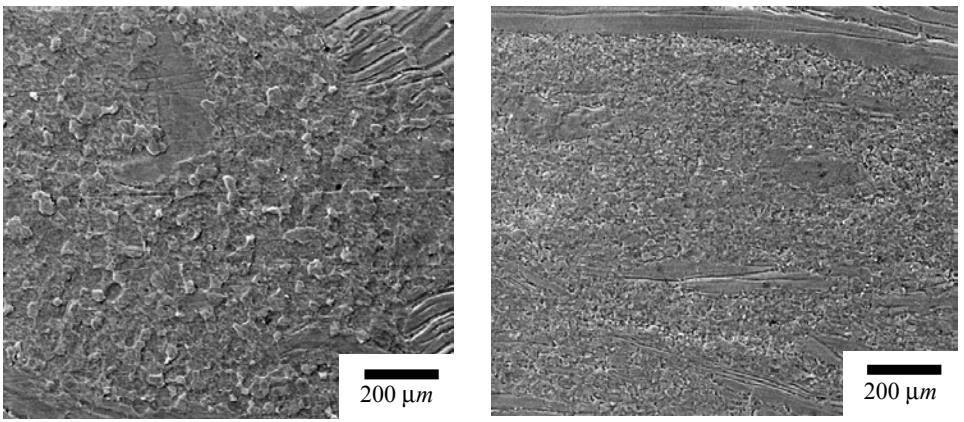


Рис.14. Изменение размера равноосных кристаллитов после дегазации

Мелкозернистая равноосная структура, сформировавшаяся в процессе деформации наводороженных образцов, сохраняется. Наблюдается тенденция к дополнительному измельчению зерен (рис. 14). Из сравнения микроструктуры образцов сплава ВТ5-1, прошедших одинаковую обработку, но содержащих при деформации 0,1 (базовый сплав) и 5,3 атм. % водорода следует, что сочетание деформации и обратимого водородного легирования позволяет получить в сплаве ВТ5-1 микроструктуру с меньшим размером зерен (рис. 15).



а б

Рис. 15. Микроструктура сплава ВТ5-1, $T_д$= 750 °С, $T_{во}$ = 600 °С: а) $C_{н_{исх}}$ = 0,1 атм. %; $C_{н_{конечная}}$ = 0,1 атм. %; б) $C_{н_{исх}}$ = 5,3 атм. %; $C_{н_{конечная}}$ = 0,1 атм. %

Выводы

Из представленных результатов следует:

1. На момент начала деформации структурное состояние исследуемых образцов отличалось содержанием водорода в твердом α-растворе и, возможно, плотностью дислокаций вблизи границ α-пластин, где при нагреве произошло растворение гидридов.

2. Независимо от содержания водорода, растворенного в α-фазе сплава ВТ5-1, при деформации со степенями $e > 0{,}1$ развиваются разупрочняющие процессы, интенсивность которых возрастает с увеличением содержания водорода и температуры испытаний.

3. При деформации исходная пластинчатая структура преобразуется в равноосную. Доля равноосных кристаллитов возрастает с увеличением степени деформации и концентрации водорода в сплаве.

4. Увеличение содержания водорода в сплаве от 0,1 до 5,3 атм. % приводит к уменьшению размера равноосных зерен и кристаллитов, формирующихся в ходе деформации при 750 °С с 3,5 до 2,5 мкм. Снижение температуры деформации до 650 °С приводит к уменьшению размера равноосных кристаллитов до 0,9 мкм и слабо зависит от содержания водорода.

5. Вакуумный отжиг при 600 °С позволяет снизить содержание водорода в образцах до исходного уровня и не приводит к огрублению структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 09-02-92666-ИНД_а, № 11-08-00404-а.

Авторы выражают благодарность Д. Д. Афоничеву за помощь в подготовке образцов.

Список литературы

1. Ильин А. А, Колачев Б. А., Носов В. К., Мамонов А. М. Водородная технология титановых сплавов / Под ред. Ильина А. А. М.: МИСИС, 2002. С. 392.

2. Murzinova M. A., Salishchev G. A., Afonichev D. D. Formation of submicrocristalline structure in titanium alloys by combination of termohydrogen processing with hot working // Intern. J. Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27, N 7–8. P. 775–782.

3. Ильин А. А., Носов И. А., Лебедев В. В., Засыпкин В. В. Рентгеновские исследования водородосодержащего α-титанового сплава ВТ5 в процессе нагрева и охлаждения // ФХММ. 1987. № 4. С. 35–38.

4. Бокштейн С. З., Гинзбург С. С., Назарова Е. Н., Нефедов В. Г. Исследование распределения водорода в металлических материалах с помощью авторадиографических методик // Журнал физической химии. 1981. № 5. С. 1269–1273.

5. Sakai T., Jonas J. J. Dynamic recrystastallization: mechanical and microstructural considerations // Acta metall. Vol. 32, N 2. P. 189–209.

6. Штремель М. А. Прочность сплавов. Часть II. Деформация. Учебник для вузов. М.: МИСИС, 1997.

7. Senkov O. N., Dubois M., Jonas J. J. Elastic moduli of titanium-hydrogen alloys in the temperature range 20 to 1100 °C // Metallurgical and materials transactions A. December 1996. Vol. 27A. P. 3965–3969.

8. Senkov O. N., Jonas J. J. Dynamic strain aging and hydrogen-induced softening in alpha titanium // Metall. and Mater. Transaction. July 1996. Vol. 27A. P. 1877–1887.

9. Охрименко Я. М. Технология кузнечно-штампового производства. М.: Машиностроение. 1966. С. 599.

10. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Металлургия, 1979. С. 512.

11. Мурзинова М. А., Салищев Г. А. Влияние концентрации водорода на преобразование микроструктуры сплава ВТ1-0 при горячей деформации // Металлы. 2000. № 6. С. 73–79.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛЬЮ РУСФЕР-ЭК-181

Е. А. Денисов, Т. Н. Компаниец, М. А. Мурзинова[1], *И. В. Шикин, А. А. Юхимчук*

Физический факультет государственного университета, г. Санкт-Петербург
[1]Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа
dr_livse@mail.ru

В работе изучалось влияние температуры отпуска на процессы взаимодействия водорода с российской ферритно-мартенситной сталью РУСФЕР-ЭК-181. Исследования проводились методом термодесорбционной масс-спектрометрии. На основании анализа результатов экспериментов с привлечением данных по структуре ферритно-мартенситных сталей, имеющихся в литературе, можно сделать предположение, что выделение мелких карбидов приводит к существенному увеличению сорбции водорода.

Введение

Малоактивируемые ферритно-мартенситные стали рассматриваются как перспективные конструкционные материалы для термоядерных реакторов следующего поколения (ДЕМО) [1–4]. Отказ от аустенитных сталей, использующихся в строящемся реакторе ИТЕР, связан с тем, что конструкционные материалы в ДЕМО должны работать при более высоких температурах и выдерживать большие нейтронные потоки и дозы. Главными преимуществами ферритно-мартенситных сталей являются их высокая теплопроводность, малый коэффициент термического расширения, высокое сопротивление распуханию, низкая скорость радиационной ползучести и относительно невысокий уровень наведенной активности. Немаловажна и их относительная дешевизна по сравнению со стоимостью сталей аустенитного класса.

В результате взаимодействия с нейтронами в конструкционных материалах реактора ДЕМО будут нарабатываться большие концентрации водорода и гелия. Атомы гелия и водорода, образовавшиеся в результате трансмутационных реакций, будут приводить к изменению служебных характеристик материала в результате водородного и гелиевого охрупчивания [5]. Это выдвигает на первый план задачу исследования процессов взаимодействия водорода с перспективными ферритно-мартенситными сталями, которые должны работать при дозах не менее чем ~ 100–200 сна, температурах 300–700 °С и при очень высоких концентрациях гелия и водорода. Следует также отметить, что имеющиеся ферритно-мартенситные стали пока еще не полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к конструкционным материа-

лам для реактора ДЕМО, особенно в отношении их механических свойств. Для улучшения комплекса механических свойств варьируют режимы термической и поверхностной упрочняющей обработки [6–13]. Происходящие при этом изменения структуры сталей (фазового состава, дисперсности фаз и т. д.) могут привести и к изменению процессов сорбции водорода. Поэтому представляется актуальным оценить, влияние условий термической обработки на сорбцию водорода во взаимосвязи со структурными изменениями, протекающими при различных температурах. На сегодняшний день процессы взаимодействия водорода с ферритно-мартенситными сталями изучены совершенно недостаточно [1, 6–8]. Исследования поведения водорода в ферритно-мартенситных сталях осложняются тем, что в зависимости от условий термообработки сталь может иметь разный фазовый состав: соотношение феррита, аустенита, мартенсита и карбидов, может варьироваться в широких пределах, также как и дисперсность структурных составляющих [9].

В данной работе исследована сорбция водорода сталью РУСФЕР-ЭК-181 после отпуска при различных температурах. Такие исследования представляют значительный интерес с точки зрения получения информации о влиянии структурно-фазового состава стали на способность сорбировать водород, что необходимо для дальнейшей оценки стали РУСФЕР-ЭК-181 как перспективного материала для термоядерных реакторов нового поколения.

Методика эксперимента

Образцы для исследования процессов сорбции и выделения водорода представляли собой ленты стали РУСФЕР-ЭК-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-спектрометром. Температура образца измерялась с помощью хромель-алюмелевой или вольфрам-вольфрам-рениевой термопары, приваренной в центре образца. Образец помещался в вакуумную камеру, которая затем откачивалась до давления 10^{-7} торр. Перед каждым экспериментом образец нагревали до температуры 1000 °С со скоростью 1 °С/с [10], выдерживали при 1000 °С в течение 30 мин и охлаждали со скоростью 1–3 °С/с до комнатной температуры, что близко к скорости охлаждения массивных образцов на воздухе. Такая обработка обеспечивала, во-первых, удаление из образца и с его поверхности имеющегося водорода, и, во-вторых, формирование одинаковой во всех случаях исходной структуры стали. Данный режим обработки соответствует условиям закалки стали ЭК-181, которая выполняется при проведении традиционной термической обработки, включающей выдержку при 1050–1100 °С в течение 1 ч, охлаждение в воде или на воздухе и отпуск при 720 °С в течение 3 ч [11–13], и незначительно скорректирован с учетом малой толщины исследуемых образцов. Согласно [11, 12], после выдержки при 1050–1100 °С

и охлаждения на воздухе в стали ЭК-181 образуется мартенсит[1] и небольшое количество карбидов, которые выделяются в процессе самоотпуска. Возможно присутствие δ-феррита (≤ 5 %) [11] и прослоек остаточного аустенита [13]. Микроструктура образцов, использованных в данных экспериментах, после выдержки при 1000 °С в течение 30 мин и охлаждения в вакууме, представлена на рис. 1. В теле исходных зерен аустенита наблюдаются пакеты мартенситных пластин, границы которых декорированы дисперсными карбидами. Следовательно, выполненная обработка обеспечивает формирование микроструктуры, близкой к той, которую наблюдают после закалки массивных образцов [11].

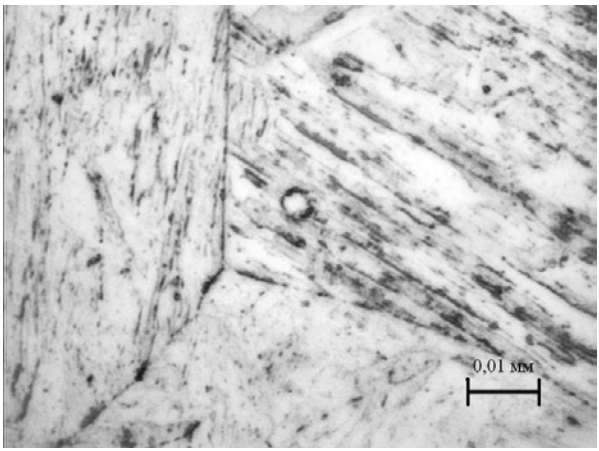


Рис. 1. Микроструктура стали ЭК-181 (лента толщиной 0,2 мм) после выдержки при 1000 °С в течение 30 мин и охлаждения в вакууме. (Оптическая металлография)

Закаленные образцы подвергали отпуску и насыщали водородом при 24 °С и давлении 40 торр в течение 4 ч. Температуру отпуска $\left(T_{\text{отп}}\right)$ изменяли от 120 до 720 °С, длительность отпуска составляла 30 мин. После окончания сорбции образцы охлаждали до комнатной температуры, и камеру откачивали до давления 10–7 торр. Затем производили линейный нагрев каждого образца до температуры 1000 °С со скоростью 1 °С/с (спектр выделения водорода фиксировали масс-спектрометром при непрерывной откачке), образец выдерживали при температуре 1000 °С в течение 30 мин. и охлаждали до комнатной температуры. Образцы выдерживали многократное повторение циклов обработки (закалка – отпуск – сорбция – десорбция) без существенного изменения спектра термовыделения водорода при одинаковых параметрах отпуска и сорбции.

[1] Операцию термической обработки стали ЭК-181, включающую выдержку при 1050–1100 °С и охлаждения на воздухе в литературе называют как «нормализацией», поскольку охлаждение с температуры существования аустенита проводится на воздухе, так и «закалкой», поскольку после такой обработки в этой стали аустенит претерпевает мартенситное превращение. Термин «закалка», на наш взгляд, является более точным и используется далее в тексте статьи.

Результаты и обсуждение

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

Рассмотрим, как влияет температура отпуска на спектры термовыделения водорода, сорбированного при комнатной температуре (рис. 2, 3). Экспериментальные спектры условно разделены на три группы. Первая группа спектров термовыделения водорода (рис. 2) получена с образцов, которые подвергали отпуску при температурах $(T_{\text{отп}})$ от 120 до 300 °С (температуры низкого отпуска). В эту же группу входит спектр термовыделения с исходного закаленного образца (кривая 1). Вторая группа включает спектры, полученные с образцов, отпущенных при $T_{\text{отп}}$ = 400–550 °С (температуры среднего отпуска) и третья - с образцов, отпущенных при $T_{\text{отп}}$ = 600–720 °С (температуры высокого отпуска) [14]. Спектры второй и третьей группы представлены на рис. 3.

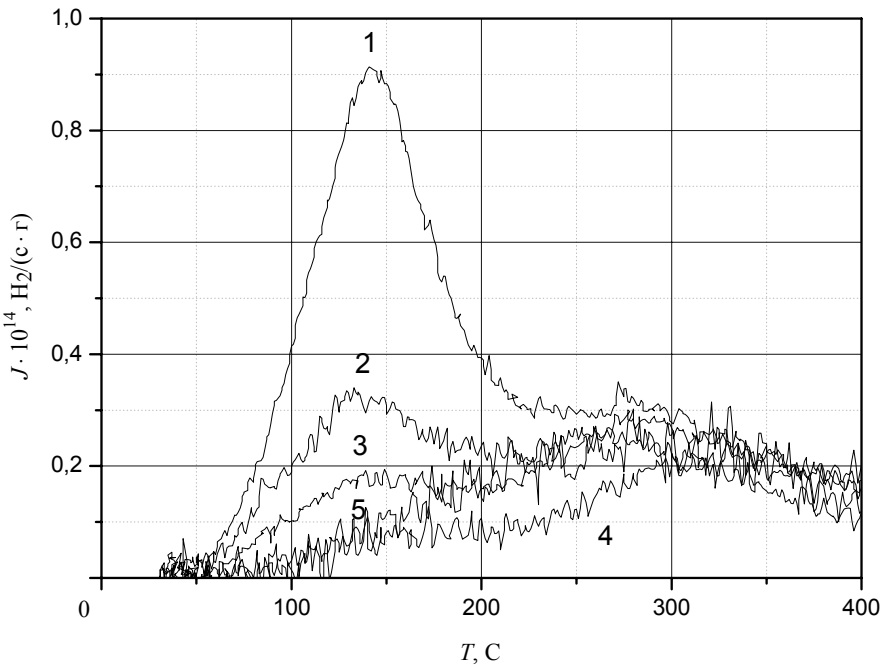


Рис. 2. Влияние температуры отпуска стали РУСФЕР-ЭК-181 на термовыделение водорода: 1 – закаленный образец; 2 – $T_{\text{отп}}$ = 120 °С; 3 – $T_{\text{отп}}$ = 170 °С; 4 – $T_{\text{отп}}$ = 200 °С; 5 – $T_{\text{отп}}$ = 300 °С. Сорбция водорода при температуре 24 °С; t = 4 ч, давление водорода 40 торр

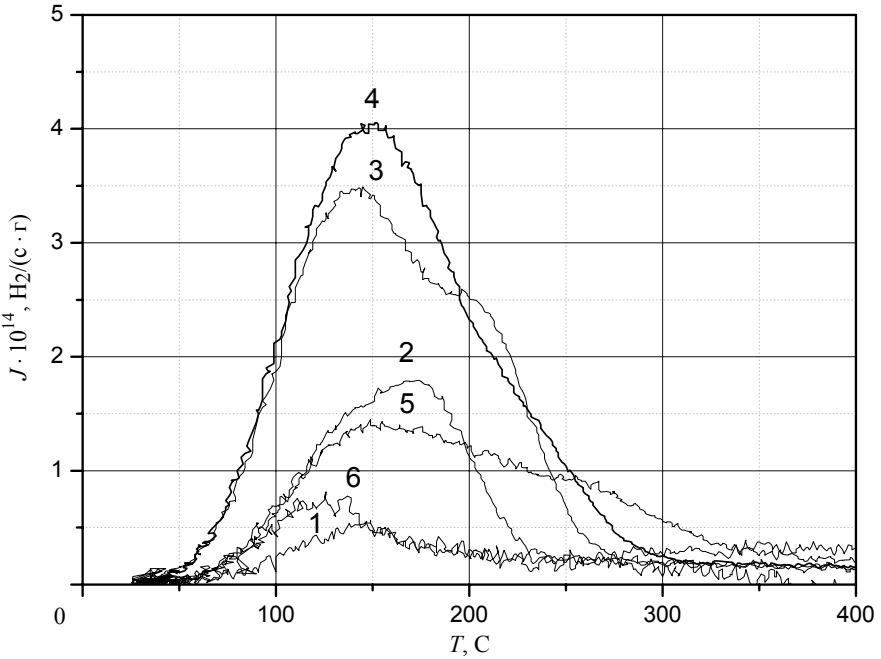


Рис. 3. Термовыделение водорода из образцов РУСФЕР-ЭК-181 после отпуска при различных температурах: 1 – $T_{отп}$ = 400 °С; 2 – $T_{отп}$ = 500 °С; 3 – $T_{отп}$ = 550 °С; 4 – $T_{отп}$ = 600 °С; 5 – $T_{отп}$ = 650 °С; 6 – $T_{отп}$ = 720 °С. Сорбция водорода при температуре 24 °С; t = 4 ч, давление водорода 40 торр

В спектрах термовыделения, объединенных в первую группу (рис. 2), наблюдается два максимума выделения водорода: I – при температуре около 150 °С и II – при $T \sim 300$ °С. Количество водорода в первом состоянии существенно уменьшается с повышением температуры отпуска, а во втором – изменяется очень слабо.

Рассмотрим возможные причины изменения спектров термодесорбции водорода при повышении температуры отпуска, используя известные закономерности структурных изменений, протекающих при закалке и отпуске комплексно легированных сталей на основе системы Fe-12Cr-C, которые описаны в работах [14–18], и соответствующие данные, полученные для стали ЭК-181 [11–13]. Привлечение данных о структурных изменениях, протекающих при отпуске сталей системы Fe-12Cr-C, связано с ограниченностью таковых для стали ЭК-181 при $T_{отп} < 720$ °С, и допустимо, т. к. микроструктура стали ЭК-181 в закаленном состоянии, описанная в работах [11–13] и приведенная на (рис. 1) для исследованных образцов, соответствует наблюдаемой в феррито-мартенситных сталях этой системы. В частности показано [17, 18], что при температурах нагрева под закалку в таких сталях присутствуют твердые растворы углерода и легирующих элементов в α – (ОЦК) и γ – (ГЦК) растворах на основе железа, если время выдержки достаточно для полного растворения карбидов. С увеличением температуры нагрева под закалку и времени

выдержки[2] возрастает количество δ-феррита, а после закалки – и доля остаточного аустенита [17, 18] Мартенситное превращение в феррито-мартенситных сталях близкого химического состава развивается при сравнительно высоких температурах: $M_н$ = 400–350 °С, $M_к$ (90 %) = 280–200 °С ($M_н$ и $M_к$ – точки начала и окончания мартенситного превращения) [17, 19], поэтому в ходе закалочного охлаждения могут развиваться процессы самоотпуска с выделением дисперсных метастабильных карбидов [14, 16–18].

Нагрев закаленной стали приводит к распаду мартенсита и остаточного аустенита, в результате чего формируется феррито-карбидная структура. Полнота развития этих процессов определяется температурой нагрева и длительностью выдержки – условиями отпуска.

После выдержки сталей с мартенситной структурой, при $T_{отп} < 200$–300 °С, наблюдают скопления атомов углерода, для образования которых необходимо перемещение атомов углерода на малые расстояния (меньше размера кристалла мартенсита) и когерентные промежуточные (метастабильные) карбиды с гексагональной (ε-карбиды состава Fe_2C) или ромбической решеткой [14, 16, 17]. В стали ЭК-181 скопления атомов углерода вблизи дислокаций (атмосферы Коттрелла) могли возникнуть при самоотпуске, наряду с метастабильными карбидами «типа Fe_3C» [11]. Повышение температуры отпуска в указанном диапазоне может приводить к увеличению количества скоплений в единице объема материала и количества атомов углерода в скоплениях [14, 16]. При этом заметно уменьшается упругая энергия, связанная с искажениями решетки мартенсита атомами углерода, расположенными в междоузлиях [14] (микродеформация[3] решетки), однако пресыщенность α-твердого раствора по углероду остается значительной. Величина микродеформации α-решетки 403 стали после закалки и отпуска в интервале температур от 100 до 800 °С экспериментально определена в работе [20]. Показано, что микродеформация α-решетки уменьшается с ~0,0043 в закаленном состоянии до ~0,0031 – после отпуска при 300 °С. При этом растворимость водорода в стали тоже уменьшается с $4 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ моль/см^3 Fe. Этот результат качественно согласуется с данными, представленными на рис. 2, 4.

Выполненный анализ позволяет считать, что структурное состояние стали ЭК-181 после закалки и низкого отпуска отличается главным образом величиной микродеформации α-решетки, связанной с расположением атомов углерода по междоузлиям и вблизи дислокаций. С повышением температуры отпуска до 300 °С облегчается переход атомов углерода из междоузлий к дислокациям, что приводит к уменьшению микродеформации решетки и одновременному увеличению концентрации атомов углерода вблизи дислокаций. Оба эффекта вызывают уменьшение сорбции водорода сталью при комнатной температуре и, соответственно, уменьшение термовыделения водорода при последующем нагреве. Согласно [20], определяющее влияние на сорбцию водорода

[2]Использованы экспериментальные данные для 403 и 410 сталей состава Fe-12 % Cr-0,15 % C-1 % Mn-(0,5–1 %) Si.

[3]В русскоязычной литературе чаще используется термин «микронапряжения».

оказывает величина микродеформации решетки. Поэтому можно предположить, что первый максимум в спектре термодесорбции (рис. 2) связан с выделением водорода из мартенсита – пересыщенного по углероду и легирующим элементам α-раствора на основе железа. Заметное уменьшение его интенсивности при повышении температуры отпуска до 200–300 °С обусловлено уменьшением величины микродеформации α-решетки.

Повышение температуры отпуска стали ЭК-181 с 300 до 550–600 °С кардинально изменяет характер ее взаимодействия с водородом. 1). Быстро увеличивается количество сорбированного водорода (рис. 3, 4). 2). После отпуска при 400 °С слабо увеличивается интенсивность низкотемпературного максимума (~ 150 °С, который приписывали выходу водорода из α-решетки). 3). После отпуска при 500, 550 и 600 °С появляются еще 2 максимума (хорошо различимые на кривой 4 – $T_{отп}$ = 550 °С) – при ~ 125 и ~ 200 °С – интенсивность которых быстро, но по разному, увеличивается с повышением температуры отпуска.

В интервале температур ~ 300–400 °С подвижность атомов углерода становится достаточной для их перемещения на расстояния, соизмеримые с размерами кристаллов мартенсита, тогда как диффузионное перераспределение атомов железа и легирующих элементов практически подавлено [14–17]. Поэтому после отпуска сталей системы Fe-12 % Cr-C при температурах 400–450 °С образуются мелкие когерентные частицы легированного цементита $(Fe, Cr)_3C$, которые имеют такую же (орторомбическую) кристаллическую решетку как и цементит – Fe_3C [14–17]. В комплексно легированных сталях, таких как сталь ЭК-181, легированный цементит может содержать Mn и W [21].

При температурах выше 400–450 °С начинают диффундировать атомы металлов, [14-17]. В этих условиях становится возможным образование специальных карбидов, в состав которых входят атомы железа, легирующих элементов и углерода, но тип решетки отличается от решетки цементита [14–17]. Например, в феррито-мартенситной стали, содержащей 12,2 % Cr и 0,9 % углерода, после закалки с 1100 °С и последующего отпуска в течение 1 ч при температурах от 525 до 625 °С наблюдали когерентные специальные карбиды $(Cr, Fe)_7C_3$ [17]. При выделении дисперсных когерентных и полукогерентных карбидов быстро увеличивается не только удельная протяженность межфазных поверхностей раздела, но и величина упругой микродеформации α-решетки вблизи когерентных межфазных границ α-раствор/карбид [15–17]. Так увеличение температуры отпуска 403 стали с 300 до 500 °С привело к росту величины микрдеформации α-решетки до значений, характерных для мартенситной структуры, что авторы связывают с выделением при 500 °С когерентных карбидов хрома состава $(Cr, Fe)_{23}C_6$. При этом растворимость водорода в стали возросла с $2 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-2}$ моль/см^3 Fe [20].

В комплексно легированных сталях (таких как сталь ЭК-181), содержащих наряду с хромом более сильные карбидообразующие элементы, такие как W, V, Ta, Ti, а также N, при $T_{отп}$ выше 500 °С образуются некогерентные двойные специальные карбиды состава MC (VC, TaC, TiC) или M_2C (W_2C), нитри-

ды MN и карбонитриды M(NC) [14, 16, 21]. На ранних стадиях выделения карбиды и нитриды V, Ta и Ti имеют размеры несколько нанометров, кроме того, карбиды и нитриды V и Ti неограниченно взаимно растворимы, поэтому их экспериментальная идентификация чрезвычайно сложна [12]. Рост этих карбидов обеспечивается диффузией V, Ta и Ti, которая намного выше по субграницам мартенситных реек и границам бывших аустенитных зерен, чем в объеме α-кристаллов. Поэтому более крупные специальные карбиды наблюдаются именно в этих участках структуры. Тем не менее, даже после отпуска в течение нескольких часов при 600–650 °С размеры частиц VC и TiC составляют 15–30 нм [14]. Присутствие столь дисперсных частиц на дислокациях и субграницах эффективно тормозит их перемещение, поэтому уменьшение плотности дислокаций и замена реечной «мартенситоподобной» дислокационной структуры феррита на равноосную полигонизованную обычно наблюдается после отпуска при температурах выше 650 °С. Например, при введении в сталь 40 ванадия в количестве 0,2 % привело к повышению температуры начала полигонизации с 550 до 680 °С [14].

Из приведенного анализа следует, что повышение температуры отпуска от 400 до 550 °С может приводить к сложному изменению фазового состава стали ЭК-181, который необходимо исследовать. Тем не менее, с достаточной достоверностью можно полагать, что повышение температуры отпуска в указанном диапазоне приводит к увеличению доли дисперсных специальных карбидов (M_7C_3, $M_{23}C_6$, MC и нитридов MN), состав и количественное соотношение которых изменяется с повышением температуры отпуска. При этом резко увеличивается удельная протяженность межфазных границ, величина микродеформации α-решетки, несмотря на то, что плотность дислокаций практически не изменяется. Возможно развитие коалесценции[4] карбидов хрома и срыв когерентности на их межфазных границах [14, 15].

В связи со сказанным можно предположить, что сложный профиль спектров термодесорбции водорода (кривые 1–4 рис. 3), связан с выделением водорода, сорбированного дисперсными специальными карбидами разного состава и/или их межфазными границами, которые после отпуска при 500–650 °С могут одновременно присутствовать в структуре стали ЭК-181.

Отпуск стали ЭК-181 при 650 и, особенно, при 720 °С приводит к резкому уменьшению количества сорбированного водорода. Профиль спектра термодесорбции, полученный с образца, подвергнутого отпуску при 650 °С (кривая 5 рис. 3) остается сложным. Это, вероятно, связано с одновременным присутствием в его структуре частиц состава M_7C_3, $M_{23}C_6$ [17], MC и MN [14, 21]. Коалесценция карбидов и нитридов ванадия, талия и титана, для которых

[4]Коалесценция карбидов – это процесс роста более крупных частиц за счет растворения более мелких (того же сорта) [См]. Объемная доля карбидов при коалесценции практически не меняется, но уменьшается удельная протяженность межфазных границ – величина удельной поверхности частиц обратно пропорциональна их линейному размеру. Развитие коалесценции карбидов контролируется скоростью диффузии карбидообразующего элемента замещения в α-растворе.

характерна высокая прочность связи атомов [17, 21], при 650 °С развивается вяло, тогда как коалесценция карбидов хрома достаточно быстро [14, 21], что приводит к уменьшению удельной протяженности межфазных границ раздела. После отпуска при температурах выше 700 °С карбиды состава M_7C_3 не обнаруживаются [17]. Формируются сравнительно крупные карбиды $M_{23}C_6$ [20] и развивается коалесценция двойных карбидов, в результате этого исчезает закрепление дислокаций дисперсными частицами, происходит их перераспределение и аннигиляция, быстро уменьшается микродеформация α-решетки [20].

На рис. 4 приведена зависимость полного количества водорода, сорбированного при комнатной температуре сталью ЭК-181 от температуры отпуска, полученная интегрированием ТДС кривых по времени в интервале температур 24–400 °С. Видно, что после отпуска при температуре 720 °С, рекомендованного для получения удовлетворительных прочностных свойств [19, 22], сталь сорбирует весьма малое количество водорода.

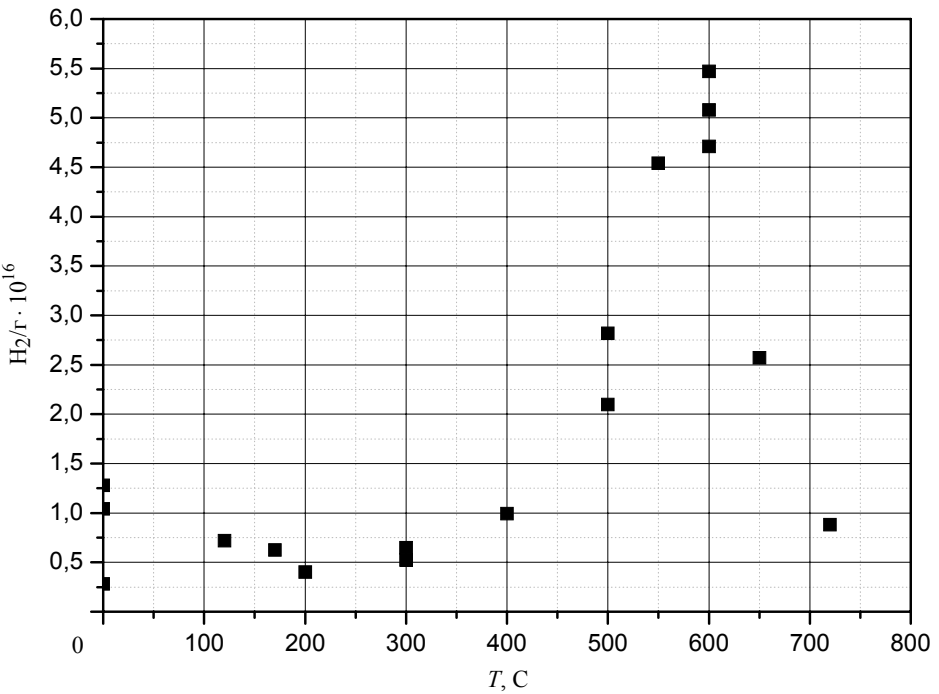


Рис. 4. Влияние температуры отпуска стали РУСФЕР-ЭК-181 на количество водорода, сорбированного в течение 4 ч при комнатной температуре и давлении 40 торр, на грамм образца

Если бы данный класс сталей полностью удовлетворял всем требованиям, предъявляемым к конструкционным материалам реактора ДЕМО, полученный результат можно было бы считать более чем удовлетворительным. Однако, в настоящее время предпринимаются усилия по улучшению прочностных свойств ферритно-мартенситных сталей путем уменьшения размеров МХ карбидов/карбонитридов [23]. В связи с этим, следует обратить внимание

на то, что существенное увеличение сорбции водорода наблюдается после отпуска при температурах 500–650 °С, т. е. именно в том температурном интервале, в котором происходит выделение мелких карбидов/карбонитридов. Влияние карбидов/карбонитридов ванадия на сорбцию водорода отмечалось в работе [24]. Поэтому не исключено, что попытки улучшить прочностные свойства сталей приведут к ухудшению их свойств по отношению к водороду.

Выводы

В результате исследования влияние температуры отпуска на сорбцию водорода сталью Русфер-ЭК-181 при комнатной температуре получено:

1. При низком отпуске и при отпуске при температуре 720 °С сорбция водорода сталью Русфер-ЭК-181 минимальна.

2. Отпуск в интервале температур 500–650 °С приводит к существенному увеличению сорбции водорода.

3. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что этот эффект связан с связан с выделением водорода, сорбированного дисперсными специальными карбидами разного состава и/или их межфазными границами, которые после отпуска при 500–650 °С могут одновременно присутствовать в структуре стали ЭК-181.

4. Для дальнейшего уточнения роли отдельных фаз в процессах сорбции водорода нужны подробные структурные исследования.

Авторы благодарят проф. В. М. Чернова за предоставление образцов стали РУСФЕР-ЭК-181.

Список литературы

1. Sh. Liu, Q. Huang, Ch. Li, B. Huang. Influence of non-metal inclusions on mechanical properties of CLAM steel // Fusion Engineering and Design. 2009. Vol. 84. P. 1214–1218.

2. Леонтьева – Смирнова М. В. и др. Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 // Перспективные материалы. 2006. № 6. С. 40–44.

3. Robin S., Jean H., Yong D. Helium and point defect accumulation: microstructure and mechanical behaviour // Comptes Rendus Physique. 2008. Vol. 9. P. 389–400.

4. Klueh R. L., Nelson A. T. Ferritic/martensitic steels for next generation reactors // J.N.M. 2007. Vol. 371. P. 37–52.

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

6. Chernov V. 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. et al. Strengthening of the RAFMS Rusfer — EK181 through nanostructuring surface layers // J.N.M. 2009. P. 386–388, 466–470.

8. Li Y. F., Nagasaka T., et al. Effect of thermal ageing on tensile and creep properties of JLF-1 and CLAM steels // J.N.M. 2009. P. 386–388, 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. Денисов Е. А. и др. Влияние радиогенного гелия на сорбцию и термодесорбцию водорода никелем // Сб. докл. Третьей международной конференции и Третьей международной Школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами». Саров, 2008.

11. Леонтьева – Смирнова М. В., Агафонов А. Н., Ермолаев Г. Н., Иолтуховский А. Г. и др. Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 (RUSFER-EK-181) // Перспективные материалы. 2006. № 6. С. 40–52.

12. Тюменцев А. Н., Чернов В. М., Леонтьева – Смирнова М. В. и др. Особенности микроструктуры феррито-мартенситной (12 % Cr) стали ЭК-181 после термообработок по разным режимам // ЖТФ. 2012. Вып. 1, № 82. С. 52–58.

13. Синякова Е. А. Механизмы деформации и разрушения ферритно-мартенситной стали ЭК-181: влияние нано(субмикро-)структурного поверхностного слоя / Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата технических наук. Томск, 2012.

14. Смирнов М. А., Счастливцев В. М., Журавлев Л. Г. Основы термической обработки стали: учебное пособие. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 495.

15. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов: Учебник для вузов, 4-е издание. М.: Металлургия, 1986. С. 480.

16. Leslie W. C., Hombogen E. Physical metallurgy of steels. In Physical Metallurgy, Fourth, revised and enhanced edition / Edited by Robert W. Cahn, Peter Haasen. Vol. II. North-Holland, 1996. P. 1042.

17. Гудремон Э. Специальные стали. Издание второе сокращенное и переработанное / Пер. с нем. Под ред. А. С. Займовского, М. Л. Бернштейна, В. С. Меськина. Т. 1. М: Металлургия, 1966. С. 737.

18. Heat Treating of Stainless Steels. Revised by Joseph Douthett. ASM Handbook 4. 1990. P. 769–792.

19. Danon A., Alamo A. Behavior of Eurofer97 reduced activation martensitic steel upon heating and continuous cooling // J.N.M. 2002. P. 307–311, 479–483.

20. Sakamoto Y., Hanada U. Effect of heat treated structure on diffusion of hydrogen in martensitic type 403 stainless steel // Trans. JIM. 1977. Vol. 18. P. 466–470.

21. Гольдштейн М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г. Специальные стали. Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1985. С. 408.

22. Тюменцев А. Н., Чернов В. М., Леонтьева – Смирнова М. В. Особенности микроструктуры феррито-мартенситной (12 % Cr) стали ЭК-181 после термообработок по разным режимам // ЖТФ. 2012. № 82. С. 52–58.

23. Klueh R. L., Hashimoto N., Maziasz P. J. Development of new nano-particle-strengthened martensitic sreels // Scripta Materialia. 2005. № 53. С. 275–280.

24. Yokota T., Shiraga T. Evaluation of hydrogen content trapped by vanadium // JSIJ International. 2003. Vol. 43. P. 534–538.

INVESTIGATION OF HYDROGEN INTERACTION WITH FERRITE-MARTENSITE STEEL RUSFER-EK-181

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

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

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 precipitation of fine carbides/carbonitrides results in appreciable increase of hydrogen sorption.

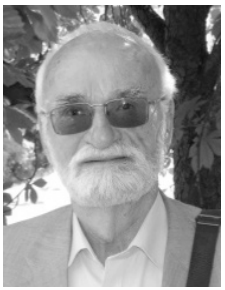
СПИСОК УЧАСТНИКОВ КОНФЕРЕНЦИИ



Абросимова
Галина
Вячеславовна,
студент,
РХТУ,
Москва,
abrostg@mail.ru



Беграмбеков
Леон
Богданович,
профессор,
НИЯУ МИФИ,
г. Москва, Россия,
lbb@plasma.mephi.ru



Беловодский
Лев
Федорович,
главный научный
сотрудник,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
г. Саров, Россия,
belovodsky@otd5.vhiief.ru



Березина
Ирина
Евгеньевна,
инженер,
НИЯУ МИФИ,
г. Москва, Россия,
ira.berezina@mail.ru



Бобырь
Николай
Павлович,
инженер,
НИЦ «Курчатовский
институт»,
г. Москва, Россия,
koleksteel@mail.ru

Бузанов
Григорий
Алексеевич,
студент,
МГАТХТ,
г. Москва, Россия,
gbuzanov@yandex.ru

Букин
Алексей
Николаевич,
аспирант,
РХТУ,
г. Москва, Россия



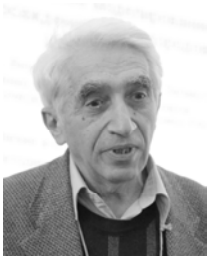
Бурлакова
Марина
Александровна,
инженер,
НИЯУ МИФИ,
г. Москва, Россия,
Mephistka@mail.ru



Вертей
Антон
Викторович,
инженер-
исследователь,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
г. Саров, Россия,
arkad@triton.vniief.ru



Гаспарян
Юрий
Микаэлович,
Доцент,
НИЯУ МИФИ,
г. Москва, Россия,
yura@plasma.mephi.ru



Городецкий
Александр
Ефимович,
в.н.с.,
ИФХЭ
им А.Н. Фрумкина
РАН,
г. Москва, Россия,
aegorodetsky@mail.ru



Идалов
Владимир
Александрович,
студент,
НИЯУ МИФИ,
г. Москва, Россия,
vpfilippov@mephi.ru



Дмитриенко
Александр
Николаевич,
инженер,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
г. Саров, Россия,
arkad@triton.vniief.ru



Искандарова
Елена
Фаукатовна,
инженер-технолог,
ФГУП
«ПО "Маяк"»,
г. Озерск, Россия,
mayak@po-mayak.ru



Евсин
Арсений
Евгеньевич,
студент,
НИЯУ МИФИ,
г. Москва, Россия,
evsin08@yandex.ru



Калашников
Алексей
Николаевич,
Главный специалист
Дирекции по науч-
но-техническому
комплексу,
Госкорпорация
«Росатом»,
г. Москва, Россия,
ANKalashnikov@rosat
om.ru



Елец
Дмитрий
Игоревич,
аспирант,
СПбГУ,
г. Санкт-Петербург,
Россия,
dmitriy.yelets@gmail.com



Калин
Борис
Александрович,
профессор,
НИЯУ МИФИ,
г. Москва, Россия,
bakalin@mephi.ru



Забавин
Евгений
Валерьевич
инженер-
исследователь,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
г. Саров, Россия,
arkad@triton.vniief.ru



Каплевский
Александр
Сергеевич,
студент,
НИЯУ МИФИ,
г. Москва, Россия,
alexk1989@mail.ru

Киреева
Лилия
Валентиновна,
м.н.с.,
ГНЦ НИИАР,
Москва, Россия,
lily.kv@mail.ru



Левин
Иван
Сергеевич,
инженер,
МГУ,
г. Москва, Россия,
is.levin@physics.
msu.ru

Колесник
Михаил
Юрьевич,
студент,
МФТИ,
г. Москва, Россия,
kolesnik.mikhail@gmail.
com



Логинов
Михаил
Владимирович,
инженер-
исследователь,
РФЯЦ ВНИИЭФ,
г. Саров, Россия,
loginov_mv@mail.ru



Компаниец
Татьяна
Николаевна,
профессор,
НИИФ СПбГУ,
г. Санкт-Петербург,
Россия,
kompaniets@pobox.
spbu.ru



Максимкин
Игорь
Петрович,
инженер-
исследователь,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
г. Саров, Россия,
arkad@triton.vniief.ru



Кудияров
Виктор
Николаевич,
инженер,
ТПУ,
г. Томск, Россия,
victor31479@mail.ru



Мальгин
Андрей
Геннадьевич,
н.с.,
ОАО «ВНИИНМ»,
г. Москва, Россия,
malgin@bochvar.ru



Куксин
Алексей
Юрьевич,
с.н.с.,
ОИВТ РАН,
alexey.kuksin@gmail.com



Медведев
Павел
Николаевич,
аспирант,
НИЯУ МИФИ,
г. Москва, Россия,
fishhead@yandex.ru

Милешкина
Ольга
Юрьевна,
инженер-технолог,
ВНИИНМ,
г. Москва, Россия,
subdiv345@gmail.com

Надежина
Ольга
Михайловна,
н.с.,
РФЯЦ ВНИИЭФ,
г. Саров, Россия,
OLGA.VAROCHKIN
A@GMGMA.COM



Мовенко
Дмитрий
Александрович,
инженер,
НИТУ МИСиС,
г. Москва, Россия,
gikotelnikov@yandex.ru

Никитин
Антон
Владимирович,
студент,
РХТУ
им. Д. И. Менделеева,
г.Москва, Россия,
nikitin_89@mail.ru



Морозов
Александр
Николаевич,
с.н.с.,
ННЦ ХФТИ,
г. Харьков, Украина,
morozov@kipt.kharkov.ua



Перлович
Юрий
Анатольевич,
в.н.с.,
НИЯУ МИФИ,
г. Москва, Россия,
yuperl@mail.ru



Морозова
Татьяна
Александровна,
н.с.,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
г. Саров, Россия,
tatalex1981@mail.ru

Петрова
Валерия
Игоревна,
студент,
РХТУ
им. Д. И. Менделеева,
г. Москва, Россия



Мурзинова
Мария
Александровна,
в.н.с.,
ИПСМ РАН,
г.Уфа, Россия,
mma@imsp.da.r



Писарев
Александр
Александрович,
профессор,
НИЯУ МИФИ,
г. Москва, Россия,
pisarev@plasma.
mephi.ru



Попов
Владимир
Витальевич,
нач. лаб.,
РФЯЦ ВНИИЭФ,
г. Саров, Россия,
arkad@triton.vniief.ru

Сабуров
Николай
Сергеевич,
инженер-технолог,
ВНИИНМ,
г. Москва, Россия,
subdiv345@gmail.com



Прыкина
Ирина
Геннадьевна,
зам. нач. отдела,
ВНИИНМ,
г. Москва, Россия
iprykina@yandex.ru

Савватимова
Ирина
Борисовна,
с.н.с.
ФГУП
«НИИ НПО "ЛУЧ"»
г. Подольск, Россия,
isavvatim@mail.ru

Растунова
Ирина
Леонидовна,
доцент,
РХТУ
им. Д. И. Менделеева,
г. Москва, Россия,
rastunov@rctu.ru



Садвакасова
Алия
Оразалиновна,
м.н.с.,
ИАЭ НЯЦ РК,
г. Курчатов,
Казахстан,
sadvakassova@nnc.kz



Розенкевич
Михаил
Борисович,
профессор,
РХТУ,
г. Москва, Россия,
rozenkev@rctu.ru



Сазонов
Алексей
Борисович,
доцент,
РХТУ,
г. Москва, Россия,
absazonov@mail.ru

Румянцева
Юлия
Николаевна,
инженер-исследователь,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
г. Саров, Россия
fedorburd@mail.ru



Селезнева
Людмила
Владимировна,
н.с.,
НПЦ ИНТЕКО,
Москва, Россия,
Selezneva_LV@bk.ru



Стальцов
Максим
Сергеевич,
инженер,
НИЯУ МИФИ,
г. Москва, Россия,
m.staltsov@gmail.com

Тырышкина
Алена
Александровна,
студент,
ТПУ,
г. Томск, Россия,
tirishkina@sibmail.com



Суфиярова
Лилия
Котдусовна,
студент,
УГАТУ,
г. Уфа, Россия,
sufka@mail.ru

Фазылов
Рустам
Рашитович,
инженер,
ВНИИТФ,
г. Снежинск, Россия



Тажибаева
Ирина
Лашкаровна,
зам. директора,
ИАЭ НЯЦ РК,
г. Алматы, Казахстан,
tazhibayeva@ntsc.kz



Феоктистова
Ирина
Сергеевна,
инженер-
исследователь,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
г. Саров, Россия,
arkad@triton.vniief.ru

Тараканов
Павел
Владимирович,
инженер,
ООО «ИЦП МАЭ»,
г. Москва, Россия,
tarakanov@nikiet.ru



Царев
Максим
Владимирович,
н.с.,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
г. Саров, Россия,
mtsarev@rol.ru



Тихонов
Василий
Валерьевич,
инженер-
исследователь,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
г. Саров, Россия,
arkad@triton.vniief.ru



Чеботов
Александр
Юрьевич,
студент,
РХТУ,
г. Москва, Россия,
fishhtad@yandex.ru



Чепель
Владислав
Евгеньевич,
аспирант,
НИИФ СПбГУ,
г. Санкт-Петербург,
Россия,
chepelv@mail.ru



Шмаков Андрей
Александрович,
зам. нач. отдела
гос. политики
в сфере
нанотехнологий,
профессор,
Министерство
образования
и науки РФ,
г. Москва, Россия,
shmakov@mon.gov.r



Черкез
Дмитрий
Ильич,
инженер, МИФИ,
г. Москва, Россия,
cherkez@list.ru



Юхимчук
Александр
Аркадьевич,
аспирант,
СПбГУ,
г. Санкт-Петербург,
Россия,
dr_livse@mail.ru



Чернов
Иван
Ильич,
профессор,
НИЯУ МИФИ,
г. Москва, Россия,
i_chernov@mail.ru



Юхимчук
Аркадий
Аркадьевич,
начальник
научно-иссл. отдела,
РФЯЦ-ВНИИЭФ,
г. Саров, Россия,
arkad@triton.vniief.ru



Арчаков Юрий Иванович
(17 июня 1928 г. – 27 марта 2012 г.)

25 марта 2012 г. скончался доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ Ю. И. Арчаков – известный ученый физико-химик, специалист в области исследования систем «водород-металл» и защиты металлов от коррозии.

С 1957 г. Ю. И. Арчаков работал во Всесоюзном научно-исследовательском институте нефтехимических процессов (ВНИИНефтехим), с 1969 г. руководит лабораторией физико-химических исследований и защите металлов от коррозии. С 1995 г. до последнего времени он являлся председателем Совет директоров ЗАО «НПО «Ленкор». Ю. И. Арчаков создал и с 1969 по 1975 гг. руководил Кафедрой теоретических основ материаловедения Ленинградского Технологического института. Под его руководством защищены более 20 кандидатских и 5 докторских диссертаций.

Ю. И. Арчаков разработал теорию водородостойкого легирования металлов и сплавов и теоретические основы защиты металлов от газонасыщения.

Им установлено, что водородоустойчивость сталей обусловлена природой карбидной фазы и ее химический составом. Ю. И. Арчаковым выполнены фундаментальные исследования закономерностей водородной коррозии сталей, разработаны рекомендации по применению конструкционных марок сталей в водородсодержащих средах. В последние годы жизни Ю. И. Арчаков активно работал в области промышленной безопасности нефтеперерабатывающих предприятий.

Ю. И. Арчаков являлся членом научного совета по проблеме «Электрохимия и коррозия металлов» при РАН (1992); членом Нью-Йоркской АН (1995); членом научного совета по проблеме «Разработка мер защиты металлов от коррозии» ГКНТ СССР и научного совета по проблеме «Новые процессы получения и обработки металлических материалов» АН СССР; председателем областного комитета «Коррозия и защиты материалов» при Ленинградском областном совете НТО СССР (1976–1989). Ю. А. Арчаков внес значительный вклад в работу Совета главных механиков нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий России и стран СНГ.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абросимова Г. В. 257
Авдюхина В. М. 426
Акимова О. В. 426
Архипов И. И. 116
Афанасьев В. А. 510

Б

Бадыгеев А. А. 510
Баранов В. Г. 370
Барсуков Н. И. 180, 284
Батеев А. Б. 420
Бегрambеков Л. Б. 482
Бекман И. Н. 194
Беловодский Л. Ф. 98, 510
Бережко П. Г. 379, 385
Березина И. Е. 154
Бойцов И. Е. 543
Букин А. Н. 495
Буланников А. С. 385
Бурлакова М. А. 302, 370
Буховец В. Л. 116

В

Вертей А. В. 441
Виноградов Ю. И. 55

Г

Галицкий А. Г. 361
Гаспарян Ю. М. 471
Голубков А. Н. 55
Гордеев А. А. 482
Гордиенко Ю. Н. 180, 284
Городецкий А. Е. 116
Гришечкин С. К. 55, 441
Грунин А. В. 482

Д

Демин А. М. 55
Демин Д. Л. 55
Денисов Е. А. 573
Дмитриенко А. Н. 543
Долинский Ю. Н. 521

Е

Евсин А. Е. 482

Ж

Журба В. И. 361

З

Забавин Е. В. 379
Залавутдинов Р. Х. 116
Захаров А. П. 116
Зуев Ю. Н. 521

И

Идалов В. А. 420
Исаенкова М. Г. 407

К

Калашников А. Н. 10
Калин Б. А. 10, 302
Каплевский А. С. 482
Касаткин Г. Н. 505
Кенжин Е. А. 180, 194, 284
Колодий И. В. 361
Компаниец Т. Н. 129, 573
Котельников Г. И. 505
Кудияров В. Н. 553
Кужель М. П. 510
Кулиш В. Г. 361
Кульсартов Т. В. 180, 194, 284
Кульсартова А. В. 180
Куприн А. С. 361
Кустова Г. П. 510

Л

Лауэр Ю. А. 420
Левин И. С. 426
Лидер А. М. 553
Ломино Н. С. 361
Лопаев М. С. 505

М

Магомедбеков Э. П. 218, 257
Максимкин И. П. 543
Малков И. Л. 441
Мальгин А. Г. 392
Маренков Е. Д. 450
Медведев П. Н. 407
Мовенко Д. А. 505
Мокрушин В. В. 379, 385
Морозов А. Н. 361
Морозова Т. А. 510
Мурзинова М. А. 338, 561, 573
Мусяев Р. К. 532

Н

Неклюдов И. М. 361
Никитин А. В. 257
Никулина А. В. 392

О

Овчаренко В. Д. 361

П

Перевозчиков В. В. 55
Перлович Ю. А. 407
Петрова В. И. 495
Писарев А. А. 450
Половинкин П. Е. 385
Понкратов Ю. В. 180, 284
Прыкина И. Г. 170
Пушилина Н. С. 553

Р

Растунова И. Л. 218, 274
Ревкевич Г. П. 426
Ривкис Л. А. 170
Родин А. М. 55
Розенкевич М. Б. 218
Румянцева Ю. Н. 510

С

Садвакасова А. О. 180, 284
Сазонов А. Б. 232, 257
Сапрыкин И. В. 521
Семенов А. А. 170
Скрытный В. И. 370
Суфиярова Л. К. 561
Сухаренко В. И. 510

Т

Тагиров Р. М. 510
Тажибаева И. Л. 180
Тажибаева И. Л. 194, 284
Тарасов Б. А. 370
Тер-Акопьян Г. М. 55
Тихонов В. В. 532
Третьякова С. Г. 274
Тулубаев Е. Ю. 180, 284
Туманова Н. Ю. 543
Тырышкина А. А. 553

Ф

Фазылов Р. Р. 521
Филиппов В. П. 420
Фильчагин С. В. 441

Х

Хабаров Ю. А. 543
Харитонов В. М. 55

Ц

Царев М. В. 379, 385
Царева С. М. 510
Цветков И. В. 154, 450

Ч

Чеботов А. Ю. 274
Чернов И. И. 10, 302, 370

Ш

Шевнин Е. В. 543
Шевяков А. Ю. 392
Шикин И. В. 573
Шмаков А. А. 10
Шорников Д. П. 370

Ю

Юхимчук А. А. 55, 441, 543, 573

Я

Ярко С. С. 450

Научное издание

Взаимодействие изотопов водорода
с конструкционными материалами. IHISM′11 JUNIOR

Сборник докладов Седьмой международной
школы молодых ученых и специалистов

Компьютерная подготовка оригинала-макета: *С. Н. Фролова*, *С. В. Макеева*

Подписано в печать 20.07.2012 Формат 70×108/16.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 52,5 Уч.-изд. л. ~ 38,23
Тираж 120 экз. Зак. тип. 902-2012

Отпечатано в Издательско-полиграфическом комплексе
ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»
607188, г. Саров Нижегородской обл., ул. Силкина, 23

г. ЗВЕНИГОРОД, 24-28 ОКТЯБРЯ 2011 г.

