



Сборник докладов Восьмой Международной  
Школы молодых ученых и специалистов  
им. А.А. Курдюмова. IHISM 12 JUNIOR  
г. Нижний Новгород, 17-21 сентября 2012 г.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ



**IHISM 12 Junior**

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

**Сборник докладов Восьмой Международной школы  
молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова**

# **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM'12 JUNIOR**



г. Нижний Новгород, 17–21 сентября 2012 г.

Под редакцией доктора технических наук А. А. Юхимчука

Саров  
2013

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'12 JUNIOR:** сборник докладов Восьмой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова (сост. А. А. Юхимчук, А. В. Бучирин, В. В. Тихонов) / Под ред. д-ра техн. наук А. А. Юхимчука. – Саратов: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2013. – 348 с.: ил.

ISBN 978-5-9515-0245-2

Сборник содержит доклады, представленные на Восьмую Международную школу молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'12 JUNIOR».

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

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

Редколлегия с большой благодарностью отмечает работу П. Г. Бережко, А. Н. Голубкова, Е. А. Денисова, д-ра физ.-мат. наук Б. А. Калина, В. Г. Клевцова, И. Л. Малкова, Р. К. Мусяева, А. А. Селезенева, Ю. А. Хабарова, В. М. Шарапова, А. А. Юхимчука, взявших на себя нелегкий труд рецензирования статей.

УДК 564.11  
ББК 24.121

ISBN 978-5-9515-0245-2

© ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2013

# **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM'12 JUNIOR**

г. Нижний Новгород, 17–21 сентября 2012 г.

## **Организаторы и спонсоры Школы**

ФГУП «Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики» (ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»).

Российский фонд фундаментальных исследований, грант № 12-08-06833.

Общество с ограниченной ответственностью «ЭКОСХИМ – ХТ».

## **Международный научно-организационный комитет**

### **Председатель:**

Ильяев Р. И. – академик РАН, РФЯЦ-ВНИИЭФ

### **Зам. председателя:**

Юхимчук А. А. – д-р техн. наук, РФЯЦ-ВНИИЭФ

Калин Б. А. – д-р физ.-мат. наук, профессор, НИЯУ МИФИ

### **Члены оргкомитета:**

Беловодский Л. Ф. – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

Вербецкий В. Н. – МГУ, Россия

Глугла М. – ТЛК, Германия

Неклюдов И. М. – ННЦ ХФТИ, Украина

Компаниец Т. Н. – НИИФ СПбГУ, Россия

Курнаев В. А. – НИЯУ МИФИ, Россия

Калашников А. Н. – Росатом, Россия

Магомедбеков Э. П. – РХТУ, Россия

Тажибаева И. Л. – ИАЭ НЯЦ РК, Казахстан

Хассанайн А. – Университет Пурдю, США

Шарапов В. М. – ИФХ РАН, Россия

Шмайда В. Т. – Университет Рочестера, США

## **Исполнительный оргкомитет**

### **Председатель:**

В. В. Попов – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

**Члены комитета:**

Баурин А. Ю. – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия  
Благина И. И. – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия  
Борис В. Н. – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия  
Бурлакова М. А. – НИЯУ МИФИ, Россия  
Вертей А. В. – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия  
Воронцова О. С. – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия  
Елманов Г. Н. – МОМ, Россия  
Козлова Е. В. – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия  
Куличкова Е. В. – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия  
Михайлова Т. В. – МОМ, Россия  
Миронов В. Е. – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия  
Мишустина И. Ю. – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия  
Окутин П. Г. – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия  
Пиманихин С. А. – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия  
Рогачев В. Г. – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия  
Тихонов В. В. – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия  
Чернов И. И. – НИЯУ МИФИ, Россия  
Чувиковский А. В. – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

**Секретари:**

Максимкин И. П. – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия  
Феоктистова И. С. – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Предисловие</b> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 7   |
| <b>Секция 1. Кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода с твердыми телами, включая эффекты накопления радиогенного гелия</b>                                                                                                                                                                                                 |     |
| <i>Буснюк А. О., Алимов В. Н., Ливищ А. И.</i> Композитные мембраны Pd-V-Pd для выделения водорода .....                                                                                                                                                                                                                                    | 10  |
| <i>Денисов Е. А., Компаниец Т. Н., Мурзинова М. А., Юхимчук А. А.</i> Накопление и транспорт водорода в ферритно-мартенситной стали РУСФЕР-ЭК-181 .....                                                                                                                                                                                     | 32  |
| <i>Кулиш В. Г., Морозов А. Н., Журба В. И., Мац А. В., Неклюдов И. М., Проголаева В. А.</i> Структурные превращения в стали X18H10T, индуцированные имплантацией дейтерия. Часть 1. Облучение при 295 К ...                                                                                                                                 | 47  |
| <i>Альбот Д. В., Витошнев В. В., Денисов Е. А., Иванова С. В.</i> Определение параметров взаимодействия водорода с циркониевым сплавом Э-110 методом водородопроницаемости .....                                                                                                                                                            | 62  |
| <i>Дьянов Н. Ю., Гусев А. В., Вострухин О. А.</i> Исследование водородопроницаемости мембран из сплавов PdY(7 %), PdIn(6 %)Ru(0,5 %) Co(0,5 %), PdIn(6 %)Ru(0,5 %)Co(1 %) .....                                                                                                                                                             | 72  |
| <i>Злыгостев Г. А., Денисов Е. А., Витошнев В. В., Габис И. Е., Сидоров Н. И.</i> Водородопроницаемость сплавов на основе никелида титана .....                                                                                                                                                                                             | 78  |
| <i>Надежина О. М., Стеньгач А. В., Селезнев А. А.</i> Модель диффузионно-контролируемой кинетики сорбции изотопов водорода полидисперсными материалами .....                                                                                                                                                                                | 84  |
| <b>Секция 2. Влияние изотопов водорода на свойства конструкционных материалов</b>                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
| <i>Бойцов И. Е.</i> Методы механических испытаний конструкционных материалов в среде водорода .....                                                                                                                                                                                                                                         | 94  |
| <i>Дмитриенко А. Н., Хабаров Ю. А.</i> Исследование конструкционных материалов элементов систем высокого давления водорода .....                                                                                                                                                                                                            | 107 |
| <i>Бойцов И. Е., Michler Th., Туманова Н. Ю., Шевнин Е. В., Юхимчук А. А.</i> Влияние добавки кислорода в водороде на стойкость сталей 1.1200 и 1.4301 к водородному охрупчиванию .....                                                                                                                                                     | 115 |
| <i>Малков И. Л.</i> Гелиевая хрупкость конструкционных материалов                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
| <i>Максимкин И. П., Баурин А. Ю., Бойцов И. Е., Малков И. Л., Шевнин Е. В., Юхимчук А. А.</i> Влияние водорода и радиогенного <sup>3</sup> He на механические свойства сплава ХН35ВТЮ .....                                                                                                                                                 | 135 |
| <i>FENG Jie, TAN Yun, TAO Ping, FAN Ying.</i> Effect of fracture surface fractal dimension on hydrogen concentration of stainless steels .....                                                                                                                                                                                              | 144 |
| <i>Огородников В. А., Юхимчук А. А., Мочалов М. А., Андраманов А. В., Баурин А. Ю., Бликов А. О., Бойцов И. Е., Ерунов С. В., Максимкин И. П., Малков И. Л., Пупков А. С., Шевнин Е. В.</i> Динамический предел текучести и откольная прочность сталей ЭИ659, ЭИ787-ВД и 30ХГСА в исходном и предварительно наводороженном состояниях ..... | 153 |

### Секция 3. Гидриды и гидридные превращения

|                                                                                                                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Киреева Л. В., Горячев А. В., Иванова И. А., Волкова И. Н.</i> Особенности образования гидридов в оболочках негерметичных твэлов ВВЭР высокого выгорания .....                   | 162 |
| <i>Искандарова Е. Ф., Рудских В. В., Капитонов В. И.</i> Изучение процесса термического разложения мелкодисперсного порошка гидрида циркония в потоке инертного газа-носителя ..... | 169 |
| <i>Искандарова Е. Ф., Рудских В. В., Капитонов В. И.</i> Синтез гидридов <i>d</i> -элементов IV группы .....                                                                        | 179 |

### Секция 4. Аппаратура и методы исследования

|                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Добротворский А. М.</i> Проблемы эксплуатации нефтехимического оборудования, работающего в водородсодержащих средах .....                                                                                                                                    | 188 |
| <i>Денисов Е. А.</i> Современные методы измерения низких и сверхнизких давлений в газовой среде .....                                                                                                                                                           | 199 |
| <i>Беловодский Л. Ф., Хапов А. С.</i> Очистка газов от трития .....                                                                                                                                                                                             | 216 |
| <i>Вихлянцева О. П., Виноградов Ю. И., Курякин А. В., Вьюшин А. Н., Сулин А. Н.</i> Распределенная автоматизированная система для радиометрического контроля объемной активности газоздушных смесей .....                                                       | 260 |
| <i>Тихонов В. В., Балуев В. В., Юхимчук А. А.</i> Регистрация спектров комбинационного рассеяния водорода при высоких давлениях .....                                                                                                                           | 271 |
| <i>Мокрушин В. В., Царева И. А., Кремзуков И. К., Федоров А. А., Беляев И. А.</i> Применение метода сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа для исследования образцов гидрида титана после их термического разложения .....     | 278 |
| <i>Царев М. В., Коришунов К. В., Мокрушин В. В., Потанин А. А., Дудоров И. В., Горелов В. В., Шаповалов А. М., Забавин Е. В.</i> Разработка метода импедансной спектроскопии порошковых материалов применительно к исследованию металлических гидридов .....    | 288 |
| <i>Царев М. В., Забавин Е. В., Баикин Р. М., Мокрушин В. В., Царева И. А., Половинкин П. Е., Волонин М. В.</i> Химическая очистка поверхности металлического ванадия для его использования в термодесорбционных генераторах изотопов водорода .....             | 300 |
| <i>Баурин А. Ю., Бликов А. О., Мочалов М. А., Аринин В. А., Огородников В. А., Рыжков А. В., Юхимчук А. А.</i> Аппаратура, методика и результаты экспериментов по измерению квазиизэнтропической сжимаемости дейтерия и гелия при давлениях 1500–5000 ГПа ..... | 309 |
| <i>Ситдииков Д. Т.</i> Исследования металлов, содержащих изотопы водорода методами ЭПР спектроскопии .....                                                                                                                                                      | 319 |
| <i>Попов В. В.</i> Применение многосеточных методов в математическом моделировании .....                                                                                                                                                                        | 327 |
| <b>Список участников</b> .....                                                                                                                                                                                                                                  | 337 |
| <b>Авторский указатель</b> .....                                                                                                                                                                                                                                | 345 |

## ПРЕДИСЛОВИЕ

17–21 сентября 2012 г. на борту комфортабельного теплохода «Георгий Жуков», курсирующего по великой русской реке Волге по маршруту Нижний Новгород – Елабуга – Нижний Новгород была проведена Восьмая Международная школа-конференция «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» им. А. А. Курдюмова. Школа является передвижной, территориально незакрепленной (она проводилась в Петрозаводске в 2005 и 2006 гг., С.-Петербурге в 2007 г., Н. Новгороде (теплоход Г. Жуков) в 2008 г., Сарове в 2009 г., Воронеже в 2010 г., Звенигороде в 2011 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 работе Школы-конференции приняли участие 70 специалистов (17 лекторов, 53 слушателя, 39 участников моложе 35 лет) из 15 различных организаций, в основном входящих в состав Росатома, РАН и Минобрнауки. Из них 63 участника из российских организаций и 7 иностранных граждан из Украины и Китая. Для участников Школы было прочитано 17 специализированных лекций. Слушатели Школы – молодые ученые и специалисты – сделали 31 доклад, в которых представили результаты своей научно-исследовательской деятельности.

В рамках Школы-конференции проведен конкурс на лучший доклад, представленный молодым специалистом по каждой из научных секций. Победителями конкурса стали:

- по секции 1 *«Кинетика и термодинамика взаимодействия водорода с твердыми телами»* – А. Н. Букин (РХТУ), Н. Дьянов (РФЯЦ-ВНИИЭФ);
- по секции 2 *«Влияние изотопов водорода на свойства конструкционных материалов»* – И. П. Максимкин (РФЯЦ-ВНИИЭФ), Peng Lixia (КАИФ, Китай);
- по секции 3 *«Гидриды и гидридные превращения»* – Л. В. Киреева (НИИАР), М. В. Царев (РФЯЦ-ВНИИЭФ);
- по секции 4 *«Методы и аппаратура»* – В. В. Тихонов (РФЯЦ-ВНИИЭФ), А. О. Бликов (РФЯЦ-ВНИИЭФ).

Кроме того, специальными дипломами награждены по секции 1 Д. В. Альбот «За быстрое освоение темы», а по секции 4 Д. Т. Ситдилов «За открытие метода ЭПР для участников школы».

Помимо насыщенной научной программы, участники Школы посетили с экскурсиями приволжские города и поселки: Н. Новгород, Чистополь, Елабугу, Нижнекамск, Казань, Макарьевский монастырь.

Оргкомитет благодарит за помощь в организации и спонсорскую поддержку ФГУП «Российский федеральный ядерный центр – ВНИИЭФ», Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 12-08-06833), общество с ограниченной ответственностью «ЭКОСХИМ – ХТ».

## РЕШЕНИЕ

По результатам проведения Школы-конференции ее участниками были сделаны следующие выводы:

- программа Школы-конференции, а также уровень представленных работ соответствовали основным направлениям, представляющим интерес для мировой науки и развиваемым ведущими научными организациями и лабораториями мира;

- Россия на сегодняшний день сохранила научный потенциал, позволяющий вести разработки и исследования по тематике мероприятия на мировом уровне;

- проведенная Школа-конференция способствует подготовке кадров высшей квалификации в данном научном направлении.

Участниками Школы-конференции принято

## РЕШЕНИЕ

провести следующую, 9-ю, Международную школу-конференцию молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM» в 2014 году в рамках 5-й Международной конференции с одноименным названием.

СЕКЦИЯ 1

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

---

---

## КОМПОЗИТНЫЕ МЕМБРАНЫ Pd-V-Pd ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

А. О. Буснюк, В. Н. Алимов, А. И. Ливиниц

СПбГУТ им. М. А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург

Транскристаллический перенос водорода в ванадии происходит быстрее, чем в любом другом металле, и, в частности, более чем на порядок быстрее, чем в палладии и его сплавах, традиционно используемых в качестве материала мембран для селективного выделения водорода из газовых смесей. Исследуется пропускание водорода мембранами из ванадия, входная и выходная сторона которых покрыта тонким слоем палладия (Pd-V-Pd), защищающим мембрану от коррозии и обеспечивающим каталитическую диссоциацию молекул  $H_2$ . Скорость пропускания водорода композитными мембранами Pd-V-Pd плоской и трубчатой формы и мембранами из Pd исследуется в диапазоне давлений водорода от  $10^{-2}$  до  $6 \cdot 10^5$  Па при 400 °С. При низких давлениях скорость пропускания водорода мембранами Pd-V-Pd и мембранами из Pd оказывается практически одинаковой, тогда как при высоких давлениях мембраны Pd-V-Pd пропускают водород в 20 раз быстрее, чем палладиевые. Обсуждаются физико-химические причины этого явления, а также проблемы долговременной стабильности и механической устойчивости композитных мембран Pd-V-Pd плоской и трубчатой формы в атмосфере  $H_2$ .

### Введение

Химическая энергия органических топлив (природного газа, дизельного топлива, метанола, биотоплива) может быть *напрямую* преобразована в электричество с помощью топливных элементов. Поскольку электроэнергия генерируется в этом случае, минуя тепловой цикл, здесь нет ограничений КПД по теореме Карно и КПД превращения химической энергии в электрическую может далеко превосходить КПД, достижимый с помощью традиционных электрогенераторов. Электрохимические генераторы (ЭХГ) на топливных элементах не имеют движущихся частей, бесшумны, экологичны. В силу этих преимуществ они имеют *огромный потенциальный рынок*: от источников питания для портативных компьютеров и средств связи до судовых двигателей и генерирующих электростанций.

Наибольшее развитие получили топливные элементы на основе твердодополномерных электролитов (в англоязычной литературе это *proton exchange membrane fuel cell* – PEMFC) [1]. Топливом, которое непосредственно потребляет PEMFC является водород, который должен иметь чистоту не ниже 99,99 %, для того чтобы примеси не отравляли платиновый катализатор. Соответственно, электроэнергия производится из органического сырья по следующей схеме (рис. 1). Органическое топливо превращается в газовую смесь в химическом реакторе (риформере). Обычно это делается с помощью реакции паровой конверсии: органическое топливо смешивается с парами воды (рис. 1) и в риформере образуется газовая смесь, содержащая кроме  $H_2$  еще  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $C_nH_m$  (а также, как правило, некоторое количество  $H_2S$ ). Далее из этой смеси должен быть извлечен водород чистотой 99,99 %, из которого с помощью топливных элементов (PEMFC) генерируется электричество. На крупных установках водород требуемой чистоты выделяется с помощью короткоциклового абсорбции. Но уже для энергоустановок масштаба нескольких МВт (например, в случае электрогенераторов для судовых двигателей) этот способ оказывается слишком сложным технологически и требуемое оборудование оказывается слишком громоздким.

Много проще и эффективнее выделять водород с помощью селективных мембран. Обычно для выделения водорода необходимой чистоты применяются мембраны из сплавов палладия. Однако такие мембраны слишком дороги и их удельная производительность недостаточна. Для решения этой проблемы активно развиваются композитные мембраны, в которых тонкий слой (несколько микрон) палладия или сплава на его основе помещается на пористую подложку [2–4]. Такие мембраны способны пропускать большие потоки водорода (обычно около  $1 \text{ см}^3(\text{н.у.})/\text{см}^2/\text{с}$ , но их селективность, как правило, недостаточна.

Альтернативой являются композитные мембраны на основе металлов группы 5 (V, Nb, Ta) и сплавов на их основе. Скорость транспорта водорода через решетки этих металлов на порядки величины быстрее, чем через решетки других металлов, включая палладий [5–11]. По этой причине металлы группы 5, и в особенности V, исследовались в качестве материала мембран, сверхпроницаемых по отношению к тепловым атомам водорода и другим энергетическим водородным частицам (энергетические водородные частицы могут проникать сквозь сверхпроницаемые мембраны с вероятностью близкой к единице) [5, 6, 8–10]. Такие мембраны (в особенности из V) были предложены для отделения D/T смеси от He в реакторах управляемого термоядерного синтеза [6–8, 10, 12].

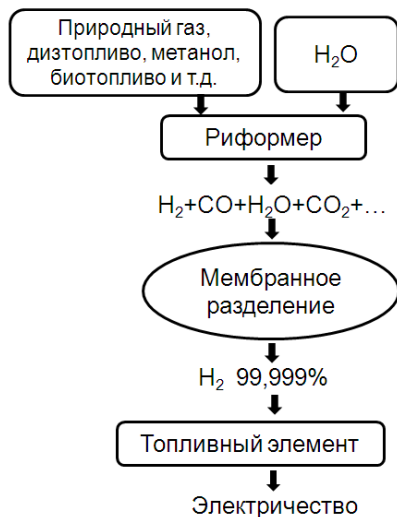


Рис. 1. Схема прямого преобразования химической энергии органического топлива в электричество

Для отделения молекулярного водорода (не надтеплового) из газовых смесей необходимо решить две проблемы. Во-первых, поверхность этих металлов покрыта плотной неметаллической пленкой (преимущественно окисной) препятствующей диссоциативной абсорбции молекулярного водорода (по этой причине эти металлы практически непроницаемы для водорода, несмотря на очень быстрый транспорт водорода сквозь их решетку) [11]. Во-вторых, несмотря на наличие такой неметаллической пленки, эти металлы подвержены дальнейшей коррозии в среде химически активных газов при рабочих температурах ( $> 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [11]. Обе проблемы решаются, если поверхность металлов группы 5 покрыта тонким слоем палладия или сплава на его основе, который, во-первых, обеспечивает каталитическую диссоциацию молекул  $\text{H}_2$ , и, во-вторых, защищает основной материал мембраны от коррозии. Если слой палладия достаточно тонок, он не приводит к существенному снижению высокого проникающего потока, который потенциально может обеспечить мембрана из металла группы 5.

Важной особенностью таких композитных мембран является их ограниченная термическая стабильность, по причине интердиффузии между покрытием и основным материалом мембраны [5, 7, 13]. Как правило, их температура не должна превышать  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Однако даже при этой максимальной температуре растворимость водорода в металлах группы 5 столь велика [10, 14], что концентрация растворенного водорода при давлениях, представляющих практический интерес, может превысить предел, обусловленный механической стабильностью материала. Несмотря на то, что растворимость водорода в ванадии является наименьшей среди металлов группы 5 [10, 14], равновесная концентрация растворенного водорода  $(c_H/c_V)_{eq}$  при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  превышает 0,25 при давлении  $P$  выше 1 бар и достигает значения 0,5 при  $P = 3$  бар. Столь высокая концентрация водорода вызывает ряд проблем. Значительная водородная дилатация может приводить к (1) нарушению герметичности соединений мембраны с конструкционными элементами, а также к (2) деструктивным механическим напряжениям, вызванным перепадом концентрации водорода поперек мембраны. (3) Весьма вероятно, что ванадий делается хрупким при таком высоком значении  $c_H/c_V$  даже при относительно высоких температурах (например,  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Литературные данные на этот счет весьма противоречивы. Так Юкава с соавторами [15] утверждают, что переход в хрупкое состояние чистого ванадия происходит при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , когда  $c_H/c_V$  достигает 0,22 (т. е. при  $P > 0,54$  бар). С другой стороны, Гар и Бирнбаум [16] нашли, что Nb не переходит в хрупкое состояние при этих условиях, и что Nb остается дуктильным при любом соотношении  $c_H/c_V$  если  $T > 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  (заметим, что Nb предрасположен к водородному охрупчиванию в большей степени, чем V [17]). (4) Необходимо предпринимать специальные меры для удаления водорода из мембранной системы при ее охлаждении во избежание повреждения мембраны при образовании гидридов.

Для преодоления этих проблем необходимо уменьшить соотношение  $c_H/c_V$  в рабочих условиях. Это может быть сделано двумя способами.

Во-первых, может быть разработан сплав на основе ванадия с оптимизированной растворимостью водорода. Было изготовлено и испытано множество подобных сплавов и некоторые из них продемонстрировали весьма хорошие характеристики по отношению к растворимости водорода и проницаемости [17–21]. Однако проницаемость мембран из таких сплавов неизбежно несколько ниже по сравнению с мембранами из чистого ванадия (типично не только по причине желаемого снижения растворимости, но также из-за снижения подвижности водорода). Основная проблема этих сплавов заключается в их недостаточной дуктильности, из-за чего возникают трудности в изготовлении проката (фольга, рубки). В результате, композитные мембраны из сплавов на основе ванадия для практического применения в настоящее время не разработаны.

Другой возможностью преодолеть проблемы, связанные с чрезмерно высокой концентрацией растворенного водорода, является повышение рабочей температуры композитной мембраны и, благодаря этому, снижение  $c_H/c_V$ . Это станет возможным с разработкой барьерного слоя, препятствующего интердиффузии материалов покрытия и подложки, но «прозрачного» для водорода, который бы повысил термическую стабильность композитной мембраны [22, 23]. С этой целью Паглиери с соавторами пытался найти сплав ванадия, устойчивый к интердиффузии с Pd [13, 20]. Несмотря на интересные и обнадеживающие результаты, эти исследования, однако, не привели к разработке практически применимых мембран.

Возможно ли все-таки изготовление работоспособной композитной мембраны на основе чистого ванадия, несмотря на наличие вышеперечисленных проблем? Мосс с соавторами продемонстрировал чрезвычайно успешную работу такой мембраны при столь низкой температуре, как 300 °C (однако при парциальном давлении  $H_2$  ниже 1 бар) [7]. Однако большинство исследователей полагают, что изготовление композитных мембран на основе ванадия, как для практических задач, так и для лабораторных исследований, является непростой задачей. В данной работе исследовалось проникновение водорода через композитную мембрану, основанную на ванадии, в широкой области давлений. Благодаря этому эксперимент проводился как в области, где проникновение водорода лимитируется диффузией в объеме, так и в области лимитирования проницаемости диссоциацией молекул водорода на поверхности мембраны. Эксперименты с мембранами плоской и трубчатой формы демонстрируют, что композитные мембраны, основанные на чистом ванадии, могут работать и имеют перспективу практического приложения.

## Теория

Если давление водорода на входе мембраны  $P_{in}$  намного выше, чем на выходе, то связь между плотностью стационарного проникающего сквозь многослойную мембрану потока водорода  $j$  и  $P_{in}$  дается уравнением [5]

$$P_{in} = \frac{j}{Z_{H_2}} \times \left[ \frac{1}{\alpha_{in}} + \left( \frac{1}{\sqrt{\alpha_{out}}} + \sqrt{4Z_{H_2}j} \sum_i \frac{l_i}{S_i D_i} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где  $Z_{H_2}$  газокINETический коэффициент,  $\alpha_{in}$  и  $\alpha_{out}$  вероятности прилипания молекул водорода соответственно к входной и выходной поверхности,  $l_i$  толщины  $i$ -го слоя,  $S_i$  и  $D_i$  растворимость водорода и коэффициент диффузии  $i$ -го слоя. Заметим, что  $j$  в уравнении (1) это газовый поток, выраженный в числе молекул  $H_2$ , в то время как водород проходит сквозь металлическую мембрану в форме атомов H (соответственно, их поток в два раза больше).

Уравнение (1) может быть легко обобщено для случая, когда давление водорода на выходе  $P_{out}$  не пренебрежимо в сравнении с  $P_{in}$  (этот случай практически важен, потому что обычно  $P_{out} \approx 1$  бар, в то время как  $P_{in}$  составляет несколько бар или даже немного превышает 1 бар):

$$P_{in} = \frac{j}{Z_{H_2}} \times \left[ \frac{1}{\alpha_{in}} + \left( \sqrt{\frac{1}{\alpha_{out}} + \frac{Z_{H_2}}{j} P_{out}} + \sqrt{4Z_{H_2}j \sum \frac{L_i}{S_i D_i}} \right)^2 \right]. \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) выражают  $P_{in}(j)$  в явном виде (выражение  $j(P_{in})$  может быть получено графически). Для лучшего прояснения физического смысла, уравнение (2) может быть переписано в форме:

$$\sqrt{P_{in} - \frac{j}{Z_{H_2} \alpha_{in}}} - \sqrt{P_{out} + \frac{j}{Z_{H_2} \alpha_{out}}} - 2j \sum \frac{L_i}{S_i D_i} = 0. \quad (3)$$

Заметим, что уравнение (3) симметрично относительно  $P_{in}$  и  $P_{out}$ . Например, можно видеть, что если  $P_{out} > P_{in}$ , водород потечет в обратном направлении (но  $j$  нужно заменить на  $-j$  в (3)).

В частном случае композитной мембраны Pd-V-Pd сумма в уравнениях (1)–(3) может быть записана как [5]

$$\sum_i \frac{l_i}{S_i D_i} = \left( \frac{l_{Pd}}{S_{Pd} D_{Pd}} \right)_{in} + \left( \frac{l_b}{S_b D_b} \right)_{in} + \frac{l_V}{S_V D_V} + \left( \frac{l_{Pd}}{S_{Pd} D_{Pd}} \right)_{out} + \left( \frac{l_b}{S_b D_b} \right)_{out}. \quad (4)$$

где  $S_{Pd}$ ,  $S_V$ ,  $S_b$ ,  $D_{Pd}$ ,  $D_V$ ,  $D_b$ ,  $l_{Pd}$ ,  $l_V$  и  $l_b$  это константы растворимости, коэффициенты диффузии водорода и толщины для слоев, соответственно, Pd, V и пограничных слоев (PdV). Индексы «in» и «out» обозначают входную и выходную стороны. Если мембрана не испытала интердиффузии [5], вклад пограничных слоев пренебрежимо мал и сумма (4) сокращается до

$$\sum_i \frac{l_i}{S_i D_i} = \left( \frac{l_{Pd}}{S_{Pd} D_{Pd}} \right)_{in} + \frac{l_V}{S_V D_V} + \left( \frac{l_{Pd}}{S_{Pd} D_{Pd}} \right)_{out}. \quad (5)$$

Рассмотрим случай, когда  $P_{in} \gg P_{out}$  и входная и выходная поверхности идентичны ( $\alpha_{in} = \alpha_{out} = \alpha$ ). В соответствии с уравнением (1), когда входное давление достаточно высоко

$$P_{in} \gg \left( \frac{1}{\alpha Z_{H_2}} \frac{1}{\sum_i \frac{l_i}{S_i D_i}} \right)^2, \quad (6)$$

проницаемость лимитируется диффузией водорода в объеме и  $j$  может быть выражен в явном виде:

$$j \approx 0,5 \frac{\sqrt{P_{in}}}{\sum_i \frac{l_i}{S_i D_i}}. \quad (7)$$

Коэффициент 0,5 появляется из-за того, что поток молекул газа  $H_2$  в два раз меньше потока транскристаллической диффузии атомов H. И наоборот, когда давление достаточно мало

$$P_{in} \ll \left( \frac{1}{\alpha Z_{H_2}} \frac{1}{\sum_i \frac{l_i}{S_i D_i}} \right)^2, \quad (8)$$

диссоциативное прилипание молекул  $H_2$  к поверхности мембраны становится лимитирующим звеном и  $j$  выражается как

$$j = \frac{1}{2} \alpha Z_{H_2} P_{in}. \quad (9)$$

Как уже упоминалось, основная проблема композитных мембран на основе ванадия связана с высокой концентрацией атомов H в ванадии. Максимальная концентрация водорода оказывается вблизи входной поверхности ванадия. Эта концентрация  $\left( c_H / c_V \right)_{in}$  может быть выражена через проникающий поток

$j$  с учетом принципа непрерывности потока и уравнения десорбции водорода.

В соответствии с законом Фика,

$$j = 0,5 D_V \frac{c_{inV} - c_{outV}}{l_V} = 0,5 D_{Pd} \frac{c_{2inPd} - c_{2outPd}}{l_{Pdout}}, \quad (10)$$

где  $c_{inV}$  и  $c_{outV}$  концентрации атомов H в ванадии на входной и выходной сторонах,  $c_{2inPd}$  и  $c_{2outPd}$  то же для выходного слоя палладия. Этот поток должен десорбироваться с выходной стороны мембраны [8]

$$j = k_{rout} c_{2outPd}^2, \quad (11)$$

где константа рекомбинации  $k_{rout}$  связана с коэффициентом прилипания [8] в соответствии с

$$k_{rout} = \frac{\alpha_{out} Z_{H_2}}{S_{Pd}^2}. \quad (12)$$

Из уравнений (10)–(12) вытекает, что максимальная концентрация атомов H в слое V

$$\left( \frac{c_H}{c_V} \right)_{in} = 2 \frac{1}{c_V} j \frac{l_V}{D_V} \left( 1 + \frac{l_{Pdout}}{l_V} \frac{D_V}{D_{Pd}} \frac{S_V}{S_{Pd}} + \frac{S_V D_V}{2 l_V} \sqrt{\frac{j}{\alpha_{out} Z_{H_2}}} \right). \quad (13)$$

На рис. 2 представлены результаты вычислений проникающего потока водорода для мембран  $\text{Pd}(2\mu\text{m})\text{-V}(100\mu\text{m})\text{-Pd}(2\mu\text{m})$ , используемых в наших экспериментах. Изотермы ( $400^\circ\text{C}$ ) плотности проникающего потока при  $P_{\text{in}} \gg P_{\text{out}}$  были построены в соответствии с уравнениями (1) и (5) при различных значениях коэффициента прилипания  $\alpha$  (при  $\alpha_{\text{in}} = \alpha_{\text{out}}$ ) (рис. 1). Для сравнения приведена (штрих-пунктирная линия) аналогичная изотерма, рассчитанная для мембраны  $\text{Pd-V}(100\mu\text{m})\text{-Pd}$  при  $\alpha = 1$  со слоями палладия, достаточно тонкими для того, чтобы не влиять на общую проницаемость мембраны. Эта изотерма показывает максимально возможный поток сквозь мембрану из ванадия толщиной 100 мкм. Более тонкая сплошная линия соединяет точки с одинаковой данной концентрацией водорода  $(c_H/c_V)_{\text{in}}$  в ванадии вблизи входной границы (вычислено с помощью уравнения (13)). Изотермы изображены пунктирной линией при  $(c_H/c_V)_{\text{in}} > 0,25$  потому что значения константы растворимости  $S_V$  и коэффициента диффузии  $D_V$  при более высоких концентрациях может отличаться от их значений для разбавленных растворов [11, 14].

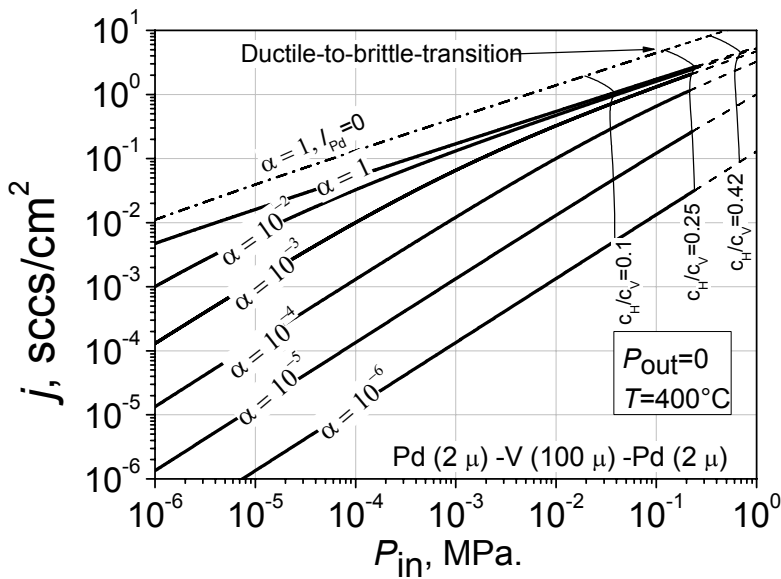


Рис. 2. Изотермы ( $400^\circ\text{C}$ ) плотности потока водорода проникающего через копитивную мембрану  $\text{Pd}(2\mu\text{m})\text{-V}(100\mu\text{m})\text{-Pd}(2\mu\text{m})$  вычисленные с помощью уравнений (1) и (5) при  $P_{\text{out}} \ll P_{\text{in}}$  и различных коэффициентах прилипания  $\alpha$  (при  $\alpha_{\text{in}} = \alpha_{\text{out}}$ ). Максимально возможный поток через ванадиевую мембрану толщиной 100 мкм показан штрих-пунктирной линией

В расчетах использовались значения  $S_{\text{Pd}} = 4,45 \cdot 10^{17} \exp(2430/RT)$   $\text{H}/(\text{cm}^3 \text{Па})^{0,5}$ ,  $S_V = 1,5 \cdot 10^{17} \exp(7810/RT)$   $\text{H}/(\text{cm}^3 \text{Па})^{0,5}$ ,  $D_{\text{Pd}} = 5,25 \cdot 10^{-3} \exp(-5760/RT)$   $\text{cm}^2/\text{с}$ ,  $D_V = 3,5 \cdot 10^{-4} \exp(-1150/RT)$   $\text{cm}^2/\text{с}$  [11],  $l_{\text{Pd}} = 2 \times (2 \times 10^{-4})$   $\text{cm}$ ,  $l_V = 0,01$   $\text{cm}$  and  $Z_{H_2} = 1,85 \cdot 10^{20}/T^{0,5}$   $\text{H}_2/(\text{cm}^2 \text{сПа})$ .

Изотермы на рис. 2 перекрывают области, в которых процессом, лимитирующим проницаемость, является объемная диффузия ( $j \propto \sqrt{P_{in}}$ , уравнения (6) и (7)), и те, в которых лимитирующим звеном является прилипание ( $j \propto P_{in}$ , уравнения (8) и (9)). Важно, что если  $P_{in} \geq 0,1$  МПа (т. е. в области давлений, представляющих практический интерес), прилипание молекул к поверхности только слабо влияет на проникающий поток до тех пор, пока  $\alpha$  остается выше, чем  $10^{-4}$  (рис. 2). Таким образом, ожидается, что проницаемость будет довольно нечувствительна к поверхностной активности палладия при  $P_{in} \geq 0,1$  МПа (хотя влияние поверхности на проницаемость тем сильнее, чем выше скорость диффузионного переноса водорода, как это имеет место для композитных мембран на основе ванадия). Благодаря этому можно рассчитывать на то, что композитные мембраны этого типа будут эффективны в среде смеси химически активных газов, типичных для конверсии углеводородных топлив. Если все же влияние химически активных газов на поверхность палладия приводит значениям  $\alpha$  существенно меньшим, чем  $10^{-4}$ , проникающий поток  $j$  будет снижаться даже при  $P_{in} \geq 0,1$  МПа (рис. 2), хотя  $j$  может оставаться существенно выше, чем в случае мембраны из сплавов палладия той же толщины. Заметим, что имеются некоторые основания полагать, что  $\alpha$  может стать существенно ниже, чем  $10^{-4}$  в атмосфере реактора водяного сдвига [2].

Стоит также отметить, что  $(c_H/c_V)_{in}$  для мембран Pd(2 $\mu$ m)-V(100 $\mu$ m)-Pd(2 $\mu$ m) заметно ниже равновесной концентрации  $(c_H/c_V)_{eq}$  даже когда проницаемость лимитирована диффузией в объеме; например,  $(c_H/c_V)_{in} \leq 0,25$  при  $P_{in} \approx 2$  бар и 400 °С (рис. 2), тогда как  $(c_H/c_V)_{eq} = 0,33$  при этих условиях. Причина заключается в том, что сопротивление транспорту водорода слоя палладия, толщиной 2 мкм, не является пренебрежимо малым.

Еще один вопрос возникает в связи с достижением столь высоких значений  $(c_H/c_V)_{eq}$  в условиях, представляющих практический интерес. Теплота хемосорбции водорода на поверхности палладия может оказаться существенно более высокой, чем энтальпия растворения водорода в ванадии. Это справедливо, по крайней мере, в случае атомарно чистой поверхности палладия (когда величина  $\alpha$  достигает 1 [24]). Если это так, то можно ожидать глубокого насыщения поверхности палладия атомами водорода при рабочей температуре, в результате чего коэффициент прилипания  $\alpha$  должен радикально снизиться. Таким образом, в общем случае  $\alpha$  является функцией  $P_{in}$  и, следовательно, построение изотермы проницаемости с помощью уравнения (1) с  $\alpha = \text{const}$  во всей области давлений вплоть до самых высоких (где  $(c_H/c_V)_{eq}$  становится сравнимой с 1), может быть сомнительным. Аргументом в пользу справедливости семейства изотерм, представленных на рисунке 2 являются экспериментально наблюдаемые величины плотности проникающего потока, которые достигают нескольких единиц  $\text{см}^3(\text{н.у.})/\text{см}^2/\text{с}$ , что не совместимо с очень низкими значениями  $\alpha$  (как это можно видеть из рис. 2). Столь высокие проникающие потоки были достигнуты в некоторых экспериментах с очень тонкими

палладиевыми мембранами [2], а также с мембранами из V/Nb с палладиевым покрытием (см. ниже, [5, 7, 20]). Физической причиной незначительности влияния насыщения поверхности могут служить неизбежно присутствующие в не сверхвысоковакуумных условиях поверхностные примеси, значительно снижающие теплоту хемосорбции водорода.

### Методика эксперимента

*Установка для измерения проницаемости мембран (рис. 3).*

Основной особенностью установки является возможность исследовать проникновение водорода в широком диапазоне входных давлений: от  $10^{-8}$  МПа до нескольких атмосфер.

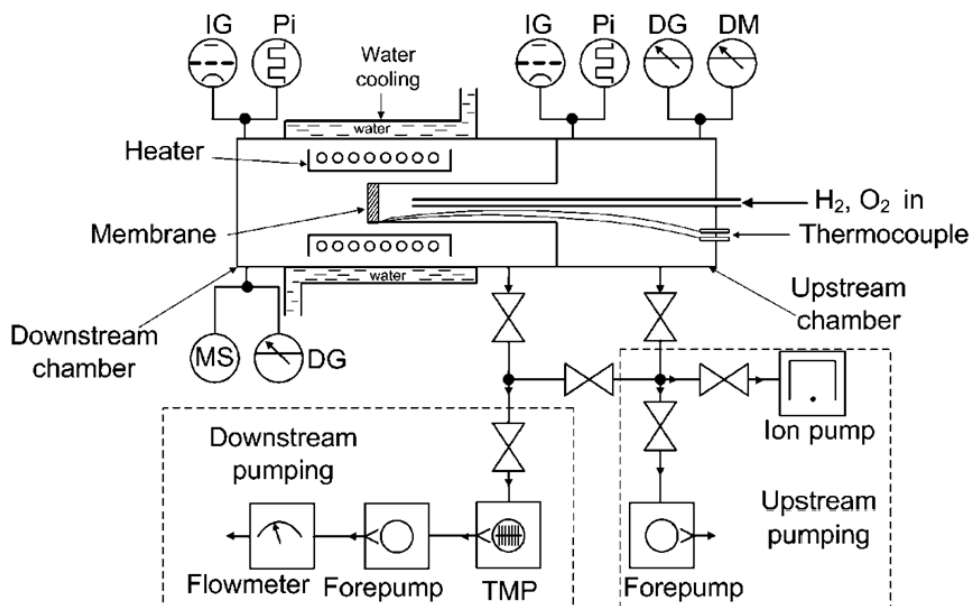


Рис. 3. Схема экспериментальной установки

При работе в вакуумном диапазоне использовались магнитоэлектрические и турбомолекулярные насосы, обеспечивающие остаточный вакуум  $\sim 10^{-7}$  Па во входной и выходной вакуумных камерах, герметично разделенных мембраной. Вакуумные давления измерялись ионизационными датчиками и датчиком Пирани. Состав газа анализировался с помощью омега-тронного масс-спектрометра. Давления выше  $10^3$  Па измерялись с помощью деформационного и диафрагмового манометров. Последний также служил для калибровки остальных датчиков. Напуск газов проводился с помощью пьезоэлектрических вентилей-напечателей.

Мембрана нагревалась нихромовым нагревателем (рис. 3 и 4,с), расположенным внутри водоохлаждаемой выходной камеры. Температура мембраны определялась с помощью термопары. Водород, чистотой 99,999 % и другие газы подавались непосредственно к мембране по трубке.

Проникающий поток определялся из увеличения давления водорода в выходной камере и известной скорости откачки, а также измерялся прямо с помощью измерителя потока, расположенного в выхлопе форвакуумного насоса (рис. 3).

### Образцы мембран

В экспериментах использовались мембранные образцы как плоской (рис. 4), так и трубчатой формы (рис. 5). *Плоские* образцы в виде дисков диаметром 1 см, вырезаны из ванадиевой фольги чистотой 99,9 % и толщиной 0,01 см. Диск ванадиевой фольги был приварен к кольцу из нержавеющей стали 12X18Н10Т толщиной 0,01 см с помощью контактной сварки. Затем мембранный диск с кольцом были покрыты с обеих сторон палладием толщиной 2 мкм, после чего приварен аргонно-дуговой сваркой к держателю из нержавеющей стали.

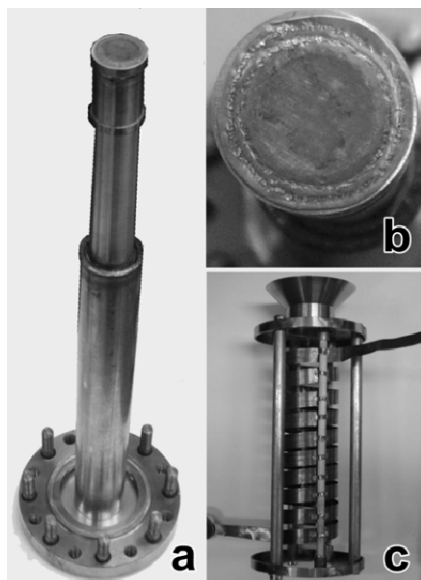


Рис. 4. (а) узел мембраны, (б) плоская мембрана Pd(2μm)-V(100μm)-Pd(2μm), (с) нихромовый нагреватель

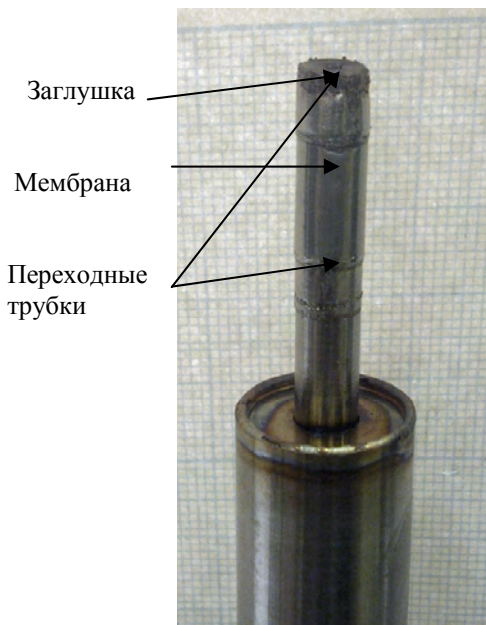


Рис. 5. Трубчатая мембрана

Мембраны *трубчатой* формы имели диаметр 6 мм. Один конец мембранной трубки герметично соединялся со стенкой установки, тогда как другой был заглушен. Водород подавался внутрь трубчатой мембраны с помощью специальной тонкой трубки проходящей внутри до заглушенного конца мембраны.

Было изготовлено и испытано два типа трубчатых мембран. Трубка для одного из типов мембран (рис. 5) была изготовлена из ванадиевой фольги толщиной 100 мкм. Фольга была свернута в трубку диаметром 6 мм и длиной 10,5 мм и сварена по образующей с помощью контактной сварки. Далее, также с помощью контактной сварки, полученная ванадиевая трубка с обоих концов

была приварена к трубкам из нержавеющей стали толщиной 100 мкм, служивших переходными элементами. Затем мембрана вместе с переходными трубками покрывалась палладием одновременно снаружи и изнутри методом химического осаждения. После процедуры палладирования свободный конец одной из переходных трубок соединили с помощью аргоно-дуговой сварки с толстостенной трубкой (1 мм) из нержавеющей стали, которая, в свою очередь, вваривалась в стенку камеры. Свободный конец другой переходной трубки был заглушен диском из нержавеющей стали.

Другая трубчатая композитная мембрана была изготовлена ООО «Инновационная компания МЕВОДЭНА» из бесшовной ванадиевой трубки с толщиной стенки 150 мкм. Обе стороны мембранной трубки были покрыты палладием толщиной 2 мкм методом химического осаждения. Для подсоединения мембранной трубки к камере и для заглушения ее другого конца использовались разъемные механические соединения с прокладками из терморасширенного графита.

Мембрана из палладия, служившая эталонным образцом, была изготовлена из фольги палладия толщиной 100 мкм, методом, аналогичным описанному выше методу изготовления плоской композитной мембраны.

*Палладирование мембранных образцов выполнялось двумя методами:  
с помощью плазменного и химического осаждения*

*Плазменное* нанесение было выполнено компанией «Innolume GmbH» с помощью установки магнетронного типа. Перед началом напыления палладия поверхность образцов очищалась аргонным травлением в ВЧ разряде с подачей смещения 620 В. За время травления (300 секунд) стравливался слой толщиной примерно 120 нм, что обеспечивало удаление поверхностных загрязнений, в основном, оксидных пленок. Осаждение палладия происходило за счет распыления мишени в магнетронном разряде при следующих параметрах: давление аргона – 0,3 Па, напряжение смещения на мишень – 425 В, расстояние между мишенью и образцами – 150 мм, диаметр мишени – 100 мм, температура мишени ~120 °С. Скорость осаждения палладия составляла при этом 5 Å/с. На рис. 6,А представлено электронно-микроскопическое изображение типичного образца палладиевого покрытия подложки из ванадия, полученного плазменным осаждением.

*Химическое осаждение* палладия проводилось следующим стандартным методом. Сначала поверхность ванадия была сенсibilизирована и активирована погружением в растворы, соответственно,  $\text{SnCl}_2$  ( $4,5 \times 10^{-3}$  моль/л) и  $\text{PdCl}_2$  ( $5,9 \times 10^{-4}$  моль/л). Затем образец ополаскивался в дистиллированной воде и погружался в раствор химического палладирования, содержащий  $\text{PdCl}_2$  (4 г/л), трилон Б (12 г/л) в качестве комплексообразователя, и  $\text{N}_2\text{H}_4$  (6 г/л (в виде 5 % раствора)) в качестве восстановителя. При температуре процесса 40 °С скорость осаждения была около 2 мкм/ч.

Химическое осаждение использовалось для палладирования образцов как плоской, так и цилиндрической формы, тогда как плазменным методом покрывались только плоские образцы.

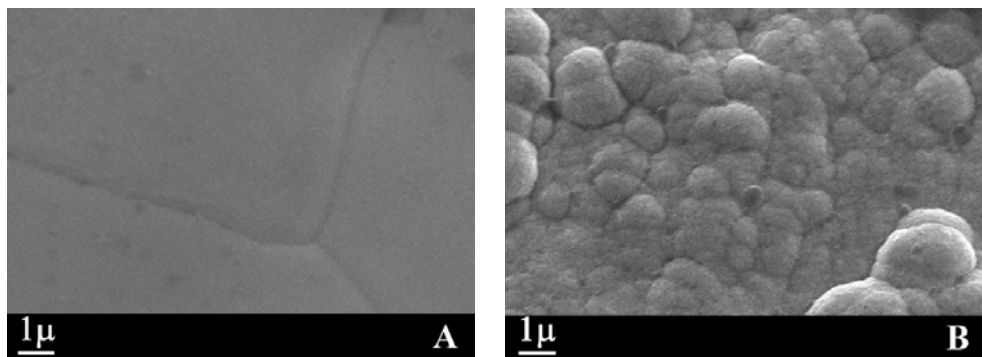


Рис. 6. Микрофотография палладиевого покрытия, нанесенного на ванадиевую фольгу методом плазменного напыления (А) и химического осаждения (В).

Толщина покрытий  $\approx 2000$  нм

### *Процедура активации мембраны*

Сразу после установки все мембраны (как композитные, так и палладиевая) демонстрировали чрезвычайно низкую проницаемость из-за очень низкой величины вероятности абсорбции молекул  $H_2$  при рабочей температуре ( $400^\circ C$ ). Процедура активации заключалась в ряде последовательных циклов экспозиции образцов мембран (обеих сторон) в  $O_2$  при давлении  $\sim 10$  Па и температуре  $350^\circ C$ . Вероятность абсорбции молекул  $H_2$  измерялась после каждого цикла по измерению проникающего потока водорода при низких давлениях на входной стороне ( $10^{-3}$ – $10^{-1}$  Па). Активация прекращалась, когда проникающий поток переставал расти. Обычно это происходило после 3–6 циклов активации в  $O_2$ . Такие активационные процедуры проводились перед каждым циклом измерений проницаемости (например, зависимости проникающего потока от входного давления). Заметим, что экспозиция в кислороде мембраны из ванадия, не покрытого палладием, приводит к снижению вероятности абсорбции молекул  $H_2$ .

## **Результаты и их обсуждение**

### *Проницаемость*

*Активация мембранных образцов.* Когда эксперименты по проникновению водорода сквозь композитную мембрану  $Pd(2\mu m)-V(100\mu m)-Pd(2\mu m)$  при  $400^\circ C$  проводятся без предварительной активации, начиная с минимального давления  $H_2$ , наблюдаемая зависимость  $j$  от  $P_{in}$  имеет форму гистерезиса (рис. 7). Это указывает на происходящую при высоких давлениях водорода активацию поверхности палладия, приводящую к росту проницаемости.

Из-за того, что проницаемость в области низких давлений лимитируется диссоциативным прилипанием молекул водорода (рис. 2, уравнения (8) и (9)) величина коэффициента прилипания  $\alpha$  до и после активации может быть легко найдена, и составила соответственно  $3 \cdot 10^{-6}$  и  $7 \cdot 10^{-5}$ . Таким образом, начальная активность поверхности палладия чрезвычайно низка (заметим, что  $\alpha \approx 1$  для

атомарно чистой поверхности палладия [24]). Активация радикально повышает величину  $\alpha$  (более чем в 30 раз), однако она остается настолько низкой ( $7 \cdot 10^{-5}$ ), что диссоциативное прилипание молекул является лимитирующей стадией процесса проникновения, и это приводит к тому что, проникающий поток оказывается заметно ниже своего теоретического предела даже при самых высоких давлениях (сравни рис. 2 и 7).

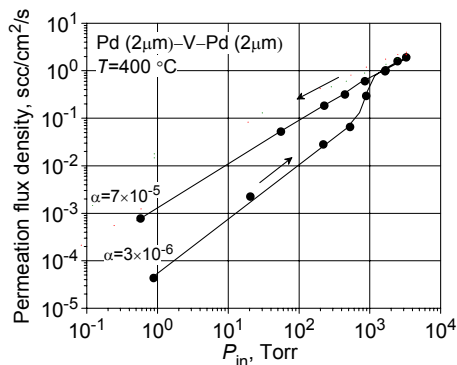


Рис. 7. Влияние активации в водороде на плотность проникающего потока  $H_2$  через композитную мембрану  $Pd(2\mu m)-V(100\mu m)-Pd(2\mu m)$  плоской формы, покрытую палладием методом плазменного нанесения

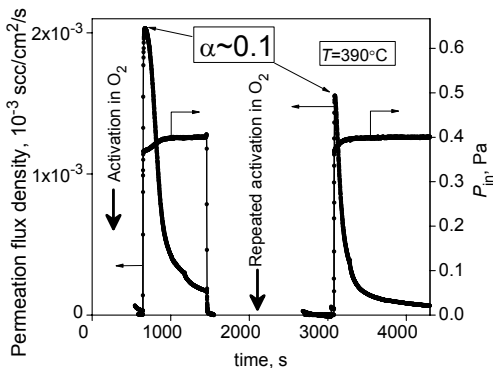


Рис. 8. Влияние активации в кислороде на плотность проникающего потока  $H_2$  через композитную мембрану  $Pd(2\mu m)-V(100\mu m)-Pd(2\mu m)$  плоской формы, покрытую палладием методом плазменного нанесения. Правая ось – давление  $H_2$  на входе, левая ось – плотность проникающего потока. Демонстрируется эволюция проницаемости после активации

Большая часть образцов мембран была предварительно активирована в кислороде (процедура описана в разделе 3.4). Эволюция активности поверхности в результате этой процедуры наблюдалась по изменению проникающего потока в области низких давлений ( $P_{in} = 0,4$  Па), где проницаемость определяется главным образом диссоциативным прилипанием (уравнения (8) и (9), рис. 2)). На рис. 8 представлен типичный пример такого эксперимента. Проникающий поток  $H_2$ , измеренный сразу после процедуры активации, соответствует значению  $\alpha \approx 0,1$ . Таким образом, активация в  $O_2$  была значительно более эффективна по сравнению с активацией в  $H_2$ . Однако начальный высокий уровень проницаемости существенно снижился (рис. 8), достигая стационарного значения в условиях нашего эксперимента. Соответствующая этому стабильному уровню проницаемости величина  $\alpha$  ( $\approx 4 \cdot 10^{-4}$ ) была намного ниже, измеренной сразу после активации в  $O_2$  ( $\alpha \approx 0,1$ ), однако оставаясь существенно выше значения  $\alpha$ , достигнутого при активации в  $H_2$  ( $\alpha \approx 7 \cdot 10^{-5}$ ). Повторная активация мембраны в кислороде приводила к восстановлению начального значения  $\alpha$ .

*Проницаемость при 400 °C.* На рис. 9 представлены изотермы (400 °C) плотности потока, проникающего через композитные мембраны  $Pd(2\mu m)-V(100\mu m)-Pd(2\mu m)$  плоской и трубчатой формы, покрытые палладием методами

плазменного и химического осаждения. Экспериментальные данные, полученные для мембраны из палладия толщиной 100 мкм, приведены для сравнения.

**Низкие давления.** В области низких давлений проникающий поток через наши композитные мембраны и через мембрану из палладия одинаковы (рис. 9,а). Этот результат является ожидаемым (см. уравнения (8) и (9)), потому что в этой области давлений проникновение водорода лимитируется диссоциативным прилипанием молекул  $H_2$  к поверхности палладия (соответственно, проникающий поток пропорционален давлению водорода на входе мембраны:  $j \propto P_{in}$ ). Стоит отметить, что почти один и тот же проникающий поток, и, соответственно, одинаковый коэффициент прилипания  $\alpha$  наблюдался для поверхностей палладия, имеющих разную морфологию и полученных различными методами: плазменным напылением (рис. 6,а), химическим осаждением (рис. 6,В) и прокатом (Pd фольга).

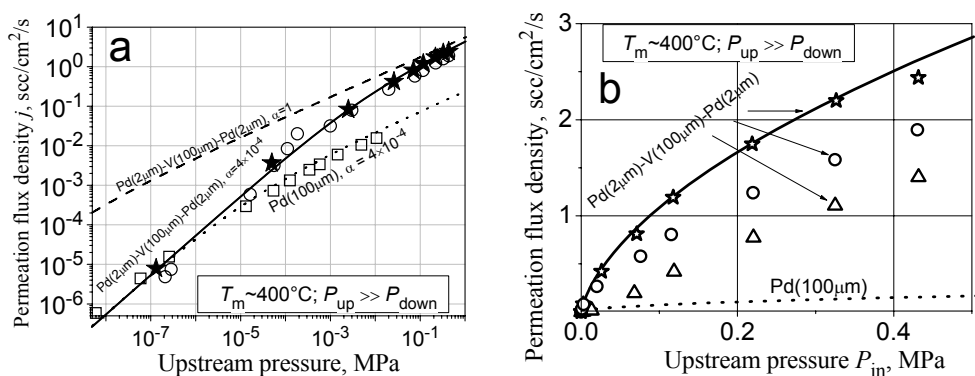


Рис. 9. Изотермы (400 °C) плотности проникающего потока сквозь композитные мембраны Pd(2μm)-V(100μm)-Pd(2μm) и сквозь мембрану из палладия толщиной 100мкм в логарифмическом (а) и линейном (b) масштабах. Символы  $\frac{3}{4}$  и '' показывают экспериментальные данные для плоских композитных мембран, покрытых палладием, соответственно, плазменным и химическим методами, и активированных в кислороде,  $\frac{1}{4}$  – экспериментальные данные для трубчатых композитных мембран, покрытых палладием химически и активированных в  $H_2$  (но не в  $O_2$ ),  $\sim$  и пунктирная линия – экспериментальные данные для плоской палладиевой мембраны толщиной 100 мкм, активированной в  $O_2$ , сплошная и штриховая линии – расчеты по уравнениям (1) и (5), соответственно, при  $\alpha = 4 \cdot 10^{-4}$  и  $\alpha = 1$

Из уравнения (9) следует, что в режиме ограничения проницаемости скоростью прилипания молекул, при  $\alpha_{in} = \alpha_{out} \equiv \alpha$ , проникающий поток пропорционален  $\alpha$ , и, следовательно, величина  $\alpha$  может быть легко найдена из представленных экспериментальных данных:  $\alpha \approx 4 \cdot 10^{-4}$ . Это значение  $\alpha$  было относительно стабильным в условиях нашего эксперимента по проницаемости. С учетом того, что в случае чистой поверхности величина  $\alpha$  достигает 1 [24], такое значение  $\alpha$  означает, что поверхность палладия сильно загрязнена (наиболее вероятно, углеродом [25]), что неизбежно происходит в не сверхвысоковакуумных условиях.

*Средние давления.* Проникающие потоки сквозь композитную и сквозь палладиевую мембраны тем сильнее различаются, чем выше давление водорода в этой переходной области (рис. 9,а), в которой сравнимы вклады диссоциативного прилипания и объемной диффузии.

*Высокие давления.* При высоких давлениях режим ограничения проницаемости диффузией водорода в объеме ( $j \propto \sqrt{P_{in}}$ ) был достигнут как для композитных мембран, так и для палладиевой. Отношение  $j_v/j_{Pd}$ , достигнув  $\approx 20$  (рис. 9,б) сохраняло это значение и при дальнейшем росте давления (рис. 9,а).

Если взять значение коэффициента прилипания, полученное при низких давлениях ( $\alpha = 4 \cdot 10^{-4}$ ), то расчеты величины проникающего потока  $j$ , проведенные с помощью уравнения (1) очень хорошо ложатся на экспериментальные точки во всем диапазоне давлений от  $10^{-8}$  МПа до 0,5 МПа (рис. 9, сплошная линия). Это означает, что коэффициент прилипания остается постоянным вплоть до самых высоких давлений (при 400 °С), и, в частности, не снижается из-за насыщения поверхности палладия атомами водорода. Таким образом, наш эксперимент является еще одним свидетельством того, что насыщение поверхности не является существенным фактором при достижении максимально высоких проникающих потоков при высоких давлениях (см. также раздел 2). Причиной этого, возможно, является то, что теплота хемосорбции водорода на загрязненной поверхности палладия (включая активные центры) может быть значительно ниже, чем в случае чистой поверхности металла [8, 25]. В общем, эта проблема связана с чрезвычайно сильным влиянием неметаллических примесей на каталитическую активность поверхности металлов [25–28].

Сравнение экспериментальных значений проникающего потока с рассчитанными для  $\alpha=1$  (рис. 9,а, штриховая линия) демонстрирует, что теоретический предел почти достигается при давлениях  $P_{in} > 0,1$  МПа, в отличие от области низких давлений, где он остается намного ниже предельного.

### *Долговременные испытания*

Испытывались две плоские мембраны, одна из которых покрыта палладием плазменным, а другая химическим осаждением. Обе мембраны были активированы в кислороде с помощью процедуры, описанной выше, после чего установился практически постоянный коэффициент прилипания ( $\alpha \approx 7 \cdot 10^{-4}$  для обеих мембран). В результате этого проникающий поток, наблюдаемый при низких давлениях ( $P_{in} < 10^{-5}$  МПа) и 400 °С был практически стабилен и, если все-таки химическая пассивация поверхности приводила к некоторому снижению проницаемости, проникающий поток при низких давлениях мог быть восстановлен повторной активацией мембраны в кислороде.

Однако когда эксперимент проводился при той же температуре, но при высоком давлении (0,43 МПа), проникающий поток постепенно падал (рис. 10) и дополнительная активация в кислороде не приводила к восстановлению потока.

Мембрана, покрытая палладием методом плазменного осаждения, демонстрировала несколько более высокую стабильность по сравнению с мембраной, полученной химическим осаждением палладия, хотя различие не радикально.

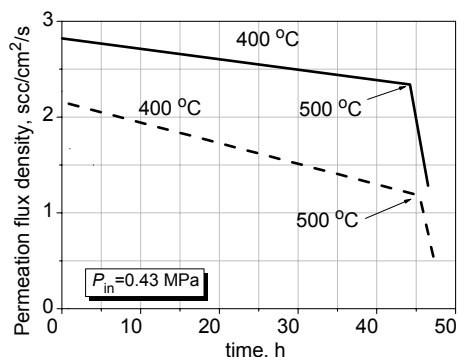


Рис. 10. Эволюция во времени проникающего потока через плоскую композитную мембрану Pd(2μm)-V(100μm)-Pd(2μm) сплошная линия – плазменное нанесение палладия, пунктирная линия – химически нанесение палладия

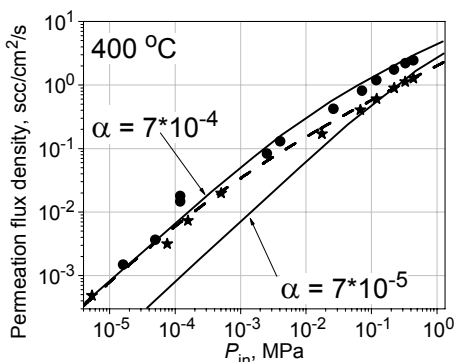


Рис. 11. Изотермы проникающего потока через плоскую композитную мембрану Pd(2μm)-V(100μm)-Pd(2μm), полученную плазменным нанесением палладия.  $\checkmark$  – начальное состояние после активации в O<sub>2</sub>;  $\frac{3}{4}$  – после длительных испытаний при  $P_{H_2} = 0.43$  МПа и  $T = 400$  °C. Сплошные линии – расчет по формулам (1) и (5) с  $\alpha = 7 \cdot 10^{-4}$  и  $\alpha = 7 \cdot 10^{-5}$ . Штриховая линия расчет по формуле (1) с  $\alpha = 7 \cdot 10^{-4}$  и сумме объемного переноса (4) увеличенной по сравнению с (5) в 2 раза

Снижение потока резко ускорялось при повышении температуры до 500 °C (рис. 10). Последнее является свидетельством того, что интердиффузия между палладиевым покрытием и ванадиевой подложкой является наиболее вероятной причиной падения проницаемости. Дополнительный аргумент в пользу такой интерпретации дает сравнение зависимости от давления водорода проникающих потоков через мембрану в начальном состоянии и после длительной работы (рис. 11). Характерной особенностью этих изотерм является то, что проникающий поток заметно снижается только при высоких давлениях, в то время как при низких остается почти неизменным (рис. 11). Последнее означает, что коэффициент прилипания  $\alpha$  не изменился, так как при низких давлениях проникающий поток лимитируется прилипанием молекул (рис. 2, уравнение (9)). С другой стороны, уменьшение  $j$  при высоких  $P_{in}$  означает снижение скорости переноса водорода в объеме металла, т. е. увеличением суммы (4) в уравнении (1), т.к. при высоких давлениях проникающий поток определяется главным образом диффузией водорода в объеме (рис. 2, уравнение (7)). Это также подтверждается тем, что активация в кислороде не приводит к восстановлению деградированной мембраны, в то время как если проницаемость снижается на начальной стадии (из-за каких-либо химических воздействий), активация в O<sub>2</sub> полностью восстанавливает начальную проницаемость.

Соответственно, в отличие от экспериментальной зависимости  $j(P_{in})$  для начального состояния мембраны (сплошная линия на рис. 11), зависимость  $j(P_{in})$

для деградированной мембраны не может быть описана уравнением (1) с использованием экспериментально найденной величины  $\alpha$  ( $\alpha = 7 \cdot 10^{-4}$ ) и суммы объемного переноса (5) не содержащей никаких дополнительных слагаемых, соответствующих пограничным слоям. Для этого надо взять сумму объемного переноса (4), существенно увеличенную по сравнению с (5) (примерно в 2 раза)

за счет добавления двух дополнительных слагаемых  $\left( \frac{l_b}{S_b D_b} \right)_{in} + \left( \frac{l_b}{S_b D_b} \right)_{out}$ ,

соответствующих пограничным слоям V-Pd на входной и выходной сторонах мембраны (штриховая линия на рис. 11).

Эдлунд с соавторами [29] нашел, что проницаемость сплава Pd-V, образующегося в результате интердиффузии между Pd и V примерно в 100 раз ниже проницаемости палладия при 700 °С. Наиболее вероятно, что эта разница еще больше при 400 °С. Если это так, то с помощью уравнений (1) и (5) легко оценить, что интердиффузия на несколько десятков нанометров может быть достаточной для наблюдаемого падения проницаемости. Паглиери с соавторами продемонстрировал с помощью анализа профиля концентрации, что такое перемешивание между Pd и V действительно происходит при 400 °С [30].

С другой стороны, перемешивание ванадия и палладия при столь низкой температуре, как 400 °С, трудно приписать транскристаллической диффузии. Обычно считается, что диффузия по межзеренным границам ответственна за перемешивание материалов тонких пленок и подложек [31]. В этом контексте можно было бы ожидать намного большей разницы в стабильности мембран, приготовленных разными методами (химическое осаждение и плазменное напыление палладия), чем это наблюдалось в реальности (рис. 10), принимая во внимание выраженную разницу в морфологии слоев палладия (рис. 6).

Заметим, что, несмотря на постепенное снижение проникающего потока при 400 °С, это снижение было довольно медленным, и проникающий поток оставался очень высоким (более 2 см<sup>3</sup>(н.у.)/см<sup>2</sup>/с) после 45 часов работы.

### *Механическая стабильность*

*Влияние циклического изменения давления водорода на механическую стабильность мембран.* Трубчатая мембрана с графитовым уплотнением была подвергнута ста циклам изменения давления водорода на ее входе от 0 до 0,6 МПа при 400 °С. В процессе этих испытаний мембрана периодически тестировалась на целостность путем измерения перепуска  $N_2$  с входной стороны (при 0,1 МПа) на выходную (вакуум). После 100 таких циклов мембрана сохранила свою форму и герметичность при отсутствии каких-либо видимых изменений. Результаты теста на герметичность представлены на рис. 12. Механическое уплотнение изначально не было абсолютно плотным. За первые 20 циклов эта начальная течь возросла примерно в 2 раза и затем оставалась почти постоянной. Результирующая герметичность обеспечивала довольно высокую чистоту проникающего водорода, например, в случае выделения водорода из эквимольной смеси  $H_2/N_2$  при полном давлении 1,2 МПа на входе и вакууме на выходе чистота водорода составила бы 99,997 %.

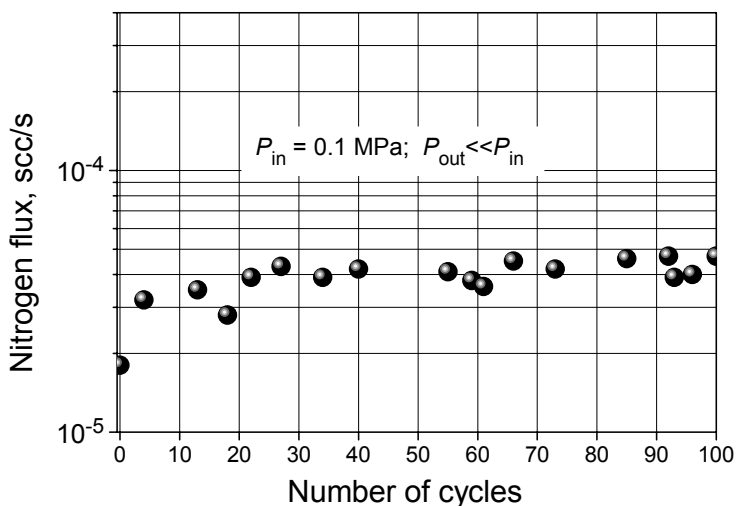


Рис. 12. Развитие негерметичности графитового уплотнения трубчатой композитной мембраны в результате серии циклических изменений входного давления водорода от 0 до 0,6 МПа при 400 °С

Отметим, что концентрация водорода  $c_H/c_V$  при каждом цикле этого эксперимента достигала 0,42 (в соответствии с данными, представленными на рис. 2). Это значение существенно превышает  $c_H/c_V = 0,22$ , при котором происходит переход в хрупкое состояние при 400 °С, согласно данным работы [17]. Таким образом, трубчатые мембраны продемонстрировали небольшое снижение герметичности механических соединений при полном сохранении их целостности в результате ста циклов перехода в хрупкое состояние и обратно.

*Стабильность формы плоских мембран.* В соответствии с вышеизложенным, трубчатые мембраны сохраняли свою форму при работе с водородом, включая циклирование давления водорода с входной стороны (от 0 до 0,6 МПа при 400 °С). Напротив, форма плоских мембран необратимо изменилась в результате экспериментов по проникновению водорода (рис. 13). Изначально плоская мембрана стала выпуклой при работе с водородом при давлениях на входной стороне до 0,43 МПа и вакууме на выходной стороне. Интересно, что выпуклость обращена в сторону, противоположную направлению давления (т. е. в сторону входа). Однажды образовавшись, эта форма не менялась при дальнейшей работе в среде водорода.

Заметим, концентрация  $c_H/c_V$  в плоской мембране достигала  $\approx 0,3$ , т. е. эта мембрана также становилась хрупкой [17], и при изменении давления водорода переход в хрупкое состояние и обратно происходил многократно.

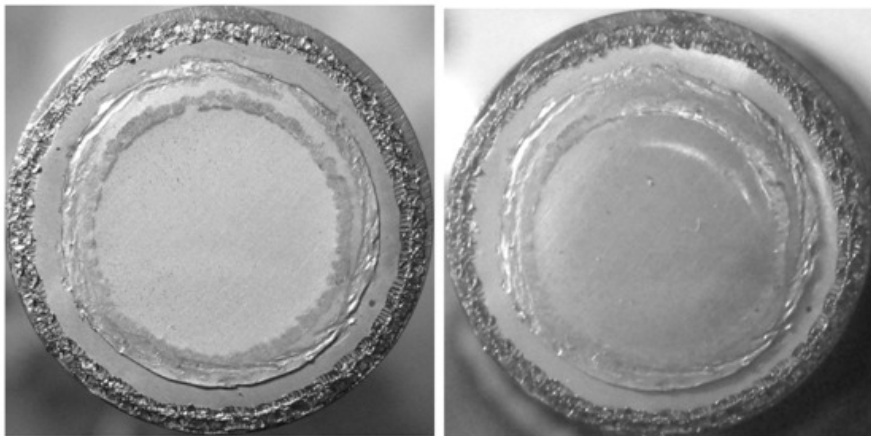


Рис. 13. Образец плоской композитной мембраны  $\text{Pd}(2\mu\text{m})\text{-V}(100\mu\text{m})\text{-Pd}(2\mu\text{m})$  до (слева) и после (справа) работы с водородом

*Влияние температуры.* При испытаниях при рабочей температуре ( $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) отсутствовали какие-либо нарушения целостности тела мембраны, однако деструктивные изменения появлялись в местах соединений мембран с конструктивными элементами (сварные или разъемные), в случае если эти соединения были сделаны слишком жесткими. Была проведена специальная проверка способности фольги из ванадия сохранять свою целостность в атмосфере водорода при более низких температурах. Незакрепленная полоска из ванадиевой фольги, покрытой с обеих сторон слоем палладия ( $\text{Pd}(2\mu\text{m})\text{-V}(100\mu\text{m})\text{-Pd}(2\mu\text{m})$ ) экспонировалась в водороде при давлении 1 МПа для достижения равновесной концентрации растворенного в ванадии водорода при данной температуре. После этого водород откачивался, образец обезгаживался и осматривался. При температурах  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  никаких нарушений целостности образца не произошло. Заметим, что концентрация водорода  $c_{\text{H}}/c_{\text{V}}$  при 1 МПа  $\text{H}_2$  при всех температурах превышала 0,5 и была равной 0,71 при  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Разрушение образца (см. рис. 14) произошло при температуре  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Надо иметь в виду, что эта температура лежит ниже точки образования гидридов в ванадии [11], и гидридная фаза, по всей видимости, действительно образовалась при 1 МПа водорода.

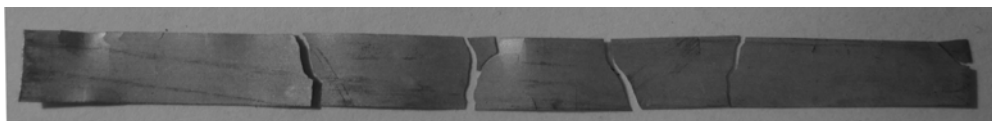


Рис. 14. Образец палладированной ванадиевой фольги толщиной 0,1 мм, разрушенный в результате испытаний в водороде при температуре  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении  $\text{H}_2$  1 МПа

## Заключение

В широком диапазоне давлений исследовано пропускание водорода композитными мембранами Pd-V-Pd плоской и трубчатой формы, с плазменным и химическим палладиевыми покрытиями, и с разными способами соединения мембран с конструкционными материалами. Экспериментально продемонстрировано, что в области низких давлений композитные мембраны Pd-V-Pd пропускают водород практически с той же скоростью, что и палладиевые, тогда как в области высоких давлений (представляющих практический интерес) скорость пропускания водорода композитными мембранами оказывается в 20 раз выше, чем палладиевыми (при 400 °C). Такое поведение соответствует теоретическим представлениям, согласно которым в области низких давлений фактором, лимитирующим проникающий поток, является диссоциативное прилипание молекул  $H_2$  к поверхности палладия, а в области высоких – транскристаллический перенос атомов H, который в ванадии происходит много быстрее, чем в палладии.

Несмотря на то, что концентрация атомов H в V существенно превышала уровень, при котором происходит переход в хрупкое состояние (при 400 °C), композитные мембраны плоской и трубчатой формы работали без каких-либо признаков нарушения герметичности самой мембраны, включая 100-кратное циклирование давления  $H_2$  от 0 до 0,6 МПа. Более критическим в отношении механической стабильности является соединение мембраны с нержавеющей сталью. Плоские мембраны успешно работали со сварным соединением, трубчатые – с механическим, включая 100-кратное циклирование давления  $H_2$ .

Некоторое снижение скорости пропускания водорода во времени объясняется интердиффузионным перемешиванием палладиевого покрытия и ванадия с образованием малопроницаемого сплава Pd-V на интерфейсе.

Композитные мембраны Pd-V-Pd, обладающие громадной удельной проницаемостью, 100 %-й селективностью и низкой стоимостью должны найти практическое применение. Их дальнейшее развитие может идти в двух направлениях: повышения термостабильности (например, с помощью барьерного слоя между Pd и V) и оптимизации растворимости водорода путем легирования ванадия другими металлами.

## Список литературы

1. Wee J. H. Applications of proton exchange membrane fuel cell systems // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2007. 11. P. 1720–1738.
2. Peters T. A., Stange M., Klette H., Bredesen R. High pressure performance of thin Pd–23 % Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux // J. of Membrane Science. 2008. 316. P. 119–127.
3. Islam M. S., Rahman M. M., Ilias S. Characterization of Pd-Cu membranes fabricated by surfactant induced electroless plating (SIEP) for hydrogen, Separation // International J. of Hydrogen Energy. 2012. 37. P. 3477–3490.

4. Peters T. A., Tucho W. M., Ramachandran A. et al. Thin Pd–23 %Ag/stainless steel composite membranes: Long-term stability, life-time estimation and post-process characterization // *J. of Membrane Science*. 2009. 326. P. 572–581.
5. Alimov V. N., Hatano Y., Busnyuk A. O. et al. Hydrogen permeation through the Pd–Nb–Pd composite membrane: Surface effects and thermal degradation // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. 36. P. 7737–7746.
6. Livshits A. I., Notkin M. E. Superpermeability of a Niobium Membrane with Respect to Hydrogen Atoms and Ions // *Sov. Tech. Phys. Lett.* 1981. 7. P. 605–608.
7. Moss T. S., Peachey N. M., Show R. C., Dye R. C. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1998. Vol. 23, N 2. P. 99–106.
8. 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. 170. P. 74–94.
9. Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A., Grigoriadi I. P. Large-Scale Effects of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> on the Absorption and Permeation in Nb of Energetic Hydrogen Particles // *Ibid.* 1991. 178. 1.
10. Livshits A., Sube F., Notkin M. et al. Plasma Driven Superpermeation of Hydrogen through Group Va Metals // *J. Appl. Phys.* 1998. 84. P. 2558–2564.
11. Gase und Kohlenstoff in Metallen / Ed. by E. Fromm, E. Gebhardt. Berlin: Springer, 1976.
12. Livshits A. I., Yuchimchuk A. A., Musyaev R. K. et al. Selective pumping of D/T in fusion device exhausts by superpermeable membranes, 8th Int. Conference on Tritium Science and Technology, September 16–21, 2007, Rochester, USA.
13. Influence of surface coating on the performance of vanadium-copper, vanadium-titanium, and tantalum membranes for hydrogen separation, S. N. Paglieri, D. R. Pesiri, R. C. Dye et al. 8th International Conference on Inorganic Membranes, Cincinnati, Ohio, July 18–22, 2004.
14. Schober T., Vanadium-, Niobium- And Tantalum-Hydrogen // *Solid State Phenomena*. 1996. 49–50. P. 357–422.
15. Nambu T., Shimizu K., Matsumoto Y. et al. Enhanced hydrogen embrittlement of Pd-coated niobium metal membrane detected by in situ small punch test under hydrogen permeation // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. 446–447. P. 588–592.
16. Gahr S., Birnbaum H. Hydrogen embrittlement of niobium-III. High temperature behavior // *Acta Metallurgica*. 1978. 26. P. 781–788.
17. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. V–W alloy membranes for hydrogen purification // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. 509. P. 881–884.
18. Yang J. Y., Nishimura C., Komaki M. Preparation and characterization of Pd–Cu/V–15Ni composite membrane for hydrogen permeation // *Ibid.* 2007. 431. P. 180–184.
19. Nishimura C., Komaki M., Amano M. Hydrogen permeation characteristics of Vanadium-Nickel alloys // *Materials Transactions*. 1991. 6 32. P. 501–507.
20. Paglieri S. N., Wermer J. R., Buxbaum R. E. et al. Development of membranes for hydrogen separation: Pd coated V–10Pd // *Energy Materials*. 2008. 3. P. 169–176.
21. Luo W., Ishikawa K., Aoki K. High hydrogen permeability in the Nb-rich Nb–Ti–Ni alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. 407. P. 115–117.

22. Hatano Y., Ishiyama K., Homma H., Watanabe K. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. 446–447. P. 539–542.
23. Hatano Y., Ishiyama K., Homma H., Watanabe K. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. 32. P. 615–619.
24. Лившиц А. И., Самарцев А. А. Достижение предельных значений коэффициента прилипания и вероятности проникновения в системе водород-палладиевая перегородка // *Ж. тех. физ.* 1979. Т. 49. Вып. 116. С. 2433–2436.
25. Дорошин А. Ю., Лившиц А. И., Самарцев А. А. Влияние углерода на поверхности на взаимодействие палладия с атомарным и молекулярным водородом // *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1987, № 4. С. 37–43.
26. Hatano Y., Watanabe K., Livshits A. et al. Effects of bulk impurity concentration on the reactivity of metal surface: Sticking of hydrogen molecules and atoms to polycrystalline Nb containing oxygen // *J. Chem. Phys.* 2007. 127. P. 204707.
27. Doroshin A. Yu., Livshits A. I., Samartsev A. A. A Remarkable Feature in Hydrogen Atoms Interaction with Palladium Surface Passivated by Sulphur // *Phys. Chem. Mech. Surf.* 1987. 4. P. 2321.
28. Horz G., Kanbach H., Vetter H. The influence of Surface segregation of oxygen on the decomposition of hydrocarbons on transition Metals // *Mater. Sci. Eng.* 1980. 42. P. 145.
29. Edlund D. J., McCarthy J. The relationship between intermetallic diffusion and flux decline in composite-metal membranes: implications for achieving long membrane lifetime // *J. of Membrane Science*. 1995. 107. P. 147–153.
30. Pagliery S. N., Anderson I. E., Terpstra R. L. et al. Metal Membranes for Hydrogen Separation, 20-th Annual Conf. Fossil Energy Matter, Knoxville, Tennessee, USA, US DOE, 12–14 June 2006.
31. Kohn A., Eizenberg M., Shacham-Diamand Y. Copper grain boundary diffusion in electroless deposited cobalt based films and its influence on diffusion barrier integrity for copper metallization // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 94, N 5.

## НАКОПЛЕНИЕ И ТРАНСПОРТ ВОДОРОДА В ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ РУСФЕР-ЭК-181

*Е. А. Денисов<sup>1</sup>, Т. Н. Компаниец<sup>1</sup>, М. А. Мурзинова<sup>2</sup>, Алекс. А. Юхимчук<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета

<sup>2</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

В работе изучалось влияние термообработки 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, имеющих в литературе, можно сделать предположение, что выделение мелких карбидов приводит к существенному увеличению сорбции водорода. В работе так же проводилось численное моделирование процессов переноса водорода в стали.

### Введение

В связи с проектированием термоядерных энергетических реакторов (ДЕМО, ПРОТО) [1–4] возникает необходимость в новых конструкционных материалах иного типа, чем те, которые используются 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 объемно-центрированной кубической решеткой, что позволит избежать чрезмерных изменений объема под нейтронным облучением. Большие нейтронные потоки и дозы могут приводить к существенной наведенной радиоактивности, поэтому набор элементов, пригодных для создания материалов для таких реакторов весьма ограничен. Современные малоактивируемые ферритно-мартенситные стали обладают объемно-центрированной кубической решеткой, что делает их весьма перспективными материалами для таких реакторов.

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  $(n, \alpha)$  и  $(n, p)$  реакций, в материалах будут накапливаться огромные (до 1000 атом и более) концентрации гелия и водорода. При этом происходит изменение (в основном – деградация) физико-механических свойств металлов, что требует изучения свойств этих материалов при таких концентрациях примесных газообразных элементов [5].

Это выдвигает на первый план задачу исследования процессов взаимодействия водорода с перспективными ферритно-мартенситными сталями, которые должны работать при дозах не менее чем  $\sim 100\text{--}200$  сна, температурах  $300\text{--}700^\circ\text{C}$  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 материалам 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 различных режимов термообработки. Такие исследования, несомненно, ценны с точки зрения получения новой информации о влиянии структурно-фазового состава стали на способность сорбировать водород, что необходимо для дальнейшей оценки стали РУСФЕР-ЭК-181 как кандидатного материала для термоядерных реакторов нового поколения.

### Методика эксперимента

Образцы для исследования процессов сорбции и выделения водорода представляли собой ленты из 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  $1000^\circ\text{C}$  со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{с}$  [10], выдерживали при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. и охлаждали со скоростью  $1\text{--}3^\circ\text{C}/\text{с}$  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 часа, охлаждение в воде или на воздухе и отпуск при 720 °С в течение 3 часов [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<sup>1</sup> и небольшое количество карбидов, которые выделяются в процессе самоотпуска. Возможно присутствие  $\delta$ -феррита ( $\leq 5\%$ ) [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].

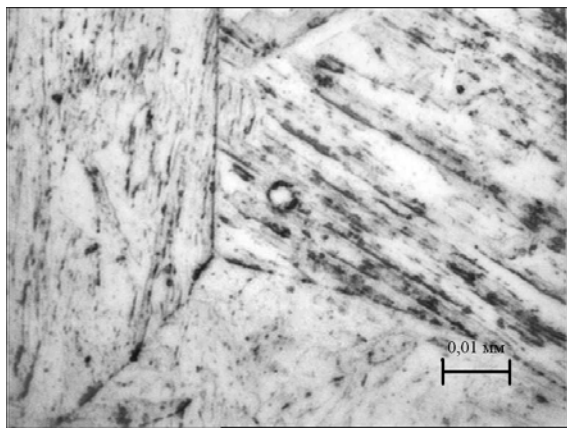


Рис. 1. Микроструктура стали ЭК-181 (лента толщиной 0,2 мм) после выдержки при 1000 °С в течение 30 мин и охлаждения в вакууме (Оптическая металлография)

Закаленные образцы подвергали отпуску и насыщали водородом при 24 °С и давлении 40 торр в течение четырех часов. Температуру отпуска ( $T_{\text{отп}}$ ) изменяли от 120 до 720 °С, длительность отпуска составляла 30 мин. После окончания сорбции 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.

---

<sup>1</sup> 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.

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.

### Результаты и обсуждение

При нагреве образца со скоростью  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  выделение водорода происходило в интервале от 50 до  $300\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Затем сигнал масс-спектрометра, соответствующий молекулярному водороду, спадал практически до уровня фона. При высоких температурах ( $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 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  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

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  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (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  $T_{\text{отп}} = 400\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (температуры среднего отпуска) и третья – с образцов, отпущенных при  $T_{\text{отп}} = 600\text{--}720\text{ }^{\circ}\text{C}$  (температуры высоко-го отпуска) [14]. Спектры второй и третьей группы представлены на рис. 3.

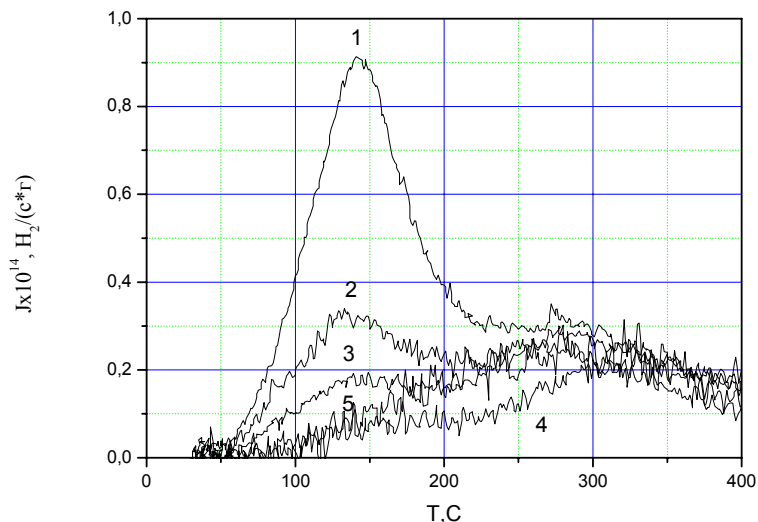


Рис. 2. Влияние температуры отпуска стали РУСФЕР-ЭК-181 на термовыделение водорода: закаленный образец (1),  $T_{\text{отп}} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2),  $T_{\text{отп}} = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$  (3),  $T_{\text{отп}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (4)  $T_{\text{отп}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (5). Сорбция водорода при температуре  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 4$  часа, давление водорода 40 Торр [25]

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  $T_{\text{отп}} < 720$  °С, и допустимо, так как 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  $\alpha$ - (ОЦК) и  $\gamma$ - (ГЦК) растворах на основе железа, если время выдержки достаточно для полного растворения карбидов. С увеличением температуры нагрева под закалку и времени выдержки<sup>2</sup> возрастает количество  $\delta$ -феррита, а после закалки – и доля остаточного аустенита [17, 18]. Мартенситное превращение в феррито-мартенситных сталях близкого химического состава развивается при сравнительно высоких температурах:  $M_n = 400\text{--}350$  °С,  $M_k(90\%) = 280\text{--}200$  °С ( $M_n$  и  $M_k$  – 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  $T_{\text{отп}} < 200\text{--}300$  °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 ( $\epsilon$ -карбиды состава  $\text{Fe}_2\text{C}$ ) 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  $\text{Fe}_3\text{C}$ » [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]

---

<sup>2</sup> Использованы экспериментальные данные для 403 и 410 сталей состава Fe-12%Cr-0,15%C-1%Mn-(0,5–1%)Si.

(микродеформация<sup>3</sup> решетки), однако пресыщенность  $\alpha$ -твердого раствора по углероду остается значительной. Величина микродеформации  $\alpha$ -решетки 403 стали после закалки и отпуска в интервале температур от 100 до 800 °C экспериментально определена в работе [20]. Показано, что микродеформация  $\alpha$ -решетки уменьшается с  $\sim 0,0043$  в закаленном состоянии до  $\sim 0,0031$  – после отпуска при 300 °C. При этом растворимость водорода в стали тоже уменьшается с  $4 \times 10^{-3}$  до  $2 \times 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> 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  $\alpha$ -решетки, связанной с расположением атомов углерода по междоузлиям и вблизи дислокаций. С повышением температуры отпуска до 300 °C 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 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  $\alpha$ -раствора на основе железа. Заметное уменьшение его интенсивности при повышении температуры отпуска до 200–300 °C обусловлено уменьшением величины микродеформации  $\alpha$ -решетки.

Повышение температуры отпуска стали ЭК-181 с 300 до 550–600 °C кардинально изменяет характер ее взаимодействия с водородом. 1) Быстро увеличивается количество сорбированного водорода (рис. 3, 4). 2) После отпуска при 400 °C слабо увеличивается интенсивность низкотемпературного максимума ( $\sim 150$  °C, который приписывали выходу водорода из  $\alpha$ -решетки). 3) После отпуска при 500, 550 и 600 °C появляются еще 2 максимума (хорошо различимые на кривой 4 –  $T_{\text{отп}} = 550$  °C) – при  $\sim 125$  и  $\sim 200$  °C – интенсивность которых быстро, но по разному, увеличивается с повышением температуры отпуска.

В интервале температур  $\sim 300$ – $400$  °C 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 °C образуются мелкие когерентные частицы легированного цементита  $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$ , которые имеют такую же (орторомбическую) кристаллическую решетку как и цементит –  $\text{Fe}_3\text{C}$  [14–17]. В комплексно легированных сталях, таких как сталь ЭК-181, легированный цементит может содержать Mn и W [21].

---

<sup>3</sup> В русскоязычной литературе чаще используется термин «микронапряжения».

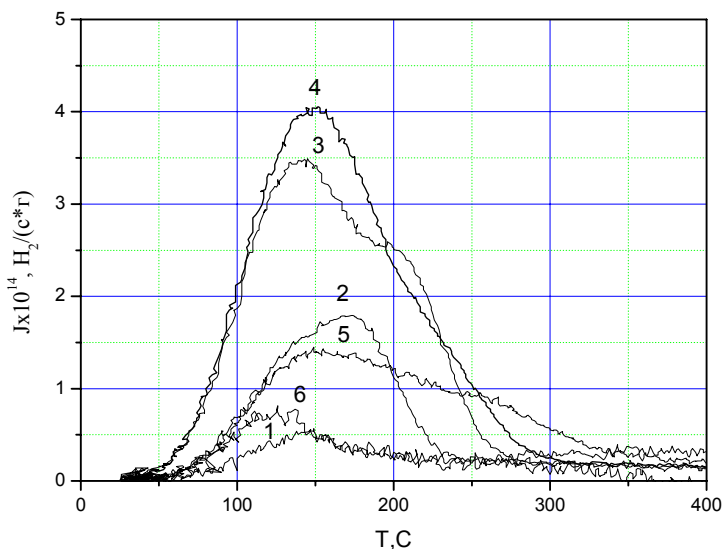


Рис. 3. Термовыделение водорода из образцов РУСФЕР-ЭК-181 после отпуска при различных температурах:  $T_{\text{отп}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1),  $T_{\text{отп}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2),  $T_{\text{отп}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (3)  $T_{\text{отп}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (4),  $T_{\text{отп}} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$  (5),  $T_{\text{отп}} = 720\text{ }^{\circ}\text{C}$  (6). Сорбция водорода при температуре  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 4$  часа, давление водорода 40 Торр [25]

При температурах выше  $400\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$  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  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и последующего отпуска в течение 1 часа при температурах от  $525$  до  $625\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдали когерентные специальные карбиды  $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$  [17]. При выделении дисперсных когерентных и полукogerентных карбидов быстро увеличивается не только удельная протяженность межфазных поверхностей раздела, но и величина упругой микродеформации  $\alpha$ -решетки вблизи когерентных межфазных границ  $\alpha$ -раствор/карбид [15–17]. Так увеличение температуры отпуска 403 стали с  $300$  до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  привело к росту величины микродеформации  $\alpha$ -решетки до значений, характерных для мартенситной структуры, что авторы связывают с выделением при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  когерентных карбидов хрома состава  $(\text{Cr},\text{Fe})_{23}\text{C}_6$ . При этом растворимость водорода в стали возросла с  $2 \times 10^{-4}$  до  $6 \times 10^{-2}$  моль/см<sup>3</sup> 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  $T_{\text{отп}}$  выше  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  образуются некогерентные двойные специальные карбиды состава MC (VC, TaC, TiC) или  $\text{M}_2\text{C}$  ( $\text{W}_2\text{C}$ ), нитриды 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 кар-

бидов обеспечивается диффузией V, Ta и Ti, которая намного выше по субграницам мартенситных реек и границам бывших аустенитных зерен, чем в объеме  $\alpha$ -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 °C 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 °C. Например, при введении в сталь 40 ванадия в количестве 0,2 % привело к повышению температуры начала полигонизации с 550 до 680 °C [14].

Из приведенного анализа следует, что повышение температуры отпуска от 400 до 550 °C 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  $\alpha$ -решетки, несмотря на то, что плотность дислокаций практически не изменяется. Возможно развитие коалесценции<sup>4</sup> 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 °C могут одновременно присутствовать в структуре стали ЭК-181.

Отпуск стали ЭК-181 при 650 и, особенно, при 720 °C приводит к резкому уменьшению количества сорбированного водорода. Профиль спектра термодесорбции, полученный с образца, подвергнутого отпуску при 650 °C (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 характерна высокая прочность связи атомов [17, 21], при 650 °C 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 °C карбиды состава  $M_7C_3$  не обнаруживаются [17]. Формируются сравнительно крупные карбиды  $M_{23}C_6$  [20] и

---

<sup>4</sup> 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  $\alpha$ -растворе.

развивается коалесценция двойных карбидов, в результате этого исчезает закрепление дислокаций дисперсными частицами, происходит их перераспределение и аннигиляция, быстро уменьшается микродеформация  $\alpha$ -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.

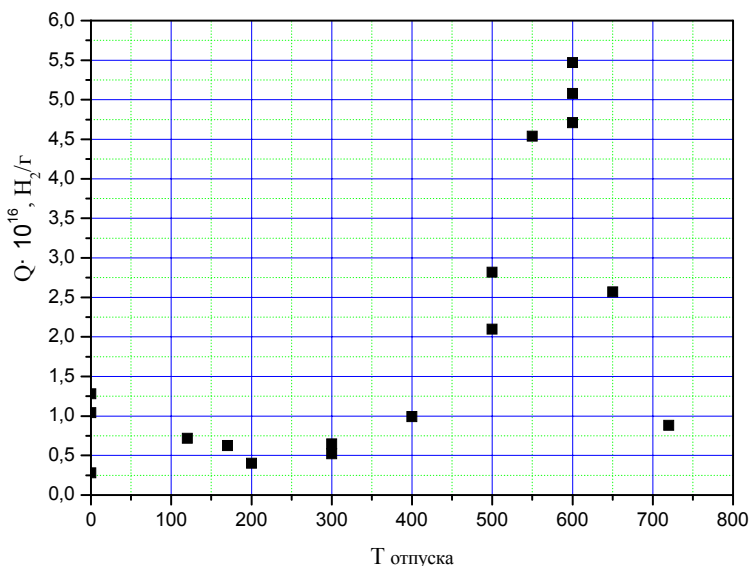


Рис. 4. Влияние температуры отпуска стали РУСФЕР-ЭК-181 на количество водорода, сорбированного в течение четырех часов при комнатной температуре и давлении 40 Торр, на грамм образца [25]

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.

## Обработка результатов и определение энергии связи и кинетики заполнения ловушек

Чтобы получить первоначальные данные о кинетических параметрах переноса водорода в стали Русфер-ЭК-181, были проделаны серии экспериментов с разными скоростями нагрева образцов, подвергшихся различным предварительным термообработкам (рис. 5–7).

Понятно, что сразу выбрать модель, которая учитывала бы все структурные особенности данной стали, не представлялось возможным. Поэтому численное моделирование процесса выделения водорода из стали было проведено с помощью достаточно стандартной модели. Используемая модель учитывала как диффузию водорода, так и высвобождение его из ловушек (без повторного перезахвата в ловушки). Эта модель описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} + r \cdot N(x,t), x \in (0, l/2), t \in (0, t_{\max}); \quad (1)$$

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = -r \cdot N(x,t), x \in (0, l/2), t \in (0, t_{\max}); \quad (2)$$

$$C(x,0) = C_0, N(x,0) = N_0, x \in (0, l); \quad (3)$$

$$D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = b^* C^2(x,t), x = 0; \quad (4)$$

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = 0, x = l/2; \quad (5)$$

$$J(t) = 2b^* C^2(0,t), \quad (6)$$

где уравнение 1 описывает диффузию водорода в толще образца, уравнение 2 описывает изменение концентрации водорода в ловушках, уравнение 3 – начальные условия, уравнения 4 и 5 – граничные условия 3-го рода.  $C(x,t)$  – концентрация растворенного водорода,  $D = D_0 \cdot \exp(-E_D/kT)$  – коэффициент диффузии,  $b^* = b_0 \cdot \exp(-E_b/kT)$  – обобщенная константа скорости десорбции,  $N(x,t)$  – концентрация водорода в ловушках,  $r = r_0 \cdot \exp(-E_r/kT)$  – константа скорости высвобождения водорода из ловушек,  $x$  – пространственная координата,  $t$  – время.

При аппроксимации варьировались кинетические параметры, описывающие взаимодействие водорода с материалом (предэкспоненты и энергии активации), а также начальные концентрации диффузионно подвижного водорода и водорода, захваченного в ловушки. Кривые термовыделения водорода, рассчитанные по этой модели, удовлетворительно совпадают с экспериментальными (рис. 5–7).

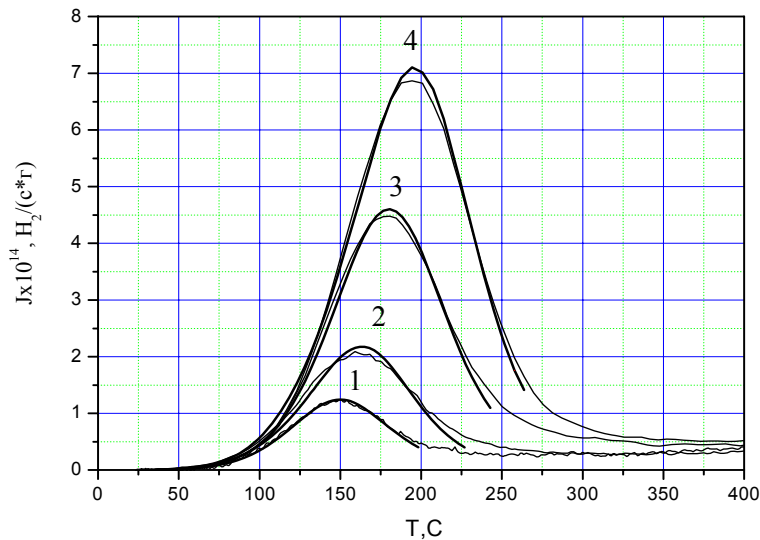


Рис. 5. Термовыделение водорода из образцов РУСФЕР-ЭЖ-181 при различных скоростях нагрева: 1–1 °C/c, 2–2 °C/c, 3–4 °C/c, 4–6 °C/c. Сорбция водорода при температуре 30 °C;  $t = 4$  часа, давление водорода 40 Торр

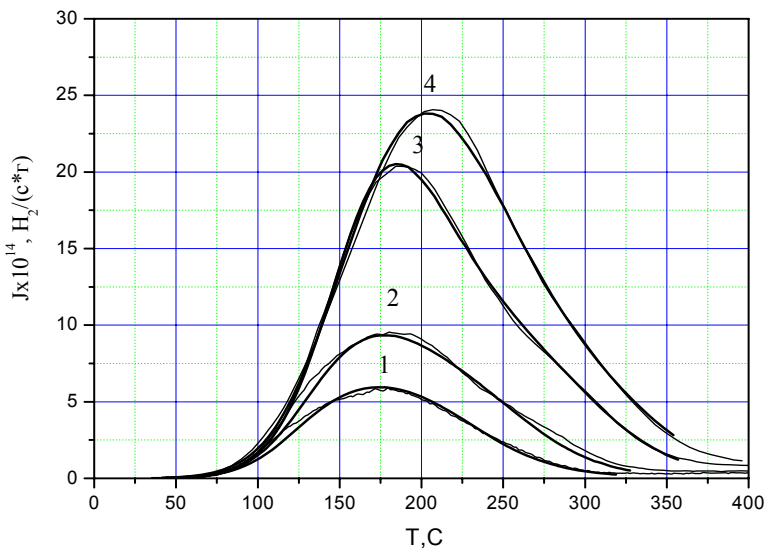


Рис. 6. Термовыделение водорода из образцов РУСФЕР-ЭЖ-181 после отпуска 600 °C при различных скоростях нагрева: 1–1 °C/c, 2–2 °C/c, 3–4 °C/c, 4–6 °C/c. Сорбция водорода при температуре 30 °C;  $t = 4$  часа, давление водорода 40 Торр

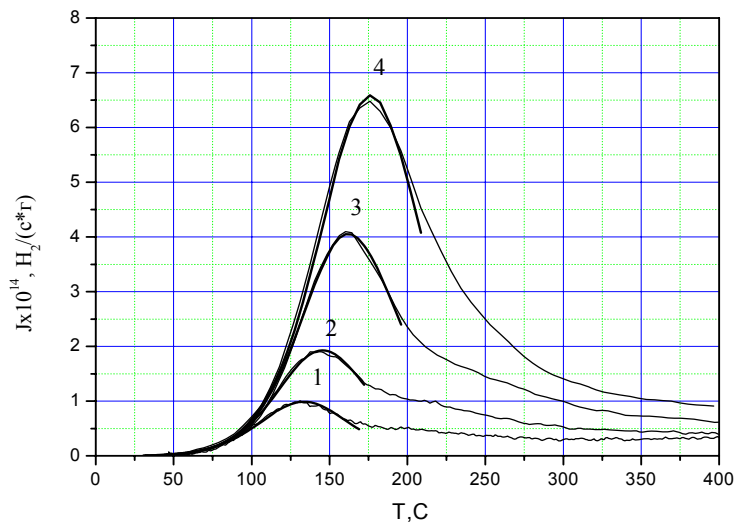


Рис. 7. Термовыделение водорода из образцов РУСФЕР-ЭК-181 после отпуска 720 °C при различных скоростях нагрева: 1–1 °C/с, 2–2 °C/с, 3–4 °C/с, 4–6 °C/с. Сорбция водорода при температуре 30 °C;  $t = 4$  часа, давление водорода 40 Торр

Обратим внимание на то обстоятельство, что экспериментальные кривые (рис. 5 и 7) вполне симметричны и не имеют никаких особенностей ни на переднем фронте, ни на спаде. Это говорит о том, что это состояние может быть описано моделью с одной энергией активации выделения водорода.

$D_0 = 25 \text{ см}^2/\text{с}$  – предэкспонента коэффициента диффузии,

$E_d = 46 \text{ кДж/моль}$  – энергия активации диффузии.

Полученная величина передэкспоненциального множителя свидетельствует о том, что в данном случае мы, скорее всего, имеем дело с поверхностной диффузией. Подобные величины предэкспонент для поверхностной диффузии наблюдались ранее [26].

Кривые десорбции на рис. 6 асимметричны: спад существенно затянут и на нем можно заметить небольшое плечо. Это, по всей видимости, говорит о необходимости учитывать водород, захваченный в ловушки.

$D_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  – предэкспонента коэффициента диффузии,

$E_d = 14.6 \text{ кДж/моль}$  – энергия активации диффузии,

$E_r = 34 \text{ кДж/моль}$  – энергия активации ловушек,

$\tau_0 = 170 \text{ 1/с}$  – предэкспонента константы скорости высвобождения водорода из ловушек.

В данном случае предэкспонента коэффициента диффузии имеет разумную величину, но следует отметить, что величина коэффициента диффузии получилась в 10–15 раз меньше, чем для аналогичных западных сталей [27]. На данном этапе трудно сказать является ли это особенностью данной стали, или связано с режимом термообработки, приводящем к образованию большого числа карбидов.

## 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 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.

5. Процессы выделения водорода из закаленных образцов и из образцов, подвергнутых отжигу при 720 °С имеют сходный характер. Величина передэкспоненциального множителя свидетельствует о вероятной поверхностной диффузии. Выделение водорода, по всей видимости, может быть описано с помощью простой диффузионной модели с одной энергией активации.

6. Процесс выделения водорода из образцов, прогретых при 600 °С, имеет более сложный характер. В этом случае, помимо диффузии, необходимо учитывать выделение водорода захваченного в ловушки.

Авторы благодарят проф. В. М. Чернова за предоставление образцов стали РУСФЕР-ЭК-181.

## Список литературы

1. Liu Sh., Huang Q., Huang Li Ch. B. Influence of non-metal inclusions on mechanical properties of CLAM steel // Fusion Engineering and Design. 2009. 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. 9. P. 389–400.

4. Klueh R. L., Nelson A. T. Ferritic/martensitic steels for next generation reactors // J. N. M. 2007. 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. 47. P. 1–10.

7. Panin A.V. et al. Strengthening of the RAFMS Rusfer – EK181 through nanostructuring surface layers // J. N. M. 2009. 386–388. P. 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. 386–388. P. 495–499.
9. Zakroczymski T., Owczarek E. Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel // Acta Materialia. 2002. 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». Саратов, 2008. С. 100–113.
11. Леонтьева-Смирнова М. В., Агафонов А. Н., Ермолаев Г. Н. 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. 82. Вып. 1. С. 52–58.
13. Синякова Е. А. Механизмы деформации и разрушения ферритно-мартенситной стали ЭК-181: влияние нано(субмикро-)структурного поверхностного слоя: Автореферат диссертации 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.
15. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов: Учебник для вузов, 4-е издание. М.: Металлургия, 1986.
16. Leslie W. C., Hombogen E. Physical metallurgy of steels. In Physical Metallurgy, Fourth, revised and enhanced edition / Ed. by W. Robert. Vol. II, North-Holland, 1996. P. 1042.
17. Гудремон Э. Специальные стали / Под ред. А. С. Займовского, М. Л. Бернштейна, В. С. Меськина. Т. 1. М.: Металлургия, 1966.
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.
20. Sakamoto Y., Hanada U. Effect of Heat Treated Structure on Diffusion of Hydrogen in Martensitic Type 403 Stainless Steel. Trans // JIM. 1977. 18. P. 466–470.
21. Гольдштейн М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г. Специальные стали: Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1985.
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. P. 52–58.
23. Klueh R. L., Hashimoto N., Maziasz P. J. Development of new nanoparticle-strengthened martensitic steels // Scripta Materialia. 2005. 53. P. 275–280.
24. Yokota T., Shiraga T. Evaluation of hydrogen content trapped by vanadium // JSIJ International. 2003. 43. P. 534–538.
25. Денисов Е. А., Компаниец Т. Н., Мурзинова М. А. и др. Исследования взаимодействия водорода с ферритно-мартенситной сталью РУСФЕР-ЭК-181 //

Сб. докл. Седьмой Международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами». 2011. С. 573–583.

26. Долбак А. Е. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41, вып. 6. С. 1489–1494.

27. Causey R. A., Karnesky R. A. // Comprehensive Nuclear Materials. 2012. Vol. 4.16. P. 531.

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СТАЛИ X18H10T, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ДЕЙТЕРИЯ. ЧАСТЬ 1. ОБЛУЧЕНИЕ ПРИ 295 К

*В. Г. Кулиш, А. Н. Морозов, В. И. Журба, А. В. Мац,  
И. М. Неклюдов, В. А. Проголаева*

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Украина

Изучены спектры термодесорбции дейтерия из образцов аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T, предварительно имплантированных ионами дейтерия в интервале доз  $1 \times 10^{15}$ – $2,5 \times 10^{18}$  D/cm<sup>2</sup> при температуре 295 К. На основании этих спектров построены зависимости изменения количества десорбируемого дейтерия и коэффициента удержания дейтерия от дозы облучения. Дискретный характер изменения скорости захвата дейтерия с ростом имплантационной дозы свидетельствует о качественном изменении в структуре материала и вызван структурными перестройками в профиле залегания дейтерия, вызванными радиационным влиянием облучения и возрастающей концентрацией внедренного дейтерия. В процессе имплантации ионов дейтерия в стали сформировалась структура, устойчивая по отношению к воздействию имплантации ионов дейтерия (*радиационно стойкая структура*), вследствие чего практически весь вновь имплантируемый дейтерий десорбируется из стали.

### Введение

Изучение закономерностей взаимодействия водорода с металлами и сплавами в широком диапазоне температур и давлений, по-прежнему, является актуальной задачей физического материаловедения как с научной, так и прикладной точек зрения [1–9]. Накопление водорода в конструкционных и функциональных материалах является чрезвычайно опасным явлением, которое ведет к водородной деградации материалов и возможным непредвиденным разрушениям оборудования [10–14]. Деградация материалов усиливается вследствие взаимодействия водорода со всем спектром дефектов кристаллической структуры твердого тела: примесями внедрения и замещения, вакансиями и их комплексами, дислокациями и их скоплениями, границами субзерен и зерен, фазовыми составляющими и т. д. [11, 15, 16].

Температурные, механические, радиационные и имплантационные влияния вызывают в металлах, сплавах и сталях дополнительные перманентные структурные изменения: индуцированные фазовые превращения, увеличение плотности дислокаций и вакансий, образование пор. Все это усиливает накопление водорода и ведет к потере пластичности, а в дальнейшем к разрушению [11, 12, 17–22].

Аустенитная коррозионно-стойкая сталь рассматривается как перспективный материал для первой стенки термоядерного реактора, используется для изготовления внутрикорпусных устройств ядерных реакторов деления. Широкое использование аустенитных коррозионно-стойких сталей как конструкционных материалов элементов реакторов деления и синтеза требует детальных знаний об их поведении в условиях радиационного влияния, накопления газовых примесей и, прежде всего, изотопов водорода [12–14, 23, 24].

Систематическим исследованиям поведения изотопов водорода в сталях уделено недостаточное внимание, что свидетельствует о необходимости и важности таких исследований.

Одним из наиболее информативных методов исследования поведения водорода в материалах является метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Наряду с определением температурных диапазонов захвата и выделения внедренного водорода, определения термоактивационных параметров, установления количественных характеристик эмиссии-реэмиссии водорода, метод ТДС показал хорошую корреляцию спектров термоактивированного выделения водорода с фазовыми диаграммами состояния систем металл-водород, что и было успешно реализовано в изучении кинетики образования и распада гидридных фаз в системах Pd-D [25], Ti-D [26], Zr-D [27].

В данной работе представлены результаты систематических исследований характера насыщения образцов коррозионно-стойкой стали X18H10T при комнатной температуре в зависимости от имплантационной дозы дейтерия. В последующих статьях будут представлены результаты исследования структурных изменений в стали X18H10T, имплантированной ионами дейтерия при температурах  $\sim 100$  К (II), в диапазоне температур 380–900 К (III).

### Экспериментальная процедура

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии исследовалась кинетика развития спектра десорбции дейтерия из образцов аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T в зависимости от дозы имплантированного дейтерия. С целью уменьшения влияния фонового водорода, имеющегося в образцах и в камере мишеней, в экспериментах использовался изотоп водорода – дейтерий. Облучение образцов и получение спектров термодесорбции были выполнены на экспериментальной установке «СКИФ», детально описанной в работе [28].

Предварительная имплантация образцов производилась ионами дейтерия с энергией 12 кэВ в интервале доз  $1 \times 10^{15}$ – $2,5 \times 10^{18}$  D/см<sup>2</sup> при температуре  $T_{\text{обл.}} \sim 295$  К.

Образцы аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T размером  $10 \times 5 \times 0,3$  мм<sup>3</sup> крепились на нагревателях из этой же стали размером  $40 \times 5 \times 0,3$  мм<sup>3</sup>. Площадь облучения  $S \sim 0,3$  см<sup>2</sup>.

Перед облучением образцы подвергались кратковременному отжигу (в течение 1 мин) при температуре  $\sim 1350$  К с целью обезгаживания объектов и очистки их поверхности от загрязнений. После облучения в той же измерительной камере имплантированные до заранее заданной дозы образцы нагре-

вались со скоростью  $\sim 3,5$  К/с до температуры  $\sim 1700$  К с одновременной регистрацией спектра десорбции ионов  $D_2^+$  (4 а.е.м.). Нагрев образцов включался непосредственно после выключения ионного пучка. Измерение температуры осуществлялось вольфрам-рениевой термопарой ВР5/20, прикрепленной к образцу. Суммарное количество дейтерия, выделившегося из образца, определяли по площади, лежащей под кривой газовой выделения.

Исследование структуры проводилось в ПЭМ ЭМВ–100БР на просвет при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы стали утонялись до толщины 50–60 мкм химической полировкой, затем производилась имплантация ионов дейтерия до заданной дозы. После этого из полученной фольги вырезались диски диаметром  $\varnothing 3$  мм (диаметр определялся держателем образца для микроскопа) и производилось окончательное утонение в этом же растворе.

### Зависимость количества десорбируемого дейтерия от дозы облучения

Исследования в диапазоне доз внедрения  $1 \times 10^{15} - 2,5 \times 10^{18}$  D/см<sup>2</sup> с энергией имплантированных ионов дейтерия 12 кэВ выявили нелинейный характер роста количества выделившегося дейтерия  $Q(F)$  с ростом дозы облучения ( $F$ ) (рис. 1).

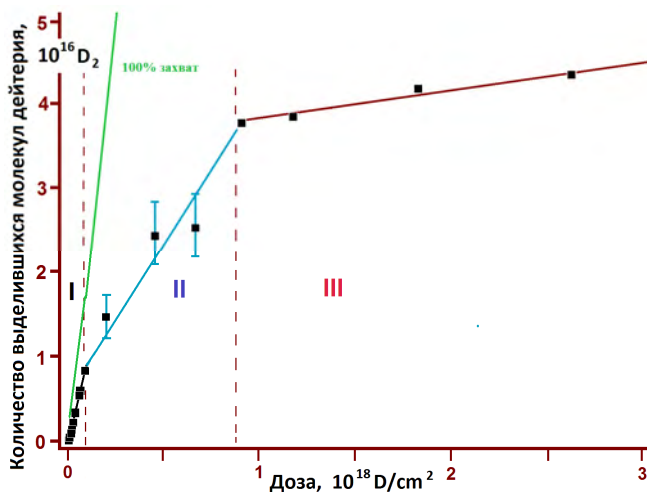


Рис. 1. Зависимость количества десорбируемого дейтерия от дозы облучения для стали X18H10T, имплантируемой при температуре 295 К

Из рисунка видно, что зависимость  $Q(F)$  не выходит на плато, что свидетельствует о том, что в исследованном диапазоне имплантационных доз при комнатной температуре полное насыщение образца дейтерием не достигается.

На графике можно выделить три характерные области с различными зависимостями  $Q(F)$ , где:

I – линейная область низких имплантационных доз (до  $1 \times 10^{17}$  D/см<sup>2</sup>);

II – область средних имплантационных доз ( $1 \times 10^{17} - 8 \times 10^{17}$  D/см<sup>2</sup>);

III – линейная область высоких имплантационных доз ( $8 \times 10^{17} - 2,5 \times 10^{18}$  D/см<sup>2</sup>).

Для дальнейшего конструктивного обсуждения следует отметить важную особенность полученных экспериментальных результатов. На участках I и III зависимость  $Q(F)$  носит линейный характер с незначительным разбросом экспериментальных точек, что свидетельствует о достаточно высоком уровне термодесорбционных исследований. Это, в свою очередь, позволяет утверждать, что значительный разброс экспериментальных точек на участке II, обусловлен методическими погрешностями проведения эксперимента.

Различные углы наклона отрезков прямых на графике зависимости  $Q(F)$  отражают дискретный характер изменения скорости захвата дейтерия с ростом имплантационной дозы. Неизменность характеристик облучения (температура мишени, энергия имплантируемых ионов и плотность тока) в процессе экспериментов подвигает к интересным умозаключениям по поводу дискретного изменения свойств самого имплантируемого вещества. Вполне логичным считать, что на участке I, отражающем неизменную скорость накопления дейтерия вплоть до дозы  $1 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$ , вещество находится в исходном состоянии, с точки зрения кинетики захвата дейтерия, о чем свидетельствует неизменный закон линейности роста количества внедренного дейтерия с ростом имплантационной дозы. Тогда, соответственно, линейный участок III может характеризовать подобное устойчивое состояние имплантируемого вещества с более низкой скоростью захвата дейтерия. Большой разброс экспериментальных точек на участке II, в данном контексте, может быть объяснен интенсивными структурными перестройками, происходящими в стали при радиационном воздействии в диапазоне имплантируемых доз  $1 \times 10^{17} - 8 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$ , что позволяет определить состояние имплантируемого вещества как переходное между устойчивыми состояниями I и III. Другими словами, в процессе имплантации в зависимости от состояния системы металл–дейтерий с ростом дозы внедренного дейтерия ступенчато меняется коэффициент захвата дейтерия.

Для каждой экспериментальной точки независимо были вычислены значения коэффициента удержания дейтерия и на основании этого построен график зависимости его значений от величины имплантационной дозы (рис. 2). Оценка количества удерживаемого дейтерия выполнена с учетом количества имплантированных атомов дейтерия и количества десорбированных молекул дейтерия.

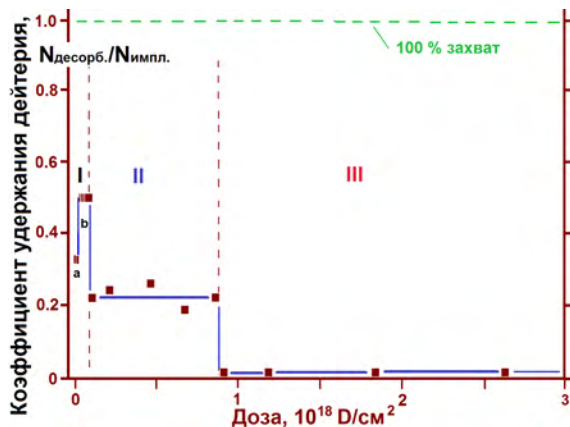


Рис. 2. Зависимость коэффициента удержания дейтерия от имплантационной дозы

На первом участке коэффициент захвата дейтерия является наибольшим. При этом для низких доз имплантированного дейтерия (участок Ia) он равен  $\sim 35\%$  и при превышении дозы  $\sim 1 \times 10^{16} \text{ D/cm}^2$  увеличивается до величины  $\sim 50\%$  (участок Ib). Второй участок (II) характеризуется уменьшением коэффициента захвата дейтерия до величины  $\sim 23\%$ . На третьем участке (III) происходит резкое и значительное уменьшение захвата имплантируемого дейтерия (коэффициент захвата составляет  $\sim 2\%$ ). Медленное накопление имплантируемого дейтерия на фоне высокого уровня реэмиссии на третьем участке прослеживается вплоть до предельной в наших экспериментах дозы  $2,7 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$ .

Несомненно, полученная многоступенчатая картина дискретности значений коэффициента захвата качественно отражает **ступенчатый характер** протекания процессов внедрения ионов дейтерия в образцы нержавеющей стали X18H10T с ростом имплантационной дозы. Наличие крайних линейных участков с незначительной и среднего участка с высокой степенью разброса значений коэффициентов внедрения, вычисленных для всех значений приводимых экспериментальных доз, позволяет выделить основные этапы кинетики внедрения дейтерия в зависимости от коэффициента внедрения и соответствующей имплантационной дозы (см. рис. 1):

I – линейная область очень низких (Ia – до  $1 \times 10^{16} \text{ D/cm}^2$ ) и низких имплантационных доз (Ib – до  $1 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$ );

II – область средних имплантационных доз ( $1 \times 10^{17} - 8 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$ );

III – линейная область высоких имплантационных доз ( $8 \times 10^{17} - 2,7 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$ ).

Линейные участки I и III характеризуют стабильно протекающий процесс внедрения дейтерия с постоянным коэффициентом удержания в соответствующем диапазоне доз. Участок I соответствует состоянию металла с низкой степенью облучения и, соответственно, низким уровнем радиационного воздействия, близким по-своему структурному состоянию к исходному. Так как условия облучения (род и энергия имплантируемых ионов, температура облучения и плотность тока) в процессе имплантации не изменяются, изменение значений коэффициента захвата при превышении дозы внедренного дейтерия  $1 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$  может свидетельствовать о возрастании реэмиссионных и отражающих характеристик самих исследуемых образцов стали. Это, в свою очередь, может быть вызвано изменением природы имплантируемого материала, точнее, структурными перестройками в профиле залегания дейтерия, вызванными радиационным влиянием облучения и возрастающей концентрацией внедренного дейтерия.

В отличие от участка I, участок III отражает процесс имплантации дейтерия в материал с высокой степенью облучения, т.е. с высокой степенью дефектности структуры. В свете вышеизложенного, следует вывод, что в результате радиационного воздействия металл переходит из одного радиационно-устойчивого структурного состояния с постоянным коэффициентом захвата в другое устойчивое структурное состояние, также характеризующееся постоянным коэффициентом захвата. Значительный разброс значений коэффициента захвата на участке II может свидетельствовать об интенсивных структурных перестройках, происходящих в стали в результате радиационного воздействия и, вызванного этим, вероятностного характера захвата имплантируемого дейтерия.

Несомненно, при установлении природы и кинетики захвата и удержания имплантируемого водорода в аустенитных сталях необходимо рассматривать комплексное влияние двух аспектов процесса имплантации: рост концентрации внедренных атомов водорода и усиленное дефектообразование в результате радиационного воздействия. Рост концентрации водорода может приводить к образованию упорядоченных водородосодержащих структур, в то время как образовавшиеся в процессе облучения радиационные точечные дефекты и их комплексы создают дополнительные ловушки захвата и удержания водорода. Синергетичность подобных многоуровневых воздействий может приводить к различным модифицированным состояниям исходного материала. Поэтому несомненный интерес представляет изучение эволюции спектра термодесорбции с ростом имплантационной дозы водорода, в нашем случае дейтерия, на предмет установления активационных характеристик термовыделения.

### Эволюция спектра термодесорбции дейтерия с ростом имплантационной дозы

В свете вышеизложенной ступенчатой картины захвата и удержания дейтерия в стали X18H10T рассмотрим эволюцию структуры спектра термодесорбции дейтерия с ростом имплантационной дозы и выявим закономерности для каждого из трех участков стадийной картины внедрения и удержания дейтерия.

В процессе имплантации ионов дейтерия происходит, прежде всего, внедрение атомов (в нашем случае атомов дейтерия). Следует отметить, что процесс внедрения протекает на фоне сопутствующих процессов, к числу которых необходимо отнести отражение падающих ионов и реэмиSSIONные выделения атомов в ходе насыщения мишени (рис. 3). В зависимости от энергии налетающих частиц происходит образование различного количества повреждений структуры матрицы и, прежде всего, дефектов Френкеля: межузельных атомов и вакансий. Из расчетов, выполненных по программе SRIM [29], получены данные, что каждый имплантируемый ион массой 2 энергии 12 кэВ стимулирует образование 27 – 28 вакансий. Согласно литературным данным, при комнатной температуре практически все образующиеся в процессе облучения пары Френкеля (вакансии и межузельные атомы) рекомбинируют [30].

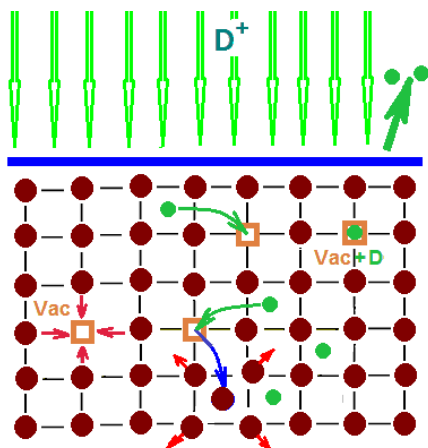


Рис. 3. Процессы, происходящие в результате имплантации ионов: ● – атомы матрицы; ● – атомы внедрения; □ – вакансии; ↗ – отраженные атомы; □● – комплекс вакансии-дейтерий

В наших экспериментах важной отличительной особенностью облучения образцов при комнатной температуре является одновременное воздействие радиационного и внедрение атомов дейтерия. Атомы дейтерия, обладая высокой диффузионной подвижностью оказывают существенное влияние на сдерживание от рекомбинации дефектов Френкеля путем образования комплексов вакансия-водород и, соответственно, межузельный атом металла-водород.

### Низкие концентрации дейтерия – I участок

Детальное рассмотрение участка I интегральной кривой насыщения образцов стали X18H10T (см. рис. 1), отражающем скорость накопления дейтерия вплоть до дозы  $\sim 1 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$ , выявило излом графика в области имплантационной дозы  $\sim 1,0 \times 10^{16} \text{ D/cm}^2$  (рис. 4).

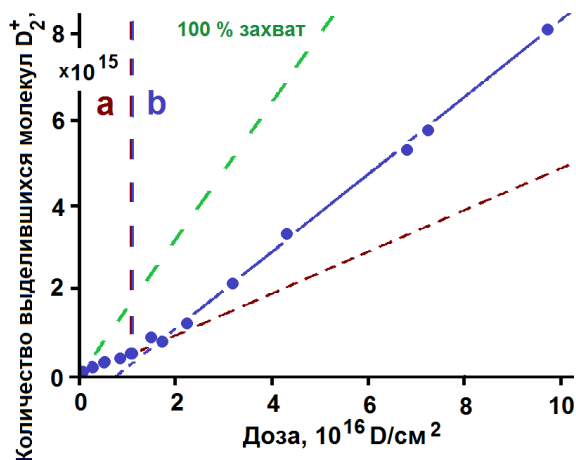


Рис. 4. Зависимость количества десорбируемого дейтерия  $Q(F)$  от дозы облучения для низких доз имплантированного дейтерия с энергией 12 кэВ

Достаточное количество экспериментальных точек и порядок их положения на графике позволяют представить участок I в виде двух последовательных линейных участков **a** и **b**, которые характеризуются различным углом наклона относительно оси абсцисс (оси доз). Это, в свою очередь, свидетельствует об изменениях в кинетике захвата водорода в процессе облучения.

Анализ спектров термодесорбции в диапазоне доз участка I выявил характерные особенности вида спектров, в зависимости от дозовой принадлежности к участкам **a** или **b**. Спектры выделения дейтерия из образцов, облученных ионами дейтерия дозами ниже  $1 \times 10^{16} \text{ D/cm}^2$  (соответствующих участку **a** рис. 4), представляют собой размытый по температурной шкале область десорбции дейтерия с невыявляемым максимумом в диапазоне температур 330–390 К (рис. 5).

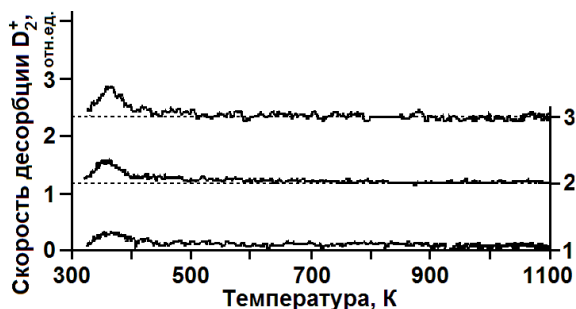


Рис. 5. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь X18H10T, полученные для доз облучения:  
(1)  $-8 \times 10^{14} \text{ D/cm}^2$ ; (2)  $-1,6 \times 10^{15} \text{ D/cm}^2$ ; (3)  $-2,5 \times 10^{15} \text{ D/cm}^2$

Увеличение дозы имплантированного дейтерия свыше величины  $\sim 1 \times 10^{16} \text{ D/cm}^2$  (соответствующих участку **b** рис. 4) приводит к существенному увеличению коэффициента удержания дейтерия (рис. 1 и 4) от  $\sim 35\%$  до  $\sim 50\%$  и, соответственно, уменьшению реэмиссии, проявлению четкого выраженной области десорбции дейтерия с центром тяжести при температуре  $\sim 380 \text{ K}$  (рис. 6). Этот результат свидетельствует о качественном изменении в структуре материала и может быть вызван структурными перестройками в профиле залегания дейтерия, вызванными радиационным влиянием облучения и возрастающей концентрацией внедренного дейтерия. Вполне логичным выглядит предположение, что образующиеся в процессе облучения комплексы дейтерий-вакансия при низких дозах облучения и, соответственно, низкой концентрации комплексов, распределены в имплантационном слое случайным образом – беспорядочно (участок 1a).

С увеличением дозы облучения  $\geq 1 \times 10^{16} \text{ D/cm}^2$  происходит рост концентрации комплексов дейтерий-вакансия и, сопровождаемое этим, их упорядочение. Происходит образование **упорядоченной водородосодержащей структуры** – упорядоченное расположение дейтерий-вакансионных комплексов в решетке металла. С ростом концентрации дейтерия в стали происходит формирование этого состояния во всем имплантационном слое. Свидетельством завершения образования этого состояния является излом на кривой зависимости количества десорбируемого дейтерия от дозы облучения для стали (см. рис. 1) и завершение роста интенсивности пика с температурой максимума  $\sim 380 \text{ K}$  в спектре термодесорбции дейтерия. Отметим, что произошло появление и рост интенсивности дополнительной слабаразрешенной высокотемпературной области десорбции дейтерия с центром тяжести при температуре  $\sim 420 \text{ K}$ , наблюдаемой в спектре термодесорбции дейтерия как расширение высокотемпературной области спектра (см. рис. 6, кривая 3).

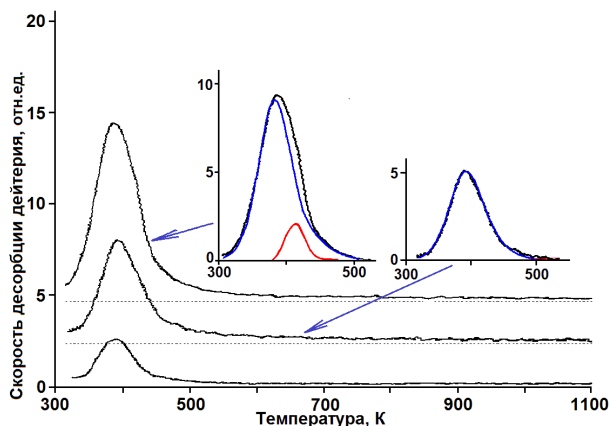


Рис. 6. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь X18H10T, полученные для доз облучения: (1) –  $1 \times 10^{16}$  D/cm<sup>2</sup>; (2) –  $2.4 \times 10^{16}$  D/cm<sup>2</sup>; (3) –  $5 \times 10^{16}$  D/cm<sup>2</sup>

Упорядочение дейтерий-вакансионных комплексов в решетке металла, как показали оценки, начинается при достижении их интегральной концентрации в имплантационном слое  $\sim 1$  ат.%, а завершение при достижении концентрации комплексов  $\approx 3$  ат.%. Упорядоченное состояние комплексов в решетке металла образуется в виде отдельных выделений с концентраций  $\approx 3$  ат.% и по мере роста дозы имплантированного дейтерия количество и размеры этих выделений увеличиваются до достижения концентрации  $\approx 3$  ат.% во всем имплантационном слое. Таким образом, на начальной стадии имплантации ионов дейтерия (I участок) происходит образование дейтерий-вакансионных комплексов и их упорядочение.

### Область средних имплантационных доз – II участок

Второй участок характеризуется уменьшением коэффициента захвата дейтерия (см. рис. 2) и наибольшим приростом количества выделившегося дейтерия (рис. 7). В спектре термодесорбции дейтерия выявлены две области десорбции дейтерия с центрами тяжести при температурах  $\sim 380$  K и  $430$ – $450$  K (рис. 8). Количество удерживаемого дейтерия возрастает по мере увеличения имплантационной дозы за счет увеличения интенсивности высокотемпературной области спектра. При этом низкотемпературная часть спектра (пик с температурой максимума  $\sim 380$  K) практически остается неизменной. Этот процесс продолжается вплоть до дозы  $\sim 8 \times 10^{17}$  D/cm<sup>2</sup>. При этом, как видно из рис.1, наблюдается наибольший разброс экспериментальных точек, который обусловлен структурными перестройками в имплантационном слое и, связанным с этим, вероятностным характером захвата дейтерия в диапазоне имплантируемых доз  $1 \times 10^{17}$ – $8 \times 10^{17}$  D/cm<sup>2</sup> и позволяет определить состояние имплантируемого вещества II участка как переходное между устойчивыми состояниями I и III.

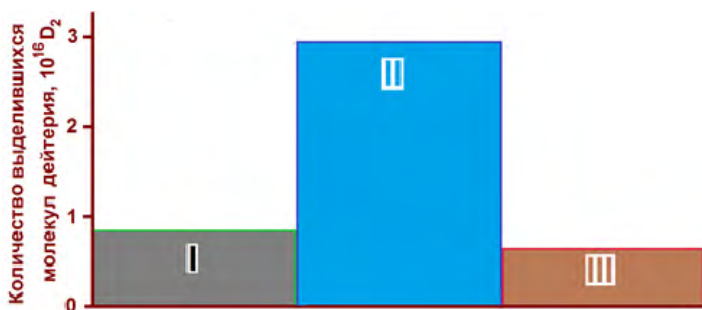


Рис. 7. Количество выделившихся молекул дейтерия в каждой из трех областей удержания дейтерия

Полученные данные свидетельствуют, что имплантируемые атомы дейтерия после завершения образования фазового состояния – упорядоченного расположения дейтерий–вакансионных комплексов в решетке металла – стимулируют дальнейшие радиационно-индуцированные структурные преобразования в стали.

Природа этих преобразований будет обсуждаться ниже.

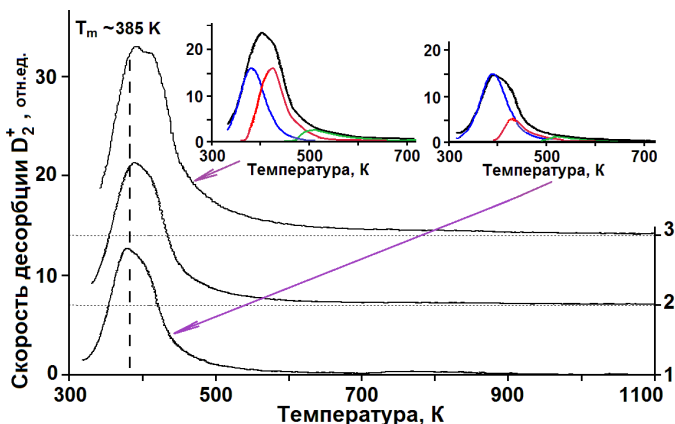


Рис. 8. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь X18N10T, полученные для доз облучения: (1) –  $1 \times 10^{17}$  D/cm<sup>2</sup>; (2) –  $2.5 \times 10^{17}$  D/cm<sup>2</sup>; (3) –  $5 \times 10^{17}$  D/cm<sup>2</sup>

### Область высоких имплантационных доз – III участок

При дозах выше  $\sim 8 \times 10^{17}$  D/cm<sup>2</sup> наблюдается смена механизма удержания имплантированного дейтерия, проявляющаяся в резком уменьшении коэффициента удержания дейтерия ( $\sim 2\%$ ) и соответствующего этому процессу излому на кривой зависимости коэффициента удержания дейтерия от дозы облучения (см. рис. 1 и 2). Полученные данные свидетельствуют, что в результате длительной имплантации ионами дейтерия в образцах стали произошли структурные превращения, в результате которых практически весь вновь имплантируемый дейтерий десорбируется из стали. Эти данные позволяют сделать вывод, что в результате имплантации ионов дейтерия в стали сформиро-

валась структура, устойчивая по отношению к воздействию имплантации ионов дейтерия (**радиационно стойкая структура**).

Характерной особенностью, наблюдаемой в спектрах термодесорбции дейтерия, соответствующих III участку имплантационных доз, является наличие трех температурных областей десорбции дейтерия. Основной вклад в рост интенсивности удерживаемого дейтерия обеспечивается протяженной по температурной шкале высокотемпературной частью спектра в интервале температур 450–1000 К и центром тяжести при температуре  $\sim 500$  К (рис. 9). При этом количество десорбированного дейтерия в областях десорбции дейтерия с центрами тяжести при температурах  $\sim 380$  К и 430–450 К практически не изменяется.

Выполненное для доз  $\sim 1 \times 10^{17}$  D/cm<sup>2</sup> и  $\sim 2,7 \times 10^{18}$  D/cm<sup>2</sup> разложение на составляющие спектра десорбции дейтерия также представлено на рис. 8 из которых видно, что основной вклад в увеличение интенсивности удержания дейтерия в этом диапазоне доз вносит протяженная по температурной шкале высокотемпературная часть спектра в интервале температур 450–1000 К. Отметим, что появление и рост интенсивности высокотемпературного участка спектра регистрируется при дозах выше  $1 \times 10^{17}$  D/cm<sup>2</sup> и происходит со скоростью  $\sim 2$  % от имплантированной дозы.

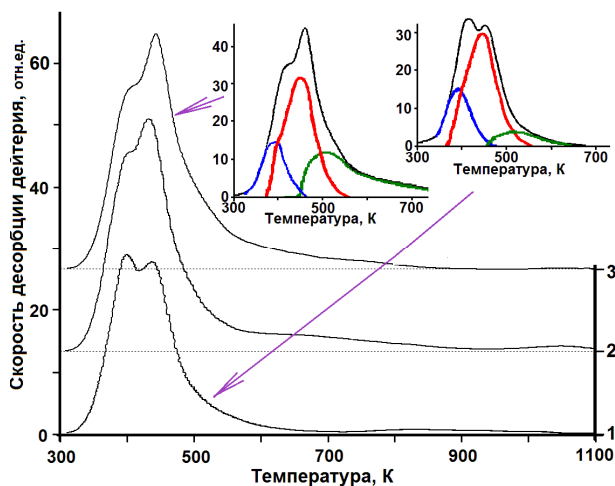


Рис. 9. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь при  $T_{\text{обл.}} \sim 295$  К, полученные для доз: (1) –  $1,2 \times 10^{18}$  D/cm<sup>2</sup>; (2) –  $1,4 \times 10^{18}$  D/cm<sup>2</sup>; (3) –  $2,7 \times 10^{18}$  D/cm<sup>2</sup>

Наблюдаемый медленный рост количества удерживаемого дейтерия в стали (см. рис. 1) вызван, по-видимому, диффузией дейтерия за пределы имплантационного объема и образованием переходного (приграничного) слоя между имплантируемым и исходным участками образца. В спектре термодесорбции дейтерия это состояние отражается в виде протяженной области десорбции дейтерия в интервале температур 450–1000 К с центром тяжести при температуре  $\sim 500$  К (см. рис. 9).

## Изменение микроструктуры

Микроструктурные исследования, приведенные на рис. 10 показали, что исходные образцы имеют характерный для аустенитной коррозионно-стойкой стали вид с крупными кристаллитами, чистыми зернами и разбросанными по образцу случайно распределенными включениями (рис. 10,а).

Имплантация ионов дейтерия дозой  $\sim 4 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$  (рис. 10,б) стимулирует образование большого числа дислокационных петель, собственных межузельных атомов (участок II).

Высокая концентрация образований радиационного происхождения характерна для стали, имплантированной ионами дейтерия дозой  $\sim 1,33 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$  представлена на рис. 10,с. Микрофотография представляет вид материала, состояние которого образовалось в результате облучения ионами дейтерия большой дозой и соответствует участку III.

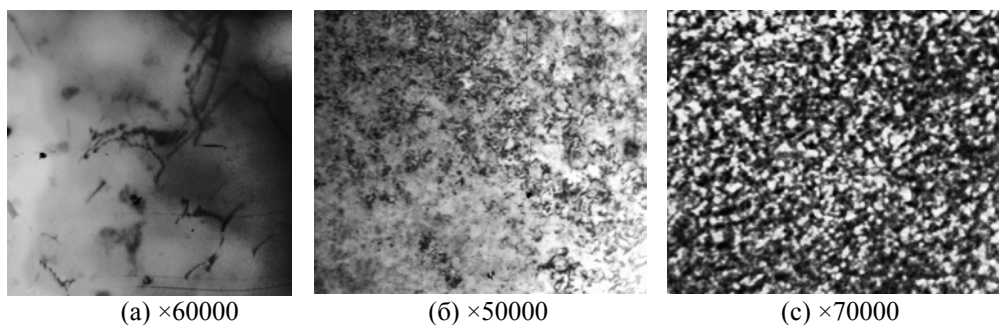


Рис. 10. Микроструктура образцов стали X18H10T: исходная (а) и облученная ионами дейтерия дозами (б)  $4 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$  и (с)  $1,33 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$

## Заключительные комментарии и выводы

Важным свойством исследуемой коррозионно-стойкой стали X18H10T по отношению к водороду является то, что она не образует гидриды. В связи с этим, при внедрении водорода методом ионной имплантации основным фактором, который может влиять на структурные изменения в стали, являются радиационные повреждения, сопровождающие процесс имплантации. В то же время, на поведение образующихся при ионной имплантации радиационных повреждений могут оказывать существенное влияние внедренные атомы водорода, например, путем сдерживания от рекомбинации дефектов Френкеля и образования комплексов вакансия-водород и, соответственно, межузельный атом металла–водород.

Отметим, что вклад радиационной составляющей, сопутствующей процессу имплантации дейтерия, был незначительным для металлов, образующих гидриды, например титана [26], палладия [25].

При низких дозах имплантированного дейтерия образуются устойчивые структурные образования дейтерий–вакансия, которые распределены в имплантационном слое случайным образом – беспорядочно. По мере увеличения

дозы происходит увеличение концентрации этих комплексов и их упорядочение. При достижении их концентрации  $\sim 3$  ат. % происходит завершение формирования этого состояния во всем имплантационном слое, о чем свидетельствуют завершение роста интенсивности соответствующего пика в спектре термодесорбции дейтерия и излом на кривой зависимости количества внедренного дейтерия от дозы облучения.

Дальнейшее увеличение дозы имплантированного дейтерия сопровождается появлением и ростом интенсивности высокотемпературного участка в спектре термодесорбции дейтерия с центром тяжести в диапазоне температур 430–450 К. Вполне логично предположить, что этот участок спектра отражает процесс образования кластеров точечных дефектов. При этом наличие имплантируемых атомов дейтерия стимулирует их образование. Потоки свободно-мигрирующих дефектов распределяются между фиксированными стоками и создаваемыми в процессе облучения радиационно-индуцированными стоками, такими как кластеры вакансий и дислокационные петли. При этом, как видно из рис. 1, в диапазоне имплантируемых доз  $1 \times 10^{17} - 8 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$  наблюдается наибольший разброс экспериментальных точек, который, по-видимому, обусловлен интенсивными структурными перестройками, происходящими в стали при радиационном воздействии. Отметим, что в аустенитных сталях из-за низкой энергии упаковки кластеры могут образовать долгоживущие пакеты дефектов в форме тетраэдров [32]. Присутствие каскадных кластеров эффективно понижает концентрацию точечных дефектов и, как следствие, понижает практически полностью накопление вновь имплантированного дейтерия.

При дозах выше  $8 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$  наблюдается смена механизма удержания имплантированного дейтерия, проявляющаяся в резком уменьшении коэффициента удержания дейтерия ( $\sim 2\%$ ) и соответствующего этому процессу излому на кривой зависимости коэффициента удержания дейтерия от дозы облучения (см. рис. 1 и 2). Полученные данные свидетельствуют, что в результате длительной имплантации ионами дейтерия в образцах стали образовались центры, наличие которых привело к почти полному уменьшению накопления вновь имплантируемого дейтерия. Фактически в образцах стали сформировалась структура, устойчивая по отношению к воздействию имплантации ионов дейтерия (*радиационно стойкая структура*).

Отметим, что в процессе внедрения ионов дейтерия в сталь при температуре 295 К происходит реэмиссия дейтерия и поэтому важное значение в проводимых экспериментах имеют как температура образца, так и интервал времени, который выдержан перед проведением термодесорбции.

### Список литературы

1. Hydrogen in Metals I / Ed. by G. Alefeld, J. Völkl. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 1978.
2. Hydrogen in Metals II / Ed. by G. Alefeld, J. Völkl. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 1978.

3. Hydrogen in Metals III. Properties and Applications / Ed. by H. Wipf. Springer-Berlin, Heidelberg, New York. 1997.
4. Гельд П. В., Рябов Р. А., Кодес Е. С. Водород и несовершенства структуры металла. М.: Metallurgy, 1979.
5. Агеев В. Н., Бекман И. Н., Гольцов В. А. и др. Взаимодействие водорода с металлами. М.: Наука, 1987.
6. Hydrogen in Metal Systems. II / Ed. by F. A. Lewis, A. Aladjem. Trans Tech Publications. 2000.
7. Varin R. A., Czujko T., Wronski Z. S. Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage. Springer. 2009.
8. Hydrogen as a Future Energy Carrier / Ed. by A. Zuttel, A. Borgschulte, L. Schlapbach. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2008.
9. Broom D. P. Hydrogen Storage Materials. The Characterisation of Their Storage. Properties. Springer-Verlag London Limited. 2011.
10. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. М.: Metallurgy, 1985.
11. Progress in Hydrogen Treatment of Materials / Ed. by V. A. Goltsov, Donetsk, 2001.
12. Borchers C., Michler T., Pundt A. Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of Stainless Steels // Advanced Engineering Materials. 2008. 10. N 1–2. P. 11–23.
13. Touge M., Miki T., Ikeya M. Effects of X-Ray Irradiation on Hydrogen-Induced Phase Transformations in Stainless Steel // Metallurgical Transactions A. 1983. 14A. P. 151–152.
14. Неклюдов И. М., Ожигов Л. С., Шиляев Б. А. и др. Водород в нержавеющих сталях элементов внутрикорпусных конструкций реактора ВВЭР-1000 // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиац. повр. и радиац. материаловед. 2003. Вып. 1.83. С. 47–50.
15. Myers S. M., Baskes M. I., Birnbaum H. K. et al. Hydrogen interactions with defects in crystalline solids // Reviews of Modern Physics. 1992. 64. P. 559–617.
16. Gavriljuk V. G. Austenite and martensite in nitrogen-, carbon- and hydrogen-containing iron alloys: Similarities and difference // Mater. Sci. Eng. A. 2006. 438–440. P. 75–79.
17. Брык В. В., Неклюдов И. М. Закономерности эволюции дислокационной структуры в самоорганизующихся материалах // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиац. повр. и радиац. материаловед. 2001. 80. С. 9–13.
18. Руденко А. Г., Шиляев Б. А., Воеводин В. Н., Ожигов Л. С. Эволюция радиационного повреждения материалов конструкций реактора ВВЭР-1000 // Там же. 2008. 92. С.78–82.
19. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Журба В. И. и др. Удержание изотопов водорода в стали X18H10T, имплантированной ионами гелия // Там же. Сер. Термоядерный синтез. 2008. Вып. 2. С. 41–46.
20. Чернов И. П., Мартыненко Ю. В., Черданцев Ю. П. Взаимное влияние водорода и гелия в конструкционных материалах. // Там же. С. 46–50.
21. Neklyudov I., Morozov O., Kulish V. et al. The Effects of Helium on Temperature Ranges of Hydrogen Isotopes Retention in Hastelloy-N Alloy // J. Nuclear Materials. 2011. 417. P. 1158–1161.

22. Neklyudov I. M., Morozov A. N., Kulish V. G. et al. The Influence of Interstitial Impurities on Temperature Ranges of Deuterium Retention in Austenitic Stainless Steel // *J. Nuclear Materials*. 2009. 386–388. P. 658–660.
23. Wilson K. L., Baskes M. I. Thermal desorption of deuterium implanted stainless steel // *Ibid.* 1978. 76, 77. P. 291–284.
24. Pontau A. E., Baskes M. I., Wilson K. L. et al. Deuterium retention in helium-damaged stainless steel: Detrapping energy // *Ibid.* 1982. 111–112. P. 651–653.
25. Rybalko V. F., Morozov A. N., Neklyudov I. M., Kulish V. G. Observation of new phases in Pd-D systems // *Phys. Lett.* 2001. 287 A. P. 175–182.
26. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г. Температурные диапазоны стабильности гидридных фаз системы TiD // *Материаловедение*. 2005, № 11. С. 45–56.
27. Неклюдов И. М., Рыбалко В. Ф., Морозов А. Н. и др. Накопление и выделение ионно-имплантированного дейтерия из циркония // *Там же*. 2002, № 10. С. 51–55.
28. Ружицкий В. В., Грибанов Ю. А., Рыбалко В. Ф. и др. Многоцелевая экспериментальная установка СКИФ // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиац. повр. и радиац. материаловед.* 1989. Вып. 4.51. С. 84–89.
29. [www.srim.org](http://www.srim.org).
30. Зеленский В. Ф., Неклюдов И. М., Черняева Т. П. Радиационные дефекты и набухание металлов. Киев: Наукова думка, 1988.
31. Myers S. M., Richards P. M., Wampler W. R., Besenbacher F. Ion-beam studies of hydrogen-metal interactions // *J. Nuclear Materials*. 1989. 165. 9–64.
32. Zinkle S. J., Seitzman L. E., Wolfer W. G. Energy calculations for pure metals // *Phil. Mag.* 1987. 55 A. P. 111–125.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ЦИРКОНИЕВЫМ СПЛАВОМ Э-110 МЕТОДОМ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ

*Д. В. Альбот<sup>1</sup>, В. В. Витошнев<sup>1</sup>, Е. А. Денисов<sup>1</sup>, С. В. Иванова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Для исследования взаимодействия водорода с циркониевым сплавом впервые был применен метод водородопроницаемости. С его помощью были измерены основные термодинамические константы взаимодействия, такие как предельная растворимость водорода в циркониевом сплаве и константа Сивертса.

### Введение

На сегодняшний день вопрос защиты металлов от коррозии является крайне актуальным. Особо остро эта проблема рассматривается в атомной энергетике. Это связано с тем, что для изготовления ТВЭЛов (тепловыделяющих элементов) атомных станций, используются сплавы на основе циркония, поскольку они, как и сам цирконий, обладают малым сечением поглощения тепловых нейтронов и имеют высокую температуру плавления. На сегодняшний день реакторы в отечественной атомной энергетике (РБМК, ВВЭР-1000, 1500) используют в качестве теплоносителя в первом контуре воду [1]. В результате, в процессе эксплуатации циркониевые конструкции находятся в пароводяной среде, где они особенно подвержены коррозии, в данном случае окислению металла в воде или водяном паре. При этом процесс окисления сопровождается наводороживанием металла, что приводит к значительному ухудшению его конструктивных свойств.

Циркониевые сплавы активно поглощают водород уже при 300 °С, образуя твердый раствор и гидриды:  $ZrH$ ,  $ZrH_2$ . Наводороживание снижает пластичность материала, а образование хрупких гидридов в местах концентрации напряжений может привести к разрушению изделия в процессе эксплуатации. Для прогнозирования поведения циркониевых сплавов в водородосодержащих средах необходимо определение параметров элементарных процессов взаимодействия водорода с цирконием.

Несмотря на то, что циркониевые сплавы широко используются в атомной энергетике страны, в настоящее время недостаточно данных о диффузии и растворимости водорода в циркониевых сплавах. Была проделана серия работ по изучению взаимодействия циркония с водородом, но все они были проведены при температурах, выше температуры фазового перехода соответствующих сплавов. Научный и практический интерес представляет как раз изучение взаимодействия с водородом циркония, не подвергавшегося структурным изменениям.

Исследование взаимодействия водорода с циркониевым сплавом, представляет научный интерес с точки зрения изучения вопроса гидридообразования и растворимости водорода в металлах.

Целью данной работы, является определение кинетических и термодинамических параметров взаимодействия водорода с циркониевым сплавом. Проведение исследований по проницаемости водорода, сквозь циркониевый сплав, верификация кинетических параметров, полученных методом термодесорбционной спектроскопии. Притом также была поставлена цель провести эксперимент, не допуская нарушение фазовой структуры сплава.

### Образец и методы исследования

Как известно, чистый цирконий имеет несколько фазовых состояний. Наиболее распространены две аллотропические модификации:  $\alpha$ -Zr (с г.п.у. решеткой) и  $\beta$ -Zr (с о.ц.к. решеткой), температура перехода  $\alpha \leftrightarrow \beta$  равна 863 °С. Объектом исследования является сплав циркония с ниобием Э-110.

На фазовой диаграмме (рис. 1) представлены изотермы (р,с) в системе Zr-H.  $\alpha$ -фазе соответствует гексоканальная плотноупакованная (г.п.у.);  $\beta$ -фазе соответствует объемно-центрированная кубическая (о.ц.к.);  $\delta$ -фазе соответствует  $ZrH_2$  гранецентрированная кубическая (г.ц.к.). В рассматриваемом нами сплаве структурно-фазовые изменения начинаются при 610 °С.

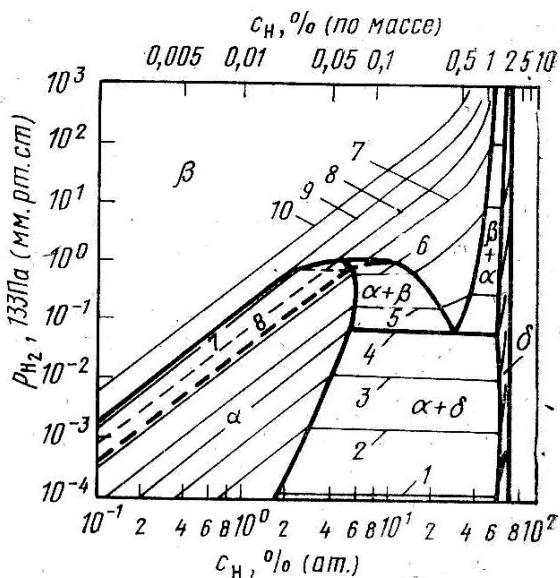


Рис. 1. Изотермы (р,с) в системе Zr-H. 1-400; 2-450; 3-500; 4-550; 5-600; 6-700; 8-900; 9-1000; 10-1100 °С

В существующих работах по определению сорбционно-десорбционных параметров данного материала применялся первоначальный прогрев, который существенно превышал 610 °С. Температура превышалась для того, чтобы



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

Чувствительность системы регистрации позволяет обнаружить десорбционный поток на уровне  $10^{12}$  H<sub>2</sub>/с.

Температура образца контролировалась с помощью термопары, а электронный блок управления позволяет линейно нагревать образец со скоростью 0,2 °C/с, с точностью поддержания температуры до 0,5 °C.

### Метод проницаемости

Образец зажимался между двумя прокладками из меди, которые, в свою очередь, сжимаются между двумя конусообразными поверхностями из нержавеющей стали. Сжатие происходит с помощью 4 шпилек с гайками, обеспечивающих суммарное сжимающее усилие  $\sim 5000$  Н. Фотографии составных частей ячейки представлена на рис. 3.

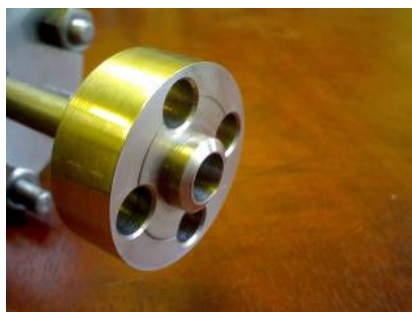


Рис. 3. Ячейка для экспериментов по водородопроницаемости циркониевого сплава

С одной стороны образца проводился напуск водорода, а с другой фиксировался поток десорбции. В качестве образцов были использованы круглые мембраны из циркониевого сплава Э-110 с внешним диаметром 15 мм и рабочей площадью поверхности  $\sim 0,8$  см<sup>2</sup>.

Важно отметить, что проникающий поток не наблюдался даже при давлениях порядка 40 Торр со входной стороны и более того, даже обработанные абразивом на воздухе не приводили к изменению ситуации. Это связано с тем, что на воздухе после ошкуривания за время установки образца в камеру происходило нарастание оксидного слоя. Поэтому для того, чтобы избежать обратного образования оксидной пленки, обработка и установка образца в камеру производилась в атмосфере аргона.

Перед проведением экспериментов по проницаемости образец проходил предварительный отжиг в условиях вакуума при давлении остаточных газов  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  Торр до температуры 550 °C. Время отжига составляло 168 часов. Основными компонентом атмосферы остаточных газов в процессе отжига являлись водород и пары воды.

После отжига на нагретый до 550 °C образец подавалось давление водорода. Была проведена серия экспериментов с разными значениями давления от 8

до 16 Торр. При этом проводилась регистрация потока водорода с выходной стороны мембраны при ее постоянной откачке. После того, как поток с выходной стороны мембраны принимал постоянное значение, производилась быстрая откачка заданного давления с входной стороны образца, и регистрировался поток, выделяющийся из образца, с выходной стороны мембраны.

В результате проведенной работы были получены следующие графики зависимости потока десорбции от времени для давлений в 8 и 16 Торр (рис. 4, рис. 5). Следует отметить ряд характерных особенностей, полученных из эксперимента:

1. Чем больше давление водорода на входной стороне, тем больше скорость роста проникающего потока.

2. Стационарный проникающий поток не зависит от давления на входной стороне.

3. Время спада проникающего потока значительно больше времени роста потока.

4. Поток адсорбции значительно больше проникающего потока.

5. Концентрация водорода, накопленного в образце, за время напуска составила 12%, что существенно превышает концентрацию, при которой в Zr начинается образовываться гидридная фаза при соответствующей температуре.

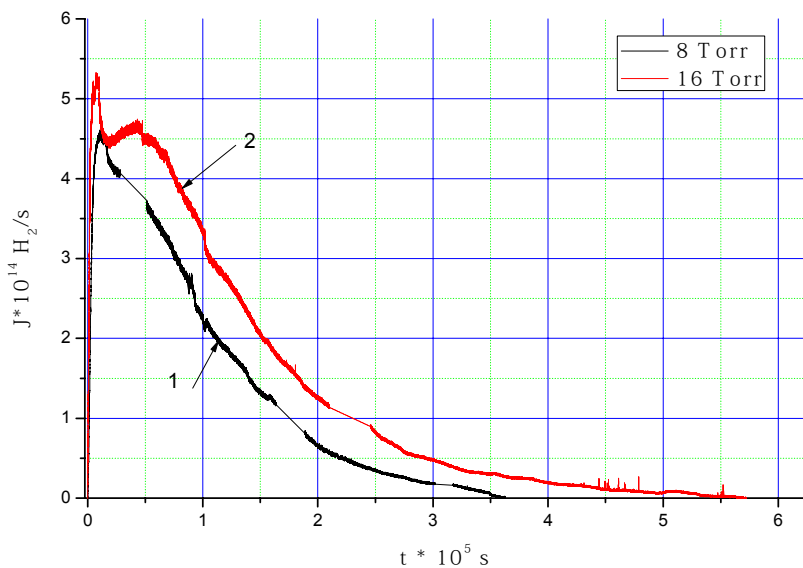


Рис. 4. Зависимость потока десорбции от времени при давлении 8 Торр (1) и 16 Торр (2)

Поскольку диффузионное время при такой температуре намного меньше, чем время, за которое происходит установление постоянного потока через пластину, можно утверждать, что лимитирующей в данном случае является поверхность.

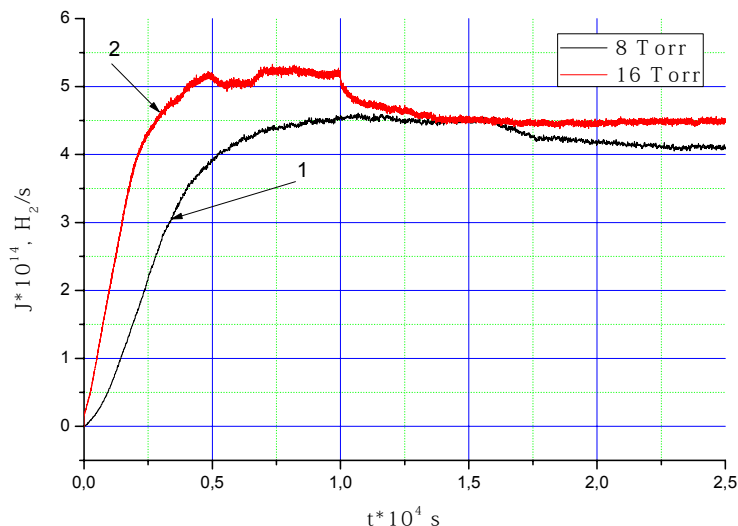


Рис. 5. Зависимость потока десорбции от времени при давлении 8 Торр (1) и 16 Торр (2) (выход потока десорбции на постоянный уровень)

Рассмотрим случай напуска 16 Торр водорода на входную сторону образца. В промежутке времени от 4000 до 15000 секунд (рис. 5 (кривая 2)) поток становится постоянным. Воспользуемся следующей формулой расчета потока адсорбции в закрытом объеме по падению давления в нем:

$$\langle J_{ads} \rangle = \frac{\Delta p V N_A}{\Delta t R T} = s \mu \langle p \rangle S, \quad (1)$$

где  $\Delta p$  — изменение давления водорода в камере за время  $\Delta t$ ,  $V$  — объем камеры,  $s$  — коэффициент прилипания,  $\mu$  — газокинетический коэффициент, описывающий поток молекул водорода на поверхность образца при единичном давлении,  $S$  — площадь поверхности образца,  $\langle p \rangle$  — среднее давление водорода в камере за время  $\Delta t$ .

По полученным из эксперимента данным об убывании давления в камере с входной стороны образца можно получить значение проникающего в образец потока водорода. На рисунке 6 представлен график зависимости проникающего потока от времени в экспериментах при значениях давления с входной стороны образца соответственно 8 Торр и 16 Торр. В эксперименте с давлением порядка 16 Торр с входной стороны использовался датчик давления с меньшей дискретизацией измерения давления, и, как следствие, убывание давления со входной стороны получились с большей погрешностью. Тем не менее, по этим данным можно оценить хотя бы порядок проникающего в образец потока водорода.

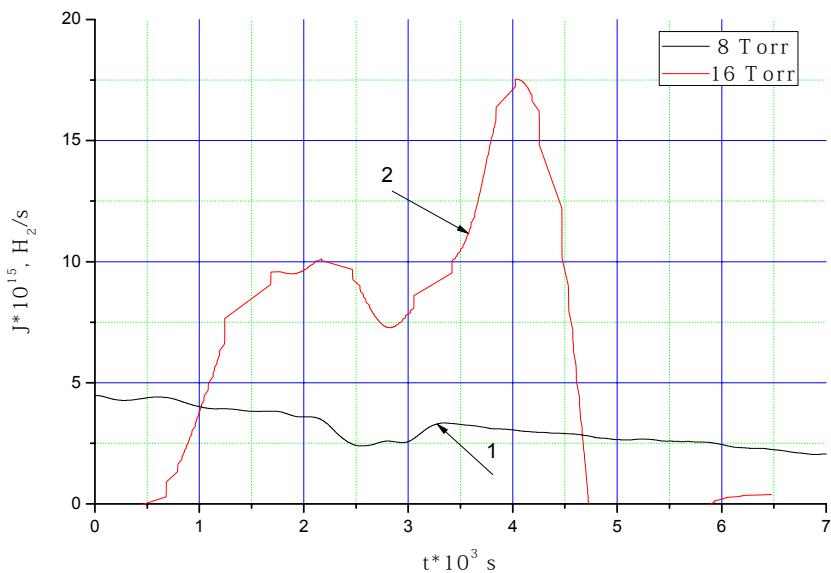


Рис. 6. Зависимость потока адсорбции от времени при давлении 8 Торр (1) и 16 Торр (2)

Таким образом, сравнивая значения потока адсорбции с входной стороны образца и проникающего потока сквозь образец, было установлено, что их величины отличаются в каждый момент времени почти на порядок. Таким образом, получаем, что большая часть сорбированного водорода запасается в виде гидридов и лишь незначительная часть выходит из образца в виде проникающего потока.

В момент выхода потока десорбции с выходной стороны на постоянный уровень концентрация водорода в образце составляет 8 %. Из рис. 1 видно, что для циркония при 550 °С концентрация водорода, при которой начинают образовываться гидриды, составляет 5 %.

Вид полученных зависимостей проникающего потока от времени можно объяснить, пользуясь следующей моделью. В интервале времени от 0 до 4000 секунд наблюдается рост концентрации растворенного водорода в образце, это происходит до того момента пока концентрация не станет равной предельной концентрации – концентрации, после которой в материале начинают образовываться гидриды. В промежутке от 4000 до 15000 (когда поток постоянен) происходит рост гидридов, который поддерживает значение концентрации водорода в образце на предельном значении. После выхода значения проникающего потока на постоянный уровень производится откачка водорода со входной стороны образца и дальнейшая его дегазация. На участке от 15000 до 18000 секунд поток десорбции остается постоянным за счет того что образовавшиеся ранее гидриды поддерживают уровень концентрации. Спустя некоторое время содержание накопленного водорода в гидридах заканчивается и выделение происходит из объема образца.

## Расчетная часть

### 1) Определение предельной концентрации:

Зная величины потоков в моменты времени, когда концентрация раствора в цирконии была значительно меньше, чем предельная концентрация, мы можем составить выражение для определения предельной концентрации.

$$J_{dec1} = b^* C_1^2, \quad (2)$$

где  $b^*$  – константа скорости десорбции,  $C_1$  – концентрация водорода в образце в момент времени, когда концентрация водорода в растворе заведомо ниже точки образования гидридов.

В таком случае формула для предельной концентрации водорода в растворе будет выглядеть следующим образом:

$$J_{dec2} = b^* C_{tss}^2, \quad (3)$$

где  $b^*$  – константа скорости десорбции,  $C_{tss}$  – предельная концентрация водорода в растворе.

Пользуясь формулой Менделеева–Клапейрона, можно определить величину концентрации водорода в растворе в произвольный момент времени:

$$C_1 = \frac{2\Delta p V_k}{kTV_o}, \quad (4)$$

$\Delta p$  – изменение давления водорода за интересующий интервал времени,  $V_k$  – объем камеры,  $V_o$  – объем рабочей области образца,  $T$  – температура.

Из формул (2) и (3) получаем выражение для предельной концентрации

$$C_{tss} = C_1 \sqrt{\frac{J_2}{J_1}}. \quad (5)$$

В результате проделанной работы оказалось возможным посчитать величину предельной растворимости и константу Сиверта только для эксперимента с напуском 8 Торр водорода с входной стороны образца. Это обусловлено тем, что датчик давления в камере с входной стороны мембраны обладал малой дискретностью измерения давления, а, так как давление водорода в результате эксперимента изменялось в камере на малую величину, этим датчиком не удалось зафиксировать точные изменения давления водорода с входной стороны образца.

В качестве точек  $J_1$  и  $J_2$ , выбирались значения потоков в момент времени 1000 с и 11000 с. За это время давление в камере с входной стороны образца изменилось на 0,056 Торр. Таким образом в результате вычислений оказывается, что при 550 °C значение предельной концентрации водорода в циркониевом сплаве Э-110, при котором наблюдается равновесие между гидридной фазой и фазой твердого раствора, оказывается равным  $C_{tss} = 1,34 \cdot 10^{20} \text{ л/см}^3$  (для 8 Торр), что составляет 5,6 ат. %.

Согласно результатам, полученным в работе [2] предельная растворимость водорода в сплаве Zr-1%Nb при 550 °C составляет 6,5 ат. %, что не совпадает с нашим результатом. Причину этого можно объяснить тем, что в работе [2] для снятия оксидного слоя существенно превышалась температура фа-

зового перехода сплава Э-110. В нашем случае величина  $C_{tss}$  была измерена при температурах, меньших температуры, при которых начинаются структурные изменения в сплаве.

## 2) Определение константы Сивертса растворимости водорода в циркониевом сплаве Э-110, по результатам метода проницаемости:

Расчет растворимости производится по формуле

$$\Gamma = \sqrt{\frac{s\mu}{b^*}}, \quad (6)$$

где  $b^*$  в данном случае определяется следующим выражением.

$$b^* = \frac{J_{dec}}{C_{tss}^2}, \quad (7)$$

где  $C_{tss}$  – предельная концентрация водорода,  $J_{dec}$  – поток десорбции в момент времени, когда концентрация водорода в фазе твердого раствора является предельной.

Произведение  $s\mu$  рассчитывается из уравнения (1).

Подсчет константы Сивертса был проведен также только для давления водорода 8 Торр. Подставляя в формулу (1) уже использованные для вычисления значения предельной растворимости величины для  $\Delta p = 0,056$  Торр, и  $\Delta t = 1000$  с, определяем значение  $s\mu$ . Далее, определяя  $b^*$  по формуле (7) и подставляя полученные значения в формулу (6), получаем значение константы Сивертса равное:

$$\Gamma = 2,4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \text{ Торр}^{-1/2}.$$

В работе [3] константа растворимости водорода в сплаве Zr-1 %Nb определялась при температурах 950–1450 °С, т. е. в области температур, соответствующих  $\beta$ -цирконию. После экстраполяции константы Сивертса в область низких температур при значении температуры  $T = 550$  °С получалось значение, равное  $\Gamma = 3,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3} \text{ Торр}^{-1/2}$ , что значительно превосходит значение из работы [2] и полученное в нашей работе. Этот факт также можно объяснить различием в фазовом составе образцов, а также большой погрешностью экстраполяции константы Сивертса в область низких температур.

## Выводы

В данной работе были проведены эксперименты по определению параметров взаимодействия водорода со сплавом Э-110 методами, не допускающими изменений в структурно-фазовом строении материала.

1. Отработана методика проведения экспериментов по водородопроницаемости для определения параметров взаимодействия водорода с циркониевым сплавом, исключая структурно-фазовые переходы в нем.

2. Показано, что определяющее влияние на накопление и транспорт водорода в цирконии оказывает низкая скорость адсорбционно-десорбционных

процессов. Установление «стационарного» потока в методе проницаемости связано с образованием гидридной фазы циркония, а его величина определяется предельной растворимостью водорода в цирконии.

3. Показано, что метод проницаемости позволяет в одном эксперименте определить такие важнейшие параметры, как равновесная растворимость водорода в цирконии (константа Сивертса) и предельная растворимость, при которой начинается образование гидрида циркония.

4. При  $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\Gamma = 2,4 \cdot 10^{21}\text{ см}^{-3}\text{ Торр}^{-1/2}$ ,  $C_{iss} = 5,6\text{ ат.}\%$

5. Сравнение результатов, полученных методом проницаемости, с литературными данными позволяет сделать вывод о применимости данного метода для определения ряда параметров взаимодействия водорода с циркониевыми сплавами.

При этом метод проницаемости обладает тем преимуществом, что с его помощью одновременно определяется два основных параметра, а эксперименты проводятся при температурах, при которых структурно фазовый состав сплава остается неизменным.

Данная работа была выполнена при поддержке гранта СПбГУ 11.38.68.2012.

### Список литературы

1. Святкин А. М.. Поведение оболочек ТВЭЛов реакторов с водой под давлением в экспериментах, моделирующих условия аварий с потерей теплоносителя: Автореферат. Москва: Государственный научный центр «Научно-исследовательский институт атомных реакторов», 2009.

2. Yamanaka S., Higuchi K., Miyake M. Hydrogen solubility in zirconium alloys // J. of Alloys and Compounds. 1995. 231. P. 503–507.

3. Martin Steinbrück, Hydrogen absorption by zirconium alloys at high temperatures // J. of Nuclear Materials. 2004. 334. P. 58–64.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАН ИЗ СПЛАВОВ PdY(7 %), PdIn(6 %)Ru(0,5 %)Co(0,5 %), PdIn(6 %)Ru(0,5 %)Co(1 %)

*Н. Ю. Дьянов<sup>1</sup>, А. В. Гусев<sup>2</sup>, О. А. Вострухин<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров

<sup>2</sup>ИХВВ РАН, г. Н. Новгород

### Введение

Водород широко применяют во многих областях науки и техники. В настоящее время в производстве различных веществ и материалов большое внимание уделяется разработке ресурсосберегающих и безотходных технологий. Такой подход позволяет возвращать неизрасходованные реагенты, в том числе и водород, в производственный цикл. Перспективным является использование для этих целей разделительных ячеек из палладиевых мембран [1].

Палладий отличается от других металлов высокой стойкостью к химической коррозии, способностью растворять большие количества водорода [2] и высокой скоростью диффузии водорода через него. Применение сплавов палладия с другими металлами позволяют повысить проницаемость ячейки.

Кремний является основным материалом для изготовления большинства приборов нано и микроэлектроники. Производство высокочистого кремния основано на восстановлении трихлорсилана водородом с осаждением кремния на затравочных кремниевых стержнях по реакциям:



При осаждении степень превращения трихлорсилана в кремний составляет ~25 % [3]. Основными побочными продуктами в этом процессе являются тетрахлорид кремния и водород. Поэтому, одной из основных проблем в производстве высокочистого кремния является разделение водорода и хлорсиланов различного состава.

Целью настоящей работы являлось исследование водородопроницаемости мембран из сплавов PdY(7 %), PdIn(6 %)Ru(0,5 %)Co(0,5 %), PdIn(6 %)Ru(0,5 %)Co(1 %) и их коррозионной стойкости в смеси водорода и тетрахлорида кремния для возможности их использования в технологическом цикле получения высокочистого кремния.

### Исследования коррозионной стойкости мембран

Исследования коррозионной стойкости мембран проводились на установке, схема которой показана на рис. 1. Образец из исследуемого сплава по-

мешался в реактор, где находился в токе смеси водорода и тетрахлорида кремния в течение трех часов при заданной температуре.

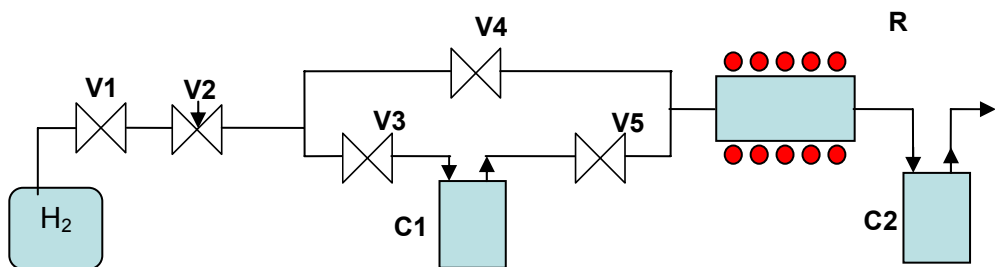


Рис. 1. Схема установки для изучения коррозионной стойкости мембран:  
V1, V3-V5 – вентили; V2 – регулятор расхода газа; C1 – барботер с  $\text{SiCl}_4$ ;  
R – реактор; C2 – барботер с водой

Диапазон исследуемых температур 200–550 °C. Скорость потока водорода – 100 мл/мин. Водород проходил через барботер с  $\text{SiCl}_4$ . Скорость потока  $\text{SiCl}_4$  составляла 25 мл/мин.

После опыта каждый образец взвешивался, исследовался на оптическом микроскопе и анализировался рентгеноспектральным микроанализатором.

Для всех исследуемых образцов заметные изменения в структуре поверхности произошли при 300 °C и выше (рис. 2).

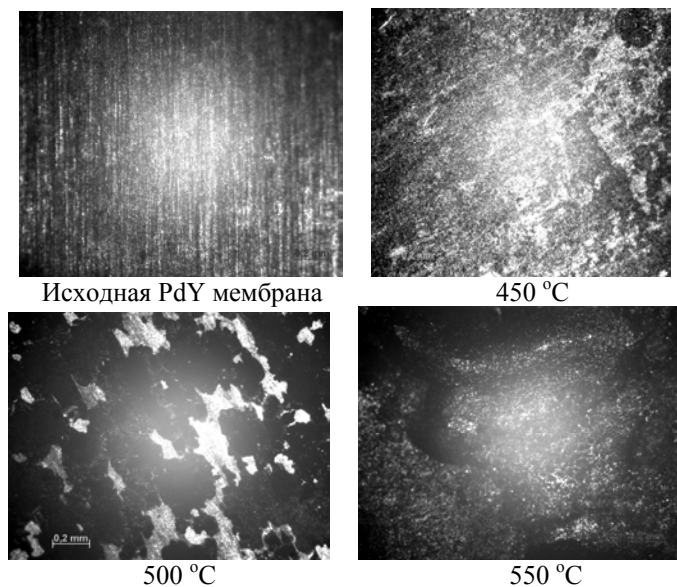


Рис. 2. Фотографии поверхности образцов из сплава PdY(7 %) выдержанных при различных температурах в реакторе

После выдержки образцов при 300 °C наблюдались отдельные светлоржавые пятна, плотность которых заметно возрастала при 400 °C. Обра-

зец, выдержанный при 450 °С, покрылся сплошной неоднородной темно-коричневой пленкой. При 500 °С уже образовывалась однородная пленка черного цвета с развитой морфологией поверхности, отслаивающаяся при механическом воздействии. При дальнейшем увеличении температуры до 550 °С толщина пленки заметно увеличилась и ее поверхность стала более развитой.

В табл. 1 приведены результаты рентгеноспектрального анализа, проведенного в трех точках пленки, образовавшейся при 550 °С на образце из сплава PdY(7 %).

Таблица 1

Результаты анализа пленки на образце из сплава PdY(7 %)

| Элемент | Содержание элемента, $n$ , % масс. |         |         |               |
|---------|------------------------------------|---------|---------|---------------|
|         | точка 1                            | точка 2 | точка 3 | $\bar{n}$ , % |
| Si, %   | 30,09                              | 23,71   | 31,75   | 26,2          |
| Y, %    | 12,39                              | 17,38   | 15,87   | 15,21         |
| Cl, %   | 9,6                                | 13,65   | 6,68    | 9,97          |
| Pd, %   | 47,92                              | 45,26   | 55,7    | 48,62         |

На рис. 3 приведен график зависимости прироста массы образца из сплава PdY(7 %) от температуры (время выдержки образца в каждой точке составляло 3 часа).

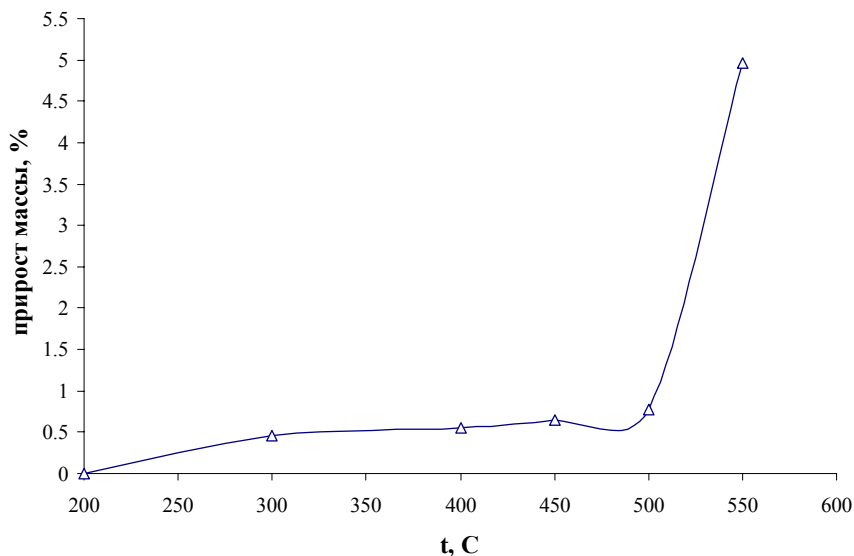


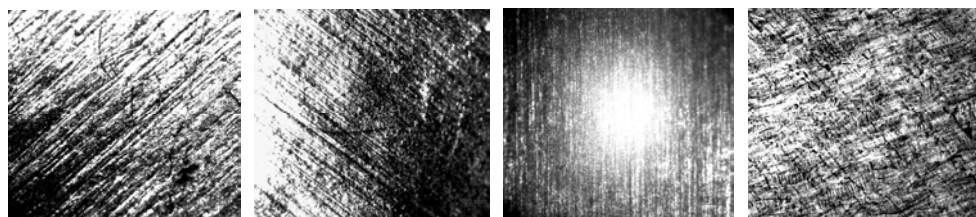
Рис. 3. Зависимость прироста массы образца из сплава PdY(7 %) от температуры

Из графика видно, что до 200 °С прирост массы не наблюдается, от 200 °С до 500 °С он незначительный (0,71 %), а после 500 °С идет резкое увеличение прироста массы (4,95 %). Исходя из данных табл. 1 можно предположить что основную массу налета составляет Pd, PdCl<sub>2</sub>, PdCl, Si. Также на поверхности

мембраны образуются хлорсиланы различного состава [4], большая часть которых десорбируется в газовую фазу.

Из вышесказанного можно предположить, что использование сплавов PdY(7 %) и PdInRuCo в смеси водорода с тетрахлоридом кремния возможно до 200 °С включительно.

Проделана работа по взаимодействию чистого водорода с материалом мембран. Исследования по влиянию водорода на поверхность мембран проводились до и после завершения эксперимента по изучению водородопроницаемости мембран (см. следующий раздел). Максимальная температура для мембран PdInRuCo составляла 320 °С, а для мембран PdY(7%) – 350 °С. Фотографии поверхности мембран до и после воздействия водорода представлены на рис. 4.



Исходная PdInRuCo После эксперимента Исходная PdY(7%) После эксперимента

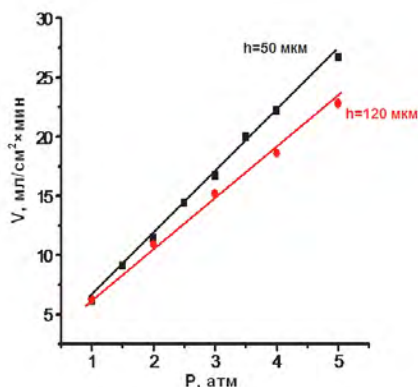
Рис. 4. Фотографии мембраны PdY(7 %) при увеличении в 235 раз

Из фотографий видно, что поверхность мембраны из сплава PdInRuCo практически не изменилась. Поверхность мембраны из сплава PdY(7%) до и после эксперимента различается. Можно предположить, что мембрана, изготовленная из сплава PdY(7%), разрушается в процессе ее использования при температурах до 350 °С. В то же время мембраны из сплава PdInRuCo подобному разрушению не подвержены.

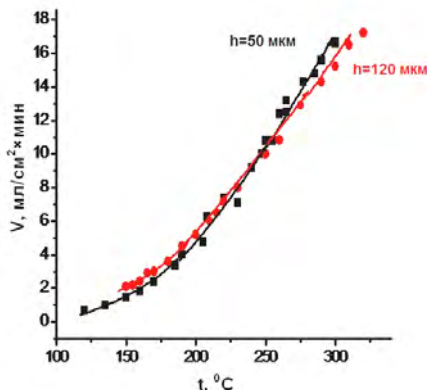
### Исследование водородопроницаемости мембран

Исследования водородопроницаемости мембран проводились в интервале температур от 100 до 350 °С при варьировании давлением на входе разделительной ячейки от 1 до 5 атм. На вход разделительной ячейки подавался технический водород из баллона.

На рис. 5 представлена зависимость водородопроницаемости мембраны из сплава PdY(7%) от давления (при  $t = 300$  °С) и температуры (при  $P = 3$  атм). Зависимость водородопроницаемости от давления имеет линейный характер. Водородопроницаемость с ростом температуры монотонно возрастает и при 300 °С составляет 16,7 мл/см<sup>2</sup>×мин (у промышленных сплавов В-1 и В-2 водородопроницаемость составляет соответственно 3,2 и 4,3 мл/см<sup>2</sup> мин при 500°С [5]). Две кривые водородопроницаемости мембраны от температуры (рис. 5,б) при двух значениях толщины (50 мкм и 120 мкм) мембраны отличаются незначительно. На основании этого можно предположить, что скорость всего процесса лимитируется процессами происходящими на поверхности мембраны.



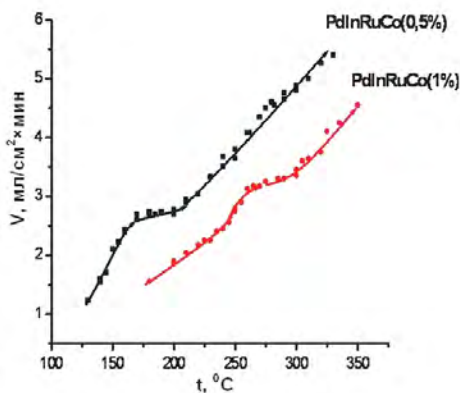
а



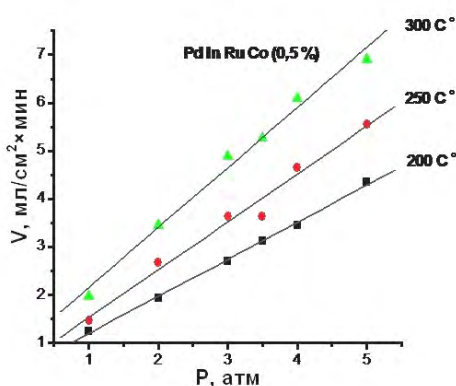
б

Рис. 5. Зависимость водородопроницаемости мембраны из сплава PdY(7 %) от давления ( $t = 300$  °C) (а) и температуры ( $P = 3$  атм) (б)

На рис. 6 представлена зависимость водородопроницаемости мембран из сплава PdInRuCo (толщина 100 мкм) от температуры (при  $P = 3$  атм) и давления. Для зависимости водородопроницаемости мембран от температуры (рис. 6,а) характерны перегибы кривых. Для мембран, изготовленных из сплава PdIn(6%)Ru(0,5%)Co(0,5%) это происходит при температурах 170–200 °C, а для мембран с PdIn(6%)Ru(0,5%)Co(1%) при температурах 250–280 °C. По данным [5] наличие пика на зависимости водородопроницаемости мембраны от температуры обусловлено переходом твердого раствора водорода в палладии из  $\beta$ - в  $\alpha$ -фазу. В этом случае происходят два конкурирующих процесса: понижение растворимости водорода в палладии в связи с ростом количества  $\alpha$ -фазы и увеличение проницаемости водорода из-за возрастания коэффициента диффузии водорода. Полученные результаты позволяют предположить, что в нашем случае также имеет место переход из  $\beta$ - в  $\alpha$ -фазу.



а



б

Рис. 6. Зависимость водородопроницаемости мембран из сплава PdInRuCo от температуры ( $P = 3$  атм) (а) и давления (б)

Таким образом, водородопроницаемость мембран при 300 °С и давлении водорода на входе 3 атм, составила:

- $\text{PdY}(7\%) - 16,7 \frac{\text{мл}}{\text{см}^2 \times \text{мин}};$
- $\text{PdInRuCo}(0,5\%) - 5,8 \frac{\text{мл}}{\text{см}^2 \times \text{мин}};$
- $\text{PdInRuCo}(1\%) - 3,5 \frac{\text{мл}}{\text{см}^2 \times \text{мин}}.$

### Заключение

1. Исследовано взаимодействие сплавов Pd-Y(7 %) и PdInRuCo со смесью водорода и тетрахлорида кремния. Установлено, что при  $T > 200$  °С происходит химическое взаимодействие материала мембран с  $\text{SiCl}_4$  с выделением продуктов реакции в виде пленки на поверхности мембраны.

2. Для нормальной эксплуатации мембраны ее рабочая температура должна быть выше температуры  $\beta$ - $\alpha$ -перехода. В нашем случае, чтобы мембрана могла использоваться в технологическом цикле разделения водорода и хлорсиланов, ее рабочая температура также должна находиться в пределах температуры, при которой не происходит химического взаимодействия мембраны с хлорсиланами различного состава. По результатам проведенной работы таким требованиям наиболее соответствует мембрана из сплава PdIn(6 %)Ru(0,5 %)Co(0,5 %).

### Список литературы

1. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Тылкина М. А. Сплавы палладия. М.: Наука, 1967.
2. Кнунянц И. Н. Химическая энциклопедия. Научное изд-во «Большая российская энциклопедия», 1992, Т. 3.
3. Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червонный И. Ф. Технология полупроводникового кремния. М.: Металлургия, 1992.
4. Заявка 62-256713 (А) Япония, МКИ  $\text{COIB } 33/107$ . Способ получения трихлорсилана. 1987.
5. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980.

## ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

*Г. А. Злыгостев<sup>1</sup>, Е. А. Денисов<sup>1</sup>, В. В. Витошнев<sup>1</sup>,  
И. Е. Габис<sup>1</sup>, Н. И. Сидоров<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета  
<sup>2</sup>ИМЕТ УрО РАН

В данной работе проведено сравнение водородопроницаемости сплавов на основе TiNi (V(TiNi), Nb(TiNi), Ta(TiNi)). Образцы исследованных материалов представляли собой плоские мембраны толщиной порядка 0,1 мм и диаметром 15 мм. Обработка кривых установления стационарного потока, полученных при напуске водорода на входную сторону мембраны, и изотерм проницаемости водорода позволила определить параметры переноса водорода в указанных сплавах и сделать выводы о степени их применимости для диффузионной очистки водорода.

### Введение

Как ожидается, потребность в водороде будет быстро возрастать в течение следующих лет в связи с переходом на транспорт с низким уровнем выбросов и развитием новых технологий выработки энергии. В связи с этим получение чистого водорода является важнейшей технологической задачей. Наиболее перспективным методом очищения водорода от газов, сопутствующих его выработке, является метод с использованием селективных мембран, поскольку этот процесс является эффективным и одношаговым. Традиционно для отделения водорода использовались мембраны на основе Pd, поскольку Pd катализирует поверхностную диссоциацию/ассоциацию водорода и такие мембраны высоко проницаемы для водорода. Их главный недостаток – слишком высокая цена для широкомасштабного применения. Альтернативой Pd мембран могут послужить металлические сплавы, основанные на металлах IV (Zr, Ti, Hf) и V (V, Nb, Ta) групп, показывающие высокую водородную проницаемость.

### Образцы

Работы по выплавке, анализу состава сплавов и нарезке образцов проводились в ИМЕТ УрО РАН. Образцы исследованных материалов представляли собой плоские мембраны с толщиной порядка 0,1 мм и диаметром 15 мм.

Химический состав, масса и размеры исследуемых образцов приведены в таблице.

| Me = | Содержание элемента, масс. % |    |    | Масса образца, мг | Размеры                                |
|------|------------------------------|----|----|-------------------|----------------------------------------|
|      | Me                           | Ti | Ni |                   |                                        |
| Ta   | 81                           | 9  | 10 | 725,73            | Круг Ø 15мм;<br>толщина<br>0,80±0,01мм |
| Nb   | 69                           | 15 | 16 | 428,33            | Круг Ø 15мм;<br>толщина<br>0,93±0,01мм |
| V    | 53                           | 26 | 21 | 730,50            | Круг Ø 15мм;<br>толщина<br>0,45±0,01мм |

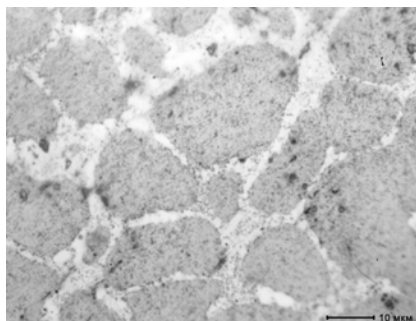
Микроструктурные исследования показали, что все изучаемые сплавы имеют сложный гетерофазный состав.

Для визуального просмотра шлифов и фотографирования был применен микроскоп Olympus GX-51.

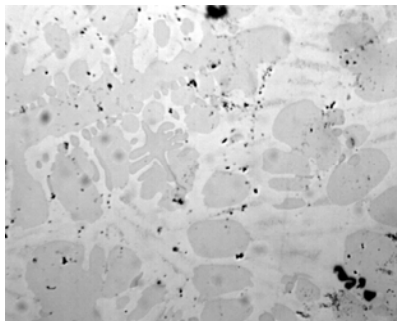
На рис. 1,а представлены фотографии сплава Ta(TiNi). Основной структурной фазой является эвтектика {TiNi + TaTi} (темная фаза); вторая фаза – исходный твердый раствор TaTi (светлая фаза).

На рис. 1,б приведены фотографии сплава Nb(TiNi). Светлая фаза – исходный твердый раствор {NbTi}, темная фаза – эвтектика {(NbTi) + TiNi}.

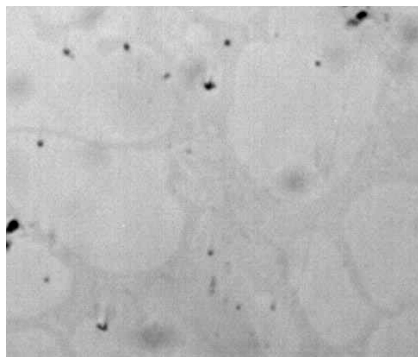
На рис. 1,в представлена фотография сплава V(TiNi).



а



б



в

Рис. 1. Оптические изображения поверхностей сплавов: а – Ta(TiNi), б – Nb(TiNi), в – V(TiNi) полученное на микроскопе Olympus GX-51

## Методика и математическая модель

Хрупкость образцов, их дефицит и потребность в достаточно быстрой и нетрудоемкой замене продиктовали конструкцию для их крепления. Исследуемые мембраны помещались в ячейку и зажимались между двумя прокладками из меди, которые в свою очередь сжимались между двумя конусообразными поверхностями из нержавеющей стали с помощью 4 шпилек с гайками. Конструкция ячейки представлена на рис. 2.



Рис. 2. Конструкция ячейки для экспериментов по водородопроницаемости

Для проверки целостности образцов и во избежание экспериментальных ошибок, связанных с возможным существованием пор и трещин в образцах, предварительно на входную сторону мембран подавался He. Проникающего потока He через образцы зарегистрировано не было.

Также до проведения экспериментов образцы подвергались термической обработке в вакууме при температурах до 550 °С до 24 часов.

В основу экспериментов был положен метод водородопроницаемости в режиме постоянной температуры: на входную сторону мембран подавалось начальное давление водорода, и после установления стационарного потока через мембрану давление ступенчато повышалось при постоянной температуре образца. Проникающий поток регистрировался с помощью масс-спектрометра. (Используемый диапазон давлений 0–25 Тор, температурный режим 450–550 °С) На рис. 3 изображено регистрируемое изменение потока со временем для образца V(TiNi) при 550 °С.

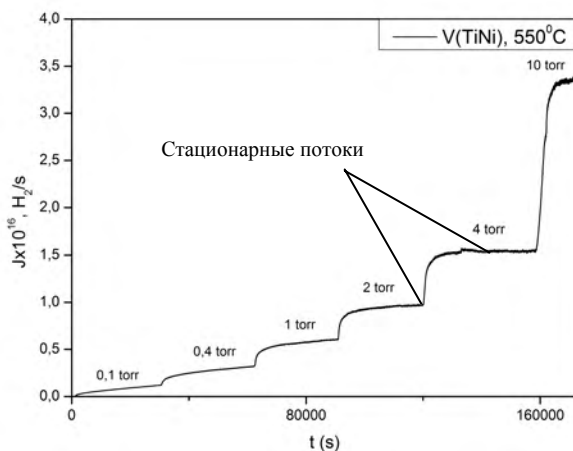


Рис. 3. Изменение потока водорода  $J$ , прошедшего через мембрану V(TiNi) со временем при ступенчатом изменении давления и при постоянной температуре (550 °С)

Для определения параметров переноса водорода в сплавах (квазиравновесной проницаемости и коэффициента прилипания) использовалась следующая математическая модель, которая описывает поток через мембрану в стационарном режиме. Рассмотрим мембрану единичной площади, на входную сторону которой подано давление водорода  $p_0$ , а на выходной стороне поддерживается вакуум  $p_l = 0$  (Рис. 4).

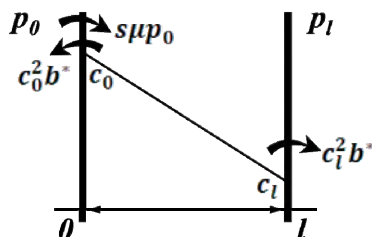


Рис. 4. Мембрана единичной площади.  
Адсорбционные и десорбционные потоки

Плотность потока через мембрану определяется первым уравнением Фика:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1)$$

связывающим величину потока  $J$  через единичную поверхность с градиентом концентрации  $\partial c / \partial x$  и коэффициентом диффузии  $D$  водорода в металле (считается, что  $D$  не зависит от координаты и концентрации водорода);

Записав баланс адсорбционного и десорбционного потоков на поверхности и в приповерхностных областях мембраны, получим систему уравнений для стационарного режима:

$$\begin{cases} s\mu p_0 - c_0^2 b^* = \frac{c_0 - c_l}{l} D \\ s\mu p_0 - c_0^2 b^* = c_l^2 b^* \end{cases}, \quad (2)$$

где  $J_{\text{адс}} = s\mu p_0$  — это адсорбционный поток на входной стороне мембраны ( $s$  — коэффициент прилипания,  $\mu$  — газодинамический коэффициент);  $J_{\text{дес}}^0 = c_0^2 b^*$  и  $J_{\text{дес}}^l = c_l^2 b^*$  — это десорбционные потоки с входной и выходной сторон, соответственно ( $b^*$  — константа скорости десорбции,  $c_0$  и  $c_l$  — концентрации водорода на входной и выходной стороне),  $J_{\text{ст}} = D(c_0 - c_l)/l$  — величина стационарного потока ( $l$  — толщина образца).

Решая полученную систему, мы получили связь величины потока  $J$  и давления  $p_0$  на входной стороне мембраны:

$$p_0 = \frac{J}{s\mu} + \left( \frac{J^l}{I_0} + \sqrt{\frac{J}{s\mu}} \right)^2, \quad (3)$$

где  $I_0 = D\Gamma$  – величина квазиравновесной проницаемости ( $\Gamma$  – константа растворимости).

На рис. 5 представлен результат аппроксимации экспериментальной зависимости стационарного потока сквозь мембрану Ta(TiNi) от давления на входной стороне модельной кривой рассчитанной по формуле (3) (сплошная линия), свидетельствующий о значительном влиянии поверхности на процесс диффузии водорода через мембрану.

Более подробно о методах изучения параметров водородопроницаемости и моделях сообщается в [1].

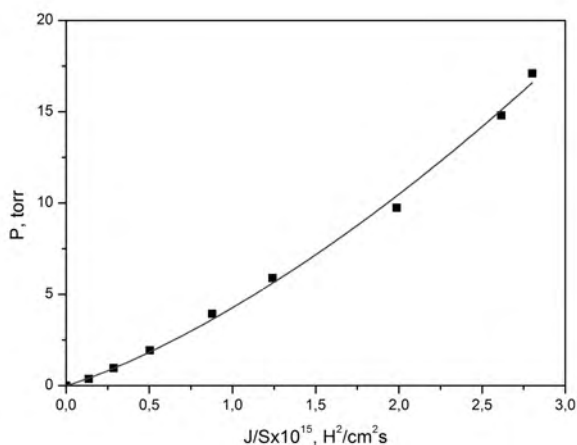


Рис. 5. Результат аппроксимации экспериментальной зависимости стационарного потока сквозь мембрану Ta(TiNi) от давления  $P$  на входной стороне модельной кривой, рассчитанной по формуле (3) (сплошная линия). Такой выбор координатных осей (давление  $P$  отложено по оси ординат, а соответствующий поток  $J/S$  – по оси абсцисс) продиктован формулой (3) и является более наглядным

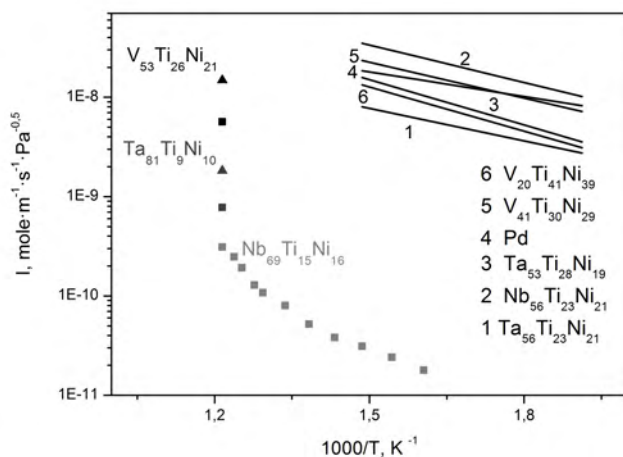


Рис. 6. Значения проницаемостей  $I$ , полученные после обработки экспериментальных данных (квадраты), для сплавов на основе TiNi и литературные значения (сплошные линии). Треугольниками обозначены значения квазиравновесных проницаемостей  $I_0$  соответствующих сплавов

## Результаты

На рис. 6 представлены значения проницаемостей, полученные после обработки экспериментальных данных.

Сравнение полученных величин с литературными данными [2, 3] показало, что величина квазиравновесной проницаемости для сплава Ta(TiNi) лежит более чем на порядок ниже, чем ожидалось по литературным данным, что можно объяснить различием в химическом и структурно - фазовом составе сплавов. В работах [2, 3] сообщается, что объемоцентрированная фаза и эвтектическая структура влияют соответственно на водородопроницаемость и на сопротивление водородному охрупчиванию. Из приведенной в этих работах зависимости проницаемости от содержания объемоцентрированной фазы для сплавов на основе тантала, следует, что с увеличением содержания объемоцентрированной фазы, проницаемость образцов возрастает. Поэтому можно предположить, что объемное содержание объемоцентрированной фазы в образцах из работ [2, 3] выше, чем ее содержание в исследуемом образце.

Также следует отметить сильное расхождение ожидаемых и полученных значений проницаемостей для образца Nb(TiNi). Неаррениусовская зависимость проницаемостей от температуры может быть связана с изменением структуры образца в ходе экспериментов, поскольку в связи с его достаточно большой толщиной ( $0,93 \pm 0,01$  мм) длительность экспериментов была велика.

Наилучшие результаты показал образец на основе ванадия. Значения коэффициентов прилипания  $s$  и квазиравновесных проницаемостей  $I_0$  прилипания для исследованных материалов на основе тантала и ванадия представлены ниже.

$$\begin{aligned} \text{V(TiNi): } s &= 8,9 \cdot 10^{-6}, I_0 = 1,0 \cdot 10^{15} (\text{с} \cdot \text{см} \cdot \text{Торр}^{1/2})^{-1} \\ \text{Ta(TiNi): } s &= 5,7 \cdot 10^{-7}, I_0 = 1,3 \cdot 10^{14} (\text{с} \cdot \text{см} \cdot \text{Торр}^{1/2})^{-1} \end{aligned}$$

Данная работа была выполнена при поддержке гранта СПбГУ № 11.38.68.2012.

## Список литературы

1. Бекман И. Н., Габис И. Е., Компаниец Т. Н. и др. Исследование водородопроницаемости в технологии производства изделий электронной техники // *Обзоры по электронной технике*. 1985. Вып. 1 (1084). С. 1–66.
2. Hashi K., Ishikawa K., Matsuda T., Aoki K. Hydrogen permeation characteristics of (V, Ta)–Ti–Ni alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2005. 404–406. P. 273–278.
3. Luo W., Ishikawa K., Aoki K. Hydrogen permeable Ta–Ti–Ni duplex phase alloys with high resistance to hydrogen embrittlement // *Ibid.* 2008. 460. P. 353–356.

# МОДЕЛЬ ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМОЙ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ПОЛИДИСПЕРСНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

*О. М. Надежина, А. В. Стеньгач, А. А. Селезнев*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров

## Введение

Изучение кинетики сорбции изотопов водорода полидисперсными материалами методом математического моделирования является актуальной задачей при выборе оптимальных режимов ряда технологических процессов.

В работе рассмотрена физико-математическая модель кинетики сорбции изотопов водорода полидисперсными материалами в диффузионном приближении. Для каждого характерного размера частиц твердой фазы кинетика сорбции рассчитывается на основе решения дифференциального уравнения диффузии водорода в твердом теле, при этом коэффициент диффузии зависит от температуры. С учетом функции распределения частиц по размерам, получена связанная система уравнений, описывающая сорбцию водорода полидисперсным материалом. Показано, что для рассмотренных материалов реализуется «эстафетный» механизм сорбции водорода.

Разработанная модель позволяет рассчитать влияние особенностей функции распределения частиц по размерам на кинетику сорбции, определить время индукции и полное время сорбции водорода.

## Физическая постановка задачи

Рассмотрим физико-математическую постановку для задачи описания сорбции изотопов водорода полидисперсными материалами. Будем полагать, что реагирующее вещество (металл или частично насыщенный гидрид металла) находится в твердом состоянии и представляет собой совокупность сферических частиц с заданной функцией распределения по размерам. К данной совокупности частиц подводится водород, причем доставка водорода к поверхности частиц не является лимитирующей стадией. Реакция гидрирования металла является экзотермической. Будем также полагать, что характерное время установления теплового равновесия в рассматриваемой совокупности частиц много меньше характерного времени реакции, и что вся система находится в адиабатических условиях.

Двумерные расчеты процесса гидрирования отдельной частицы металла (с учетом температурной зависимости коэффициента диффузии атомов водорода в кристаллической решетке) показали наличие времени индукции для реакции сорбции. При этом характер зависимости температуры от времени

для частицы очень похож на температурные зависимости, наблюдаемые в процессах воспламенения (рис. 1). Поэтому далее при рассмотрении процесса сорбции водорода частицами металла будем использовать терминологию теории воспламенения.

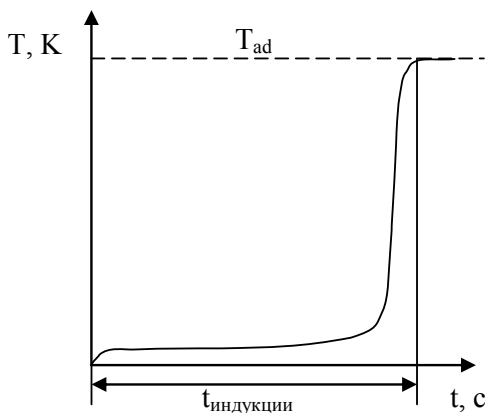


Рис. 1. Характерная зависимость температуры гидрируемой частицы металла от времени

Учитывая существенную зависимость времени индукции реакции поглощения водорода от радиуса частицы, можно предположить, что при инициировании реакции в совокупности частиц различного размера, возможен «эстафетный» механизм. Качественно этот физико-химический механизм инициирования можно представить следующим образом:

1. Первоначально воспламеняются (и сгорают) самые мелкие частицы, далее воспламеняются и сгорают частицы последовательно по возрастанию размеров.

2. После воспламенения (и сгорания) частиц в рассматриваемой размерной группе тепло от сгорания частиц равномерно распределяется на все окружающие частицы;

3. Соответственно, каждая последующая размерная группа частиц имеет собственную начальную температуру инициирования, которая определяется сгоранием всех частиц предыдущих размерных групп;

4. Суммарное время реакции поглощения водорода определяется суммой времен инициирования и сгорания частиц в каждой рассматриваемой размерной группе.

Графически рассматриваемый механизм инициирования показан на рис. 2.

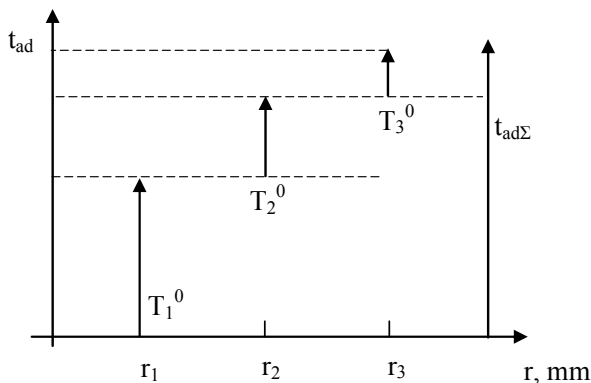


Рис. 2. Условная диаграмма распределения адиабатического времени индукции для частиц различного размера ( $T_{1,2,3}^0$  – начальная температура инициирования соответствующей группы частиц)

### Основные уравнения модели

Рассмотрим возможную математическую формализацию рассматриваемой модели диффузионно-контролируемой кинетики сорбции. Для простоты изложения используем дискретное представление функции распределения частиц по размерам.

В предположении мгновенного образования гидридной фазы при диффузии атомов водорода в индивидуальной частице металла уравнение для температуры частицы и концентрации атомов водорода в твердой фазе можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + \nabla J_N &= 0, \\ \langle \rho C_V \rangle \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla J_q &= \frac{1}{2} \Delta h_X \frac{\partial C}{\partial t}. \end{aligned} \quad (1)$$

Выражение для потоков  $J_N$ ,  $J_q$  и коэффициента диффузии  $D$ , соответственно, имеют вид:

$$\begin{aligned} J_N &= -D \nabla C, \\ J_q &= -\lambda \nabla T, \\ D &= D_0 e^{-E/RT}. \end{aligned} \quad (2)$$

Система уравнений (1) замыкается граничными и начальными условиями вида:

$$\begin{aligned} r = r_0, \quad C &= C_m, \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial r} = -\alpha (T - T_0), \\ r = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial r} &= 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \\ t = 0, \quad C &= C_1, \quad 0 \leq r < r_0, \\ t = 0, \quad T &= T_0, \quad 0 \leq r < r_0. \end{aligned} \quad (3)$$

В уравнениях (1), (2) и граничных условиях (3) приняты следующие обозначения:  $C$  – концентрация атомов водорода в рассматриваемой индивидуальной частице гидрида металла, [моль/см<sup>3</sup>],  $D$  – коэффициент диффузии атомов водорода в объеме частицы [см<sup>2</sup>/с],  $\langle \rho C_V \rangle$  – среднее значение произведения плотность на удельную теплоемкость частицы гидрида металла,  $T$  – температура частицы гидрида металла [К],  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности гидрида металла [Вт/см·К],  $\Delta h_X$  – теплота образования дигидридной фазы [Дж/моль(H<sub>2</sub>)],  $C_m$  – максимальное значение концентрации атомов водорода в твердой фазе гидрида металла,  $r_0$  – радиус частицы гидрида металла,  $T_0$  – начальная температура частицы гидрида металла.

При постоянной концентрации водорода на поверхности частицы твердой фазы диффузию атомов в индивидуальной частице можно описать уравнением диффузии (4) с граничными условиями (5):

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D \Delta C = 0, \quad (4)$$

$$r = r_0, \quad C = C_m,$$

$$r = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0, \quad (5)$$

$$t = 0, \quad C = C_1, \quad r_0 < r \leq 0,$$

где  $C$  – концентрация изотопов водорода в объеме частицы,  $D$  – коэффициент диффузии.

Средняя концентрация изотопов водорода по объему частицы определяется соотношением:

$$\langle C \rangle = \frac{1}{V} \int_0^{r_0} C(r) dV \equiv \frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} C(r) r^2 dr. \quad (6)$$

С использованием метода усреднения уравнение для изменения среднего значения концентрации  $\langle C \rangle$  можно записать в виде [1, 2]:

$$\frac{d\langle C \rangle}{dt} = \frac{S}{V} \frac{D \lambda_D}{r_0} (C_m - \langle C \rangle),$$

или с учетом сферичности частиц:

$$\frac{d\langle C \rangle}{dt} = \frac{3D \lambda_D}{r_0^2} (C_m - \langle C \rangle), \quad (7)$$

где  $\lambda_D$  – собственное значение краевой задачи

$$\Delta_x C - \lambda_D C = 0,$$

$$x = 1, \quad C = C_m,$$

$$x = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0,$$

$$\Delta_x \equiv \frac{d^2}{dx^2}, \quad x = \frac{r}{r_0}.$$

Далее в уравнении (7) опускаем знак усреднения  $\langle \rangle$  и буквой  $C$  обозначаем среднее значение концентрации атомов водорода в объеме частицы гидрида металла. Соответственно, уравнение (7) можно записать в виде

$$\frac{dC}{dt} = \frac{3D}{\xi r_0^2} (C_m - C), \quad (8)$$

где  $\xi = 1/\lambda_D$ .

Используя безразмерную переменную степень превращения  $Z = \frac{C - C_1}{C_m - C_1}$  и параметр  $X_0 = \frac{C_m - C_1}{C_m}$ , который представляет начальную долю реакционно-способных атомов металла в частицах твердой фазы гидрида металла, уравнение (8) можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dZ}{dt} &= \frac{3D}{\xi r_0^2} (1 - Z), \\ t = 0, \quad Z &= 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Среднее значение концентрации водорода в частицах гидрида через переменную  $Z$  определяется выражением

$$C = C_1 + Z(C_m - C_1) = C_1 + X_0 C_m Z. \quad (10)$$

Соответственно, производные по времени для переменных  $C$  и  $Z$  связаны соотношением

$$\frac{dC}{dt} = X_0 C_m \frac{dZ}{dt}. \quad (11)$$

Уравнения для изменения температуры всей массы рассматриваемой совокупности частиц  $M_\Sigma$ , очевидно, имеет вид:

$$\langle M_\Sigma C_V \rangle \frac{dT}{dt} = \frac{1}{2} \Delta h_x J_{x\Sigma}, \quad (12)$$

$$J_{x\Sigma} = \sum_{i=1}^N n_i J_{xi}, \quad (13)$$

$\Delta h_x$  – теплота образования дигидридной фазы [Дж/моль( $H_2$ )];  $n_i$  – число реагирующих частиц радиусом  $r_i$  в массе частиц  $M_\Sigma$ ;  $J_{xi}$  – скорость поглощения изотопов водорода частицей радиусом  $r_i$ . [моль( $H$ )/с];  $C_V$  – удельная теплоемкость частиц гидрида металла [Дж/г $\times$ К].

Для сферических частиц выражение для  $n_i$ , очевидно, имеет вид:

$$n_i = \frac{3m_i}{4\pi r_i^3 \rho} M_\Sigma \quad (14)$$

или

$$\frac{n_i}{M_\Sigma} = \frac{3m_i}{4\pi r_i^3 \rho}. \quad (15)$$

$r_i$  – радиус частиц в  $i$ -той группе;  $m_i$  – массовая доля частиц гидрида металла с радиусом  $r_i$ ,  $\rho$  – плотность частицы гидрида металла.

Скорость поглощения водорода индивидуальной частицей металла, определяется выражением:

$$J_{xi} = V_i \frac{dC_i}{dt},$$

или с учетом соотношения (11)

$$J_{xi} = V_i X_0 C_m \frac{dZ_i}{dt} = \frac{V_i X_0 C_m 3D(T)}{\xi r_i^2} (1 - Z_i). \quad (16)$$

Учитывая выражение для объема сферы

$$V_i = \frac{4}{3} \pi r_i^3,$$

из (16) получаем:

$$J_{xi} = \frac{4\pi X_0 C_m D(T) r_i}{\xi} (1 - Z_i). \quad (17)$$

Используя безразмерные переменные и параметры, принятые в теории теплового взрыва и разложение экспоненты по Франк-Каменецкому [3], уравнение (12) для изменения температуры всей совокупности частиц можно записать в виде:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{3}{\xi} \theta_{ad} e^\theta \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{x_i^2} (1 - Z_i). \quad (18)$$

В уравнении (18) используются следующие безразмерные переменные и параметры, принятые в теории теплового взрыва:

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0), \quad \theta_{ad} = \frac{E}{RT_0^2} (T_{A\Sigma} - T_0),$$

$$D(T) = D_0 e^{-E/RT} = D_0 e^{-E/RT_0} e^{\frac{\theta}{1+U_x\theta}} \cong D_0 e^{-E/RT_0} e^\theta,$$

$$U_x = \frac{RT_0}{E}, \quad t_D^0 = \frac{r_0^2}{D_0 e^{-E/RT_0}}, \quad x_i = \frac{r_i}{r_0}, \quad \tau = \frac{t}{t_D^0},$$

где  $r_0$  – характерный радиус, выбранный для обезразмеривания пространственной координаты,  $T_{A\Sigma}$  – адиабатическая температура после полного насыщения всей совокупности рассматриваемых частиц.

Соответственно, уравнения для безразмерных средних значений концентраций атомов водорода в частицах  $i$ -ой группы, имеют вид:

$$\frac{dZ_i}{d\tau} = \frac{3}{\xi x_i^2} e^\theta (1 - Z_i). \quad (19)$$

Учитывая значение параметра  $\xi = 1,5 / \pi^2$ , систему уравнений (18–19) можно записать в виде:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = 2\pi^2\theta_{ad}e^{\theta}\sum_{i=1}^N\frac{m_i}{x_i^2}(1-Z_i), \quad (20)$$

$$\frac{dZ_i}{d\tau} = \frac{2\pi^2}{x_i^2}e^{\theta}(1-Z_i), \quad i=1,2\dots N, \quad (21)$$

$$\tau=0, \theta=0, Z_i=0.$$

Используя переменную  $Z = \sum_{i=1}^N m_i Z_i$ , систему уравнений (20)–(21) можно преобразовать к виду:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = 2\pi^2\theta_{ad}e^{\theta}\sum_{i=1}^N\frac{m_i}{x_i^2}(1-Z_i), \quad (22)$$

$$\frac{dZ}{d\tau} = 2\pi^2e^{\theta}\sum_{i=1}^N\frac{m_i}{x_i^2}(1-Z_i). \quad (23)$$

Система уравнений (22)–(23) имеет первый интеграл

$$\theta = Z\theta_{ad}. \quad (24)$$

Соответственно, численное решение уравнений можно проводить только для переменных  $Z$  и  $Z_i$   $i=1,2\dots N$ , а температуру рассчитывать по соотношению (24). Таким образом, математическая постановка задачи по расчету степени превращения, температуры и времени насыщения сводится к следующей системе ОДУ:

$$\frac{dZ}{d\tau} = 2\pi^2e^{Z\theta_{ad}/(1+U_xZ\theta_{ad})}\sum_{i=1}^N\frac{m_i}{x_i^2}(1-Z_i)$$

$$\frac{dZ_i}{d\tau} = 2\pi^2e^{Z\theta_{ad}/(1+U_xZ\theta_{ad})}\frac{1}{x_i^2}(1-Z_i), \quad i=1,2\dots N, \quad (25)$$

$$\theta = Z\theta_{ad},$$

$$\tau=0, \quad Z_i=0, \quad i=1,2\dots N, \quad Z=0.$$

### Результаты моделирования

При моделировании влияния функции распределения частиц по размеру в полидисперсном материале на скорость сорбции водорода, была отмечена следующая закономерность. Скорость сорбции водорода определяется функцией распределения частиц по размерам. На рис. 3 представлены расчетные зависимости степени насыщения частиц полидисперсного материала от времени. Как видно из результатов моделирования, представленных на рис. 3, насыщение частиц действительно идет последовательно по возрастанию их

радиуса. Более крупные частицы гидрида металла начинают насыщаться с заметным запаздыванием после мелких частиц. Соответственно, насыщение крупных частиц происходит при температуре, которая реализовалась после насыщения водородом мелких частиц гидрида металла. Проведенное численное моделирование подтверждает «эстафетный» механизм инициирования реакции поглощения водорода полидисперсным материалом.

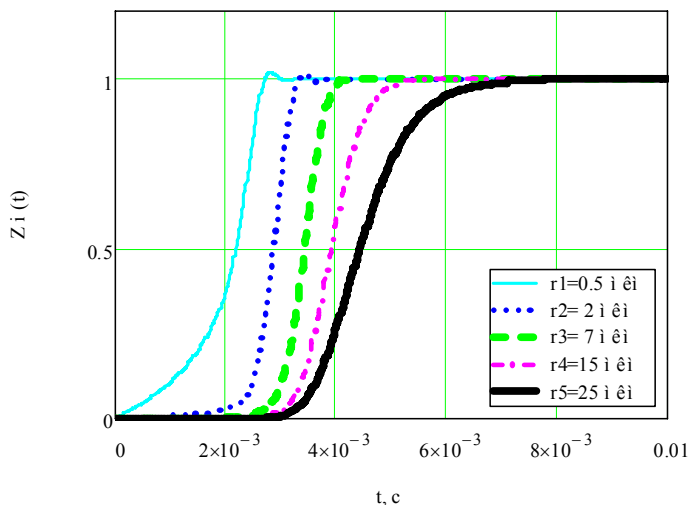


Рис. 3. Зависимость степени превращения для частиц различного размера от времени

На рис. 4 представлена зависимость степени завершенности реакции поглощения от времени для двух типов функции распределения частиц по размерам, унимодальной и бимодальной. Результаты, приведенные на рис. 4, показывают, что наличие мелкой фракции в порошке существенно снижает суммарное время насыщения порошка.

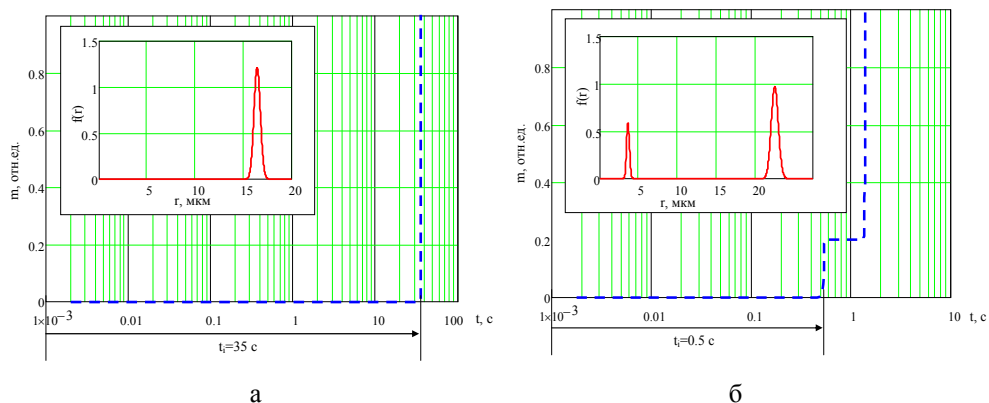


Рис. 4. Моделирование насыщения частиц металла во времени: а – унимодальная функция распределения; б – бимодальная функция распределения частиц по размеру

## Заключение

Разработана физико-математическая модель диффузионно-контролируемой кинетики сорбции изотопов водорода полидисперсными материалами. Расчетами показано, что при экзотермической реакции поглощения водорода частицами металла в полидисперсном порошке возможна реализация «эстафетного» механизма инициирования реакции поглощения. Проведены расчеты зависимости суммарного времени насыщения водородом полидисперсного порошка металла от вида функции распределения частиц порошка по размеру.

## Список литературы

1. Вольперт А. И., Худяев С. И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. Москва: Наука, 1975.
2. Селезнев А. А., Крекнин Д. А., Максименко М. Р. Расчет критических условий при экзотермической реакции газа с пористым телом // Химическая физика. 1987, № 4.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Москва: Наука, 1987.

СЕКЦИЯ 2

**ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА  
НА СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

---

## МЕТОДЫ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ ВОДОРОДА

*И. Е. Бойцов*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Россия

### Введение

Для конструкций, работающих в контакте с водородосодержащими газовыми средами, существует опасность катастрофического хрупкого разрушения, вызванного водородом из-за явления, получившего название «водородного охрупчивания» (ВО). Поэтому одно из основных требований, предъявляемых при выборе и назначении материала таких конструкций – это его стойкость к воздействию водорода. В настоящее время нет единой общей теории или модели ВО. Предрасположенность к ВО и механизм ВО для каждого металла или сплава имеют свою специфику, обусловленную особенностями взаимодействия с водородом для каких-то конкретных условий. Поэтому для оценки водородостойкости КМ, как при выборе материалов разрабатываемых конструкций, так и при изменении условий эксплуатации применяемых конструкций (температуры, давления, времени воздействия, уровня напряжений, наличия концентраторов напряжений и т. д.) требуется проведение специальных экспериментов и исследований. В данной работе представлены основные методы и подходы, применяемые для изучения водородостойкости конструкционных материалов (КМ).

Прежде чем рассматривать такие методы следует подробнее остановиться на понятии «ВО» (или «водородной хрупкости») и его особенностях. Сам термин «ВО» является условным, так как довольно часто водород не приводит к чисто хрупкому разрушению. Как отмечается в монографии [1], «под термином «водородная хрупкость» в настоящее время понимают всю совокупность отрицательных явлений, обусловленных повышенным содержанием водорода в металле». В данном определении ключевыми словами являются «вся совокупность отрицательных явлений». То есть под ВО металлов и сплавов понимается не только полная или частичная потеря их пластичности в результате воздействия водорода, но также снижение любых механических или служебных свойств. Причем отрицательное снижение. Так, вызванное водородом снижение сопротивления деформации титановых сплавов при их высокотемпературном водородном пластифицировании не считается проявлением ВО, потому что рассматривается не как отрицательное явление.

Необходимо также отметить, что в связи с разнообразием форм проявления водородной хрупкости металлов и сплавов нет универсального метода, который позволял бы изучать все виды и механизмы ВО КМ. Поэтому важный момент, который нужно учитывать при выборе методов исследования ВО

конкретного КМ в конкретных условиях, это ясное представление о том, какие виды и механизмы ВО задействованы в данном случае и какие методы и подходы применимы именно для этих видов и механизмов. Многие авторы делали попытки перечислить все формы вредного воздействия водорода на металлы. Наиболее полный обзор различных видов и механизмов водородной хрупкости металлов приведен в монографии Б. А. Колачева [1]. Однако, следует отметить, что попытки систематизировать и классифицировать накопленные экспериментальные и теоретические знания в области ВО металлов имеют условный характер. Так, если в вышеупомянутой работе [1] рассматриваются семь видов и 14 форм ВО, то в более поздней работе этого же автора [2] говорится уже о 27 формах отрицательного влияния водорода на металлы.

Очевидно, что при оценке водородостойкости КМ проводить исследования всех 27 форм и механизмов ВО было бы слишком трудоемко и на практике не реально. Поэтому при выборе методов исследования ВО КМ вполне достаточно воспользоваться более общей, упрощенной классификацией ВО, предложенной в работах [3, 4]. Различные механизмы и формы проявления водородной хрупкости металлов авторы этих работ [3, 4] разбили в зависимости от характера взаимодействия КМ с водородом на три основные группы. А именно, ВО: в результате химического взаимодействия водорода с КМ или его компонентами (ВОХВ); вызванное внутренним (растворенным) водородом в металлах (ВВО); в среде газообразного водорода (ВОГС). В соответствии с принятой классификацией ниже будут рассматриваться и методы, применяемые для исследования ВО КМ.

Как правило, для разных методов оценки влияния водорода на характеристики механических свойств проводят сравнением результатов испытаний исходных образцов на воздухе (или в среде инертного газа) с результатами аналогичных испытаний в среде водорода (или на воздухе предварительно выдержанных в среде водорода образцов). В литературе наиболее часто для такой оценки используется показатель  $\beta$ , определяемый из выражения (1) или (2):

$$\beta_1(X) = \frac{X(H_2)}{X(He)}, \quad (1)$$

$$\beta_2(X) = \frac{X(He) - X(H_2)}{X(He)} \times 100 \%, \quad (2)$$

где  $X(He)$  – характеристика механических свойств исходных образцов, испытанных в инертной среде;  $X(H_2)$  – аналогичная характеристика исходных образцов, испытанных в водороде (или предварительно выдержанных в среде водорода образцов, испытанных в инертной среде). Чем меньше показатель  $\beta_1(X)$  или чем больше  $\beta_2(X)$ , тем чувствительнее характеристика  $X$  к воздействию водорода.

## Методы изучения ВО КМ, вызванного химическим взаимодействием с водородом

К этому виду ВО КМ относятся: «водородная болезнь» в меди, серебре и никеле (образование пор, заполненных парами воды, в результате взаимодействия проникающего в металл водорода с кислородом, связанным в малоустойчивые, восстанавливаемые водородом оксиды); хрупкость, обусловленная образованием хрупких гидридов при взаимодействии водорода с металлами III и IVA подгрупп; водородная коррозия сталей (взаимодействие водорода с углеродом стали с образованием метана высокого давления, последующим обезуглероживанием и межкристаллитным растрескиванием). Для ВОХВ характерным является начало развития при достаточно высоких давлениях водорода и температурах выше некоторого предела, а также наличие инкубационного периода, в течение которого оно не проявляется.

Для изучения ВОХВ КМ применяются стандартные оборудование и методы механических испытаний образцов, предварительно выдержанных в течение определенного времени в среде водорода при высоких давлениях и температурах.

## Методы изучения ВО КМ, вызванного растворенным водородом

Для изучения этого вида ВО КМ, как и в предыдущем случае, применяются стандартные оборудование и методы механических испытаний предварительно наводороженных образцов.

Наводороживание может осуществляться разными способами, как правило, применяют выдержку образцов в течение определенного времени ( $t_H$ ) в среде водорода при высоких давлениях ( $P_H$ ) и температурах ( $T_H$ ). Равновесная концентрация водорода в КМ при данных  $P_H$  и  $T_H$ , определяется уравнением:

$$S_{H_2} = S_0 e^{\frac{-H_s}{RT_H}} \sqrt{P_H}, \quad (3)$$

где  $S_0$  – константа,  $H_s$  – энергия активации растворимости,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Из (3) следует, что необходимая концентрация водорода в образцах может быть получена при температурах ниже  $T_H$  подбором давления выше  $P_H$  (и наоборот).

Для примера в табл. 1 приведены значения  $S_{H_2}$  для аустенитной стали 12X18H10T при температуре 400 °С в интервале давлений 0,4–160 МПа, как рассчитанные на основании данных работы [5], так и полученные экспериментально на анализаторе ОН 900 фирмы «ELTRA» методом плавления в токе инертного газа-носителя [6]. Для сравнения в этой же таблице представлены экспериментально определенные значения равновесной растворимости водорода в мартенситной стали 14X17H2-Ш. Как видно из таблицы количество водорода, поглощенного сталью, зависит от ее структуры – в аустените растворяется значительно больше водорода, чем в мартенсите.

Таблица 1

Равновесная растворимость водорода в сталях 12Х18Н10Т и 14Х17Н2-Ш при температуре 400 °С в зависимости от давления наводороживания

|                                                               | Давление наводороживания (МПа) |     |      |     |      |     |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----|------|-----|------|-----|
|                                                               | 0,4                            | 2,5 | 10   | 40  | 90   | 160 |
| Растворимость водорода $S_{H_2}$ (ppm) в стали 12Х18Н10Т      |                                |     |      |     |      |     |
| Расчет по данным работы [5]*                                  | 10                             | 25  | 50   | 100 | 150  | 200 |
| Эксперимент**                                                 | 9,4                            | 24  | 48   | 90  | 150  | 230 |
| Сталь 14Х17Н2-Ш                                               |                                |     |      |     |      |     |
| $S_{H_2}$ (ppm), эксперимент**                                | 2,5                            | 4,6 | 6,7  | 13  | 21,4 | –   |
| Относительное сужение после разрыва, $\psi$ (%), (см. рис. 1) | 67                             | 66  | 34,2 | 8,1 | 7,4  | –   |

\* – расчет выполнен сотрудником РФЯЦ-ВНИИЭФ И. Л. Малковым;

\*\* – данные получены сотрудником РФЯЦ-ВНИИЭФ И. П. Максимкиным.

В табл. 1 и на рис. 1 приведена зависимость относительного сужения стали 14Х17Н2-Ш при комнатной температуре от концентрации водорода в образцах, наводороженных при температуре 400 °С. На рис. 1 хорошо видны две особенности, характерные для ВВО: наличие критической концентрации водорода, ниже которой ВВО не проявляется и при концентрациях выше критической охрупчивание стали усиливается с увеличением содержания водорода.

Следует отметить, что важным параметром процесса наводороживания образцов является время выдержки в среде водорода, которое должно быть больше времени достижения равновесной концентрации водорода по всему сечению образца ( $t_H > t_{\text{равн}}$ ). Величина  $t_{\text{равн}}$  зависит от коэффициента диффузии водорода в данном КМ (и соответственно от температуры), а также от геометрии образца и определяется расчетным способом. Например, для цилиндрического образца радиусом  $r$  временная зависимость средней концентрации диффундирующего вещества  $\bar{S}$  при наличии на поверхности источника с концентрацией  $S_{H_2}$  описывается выражением [7]:

$$\bar{S} = S_{H_2} \left( 1 - \frac{4}{r^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n^2} \exp(-D(T_H) \alpha_n^2 t) \right), \quad (4)$$

где  $\alpha_n$  –  $n$ -корень уравнения  $J_0(\alpha_n r) = 0$  ( $J_0$  – бесселева функция первого рода, нулевого порядка),  $D(TH)$  – коэффициент диффузии. В качестве  $t = t_{\text{равн}}$  принимается расчетное время наводороживания, при котором в выражении (4)  $\bar{S} \approx S_{H_2}$ . Для примера на рис. 2 приведены временные зависимости средней концентрации водорода в цилиндрическом ( $\varnothing 4$  мм) образце из стали 12Х18Н10Т при температурах 400 и 700 °С, рассчитанные согласно (4) для  $D(T_H)$ , взятого из работы [5].

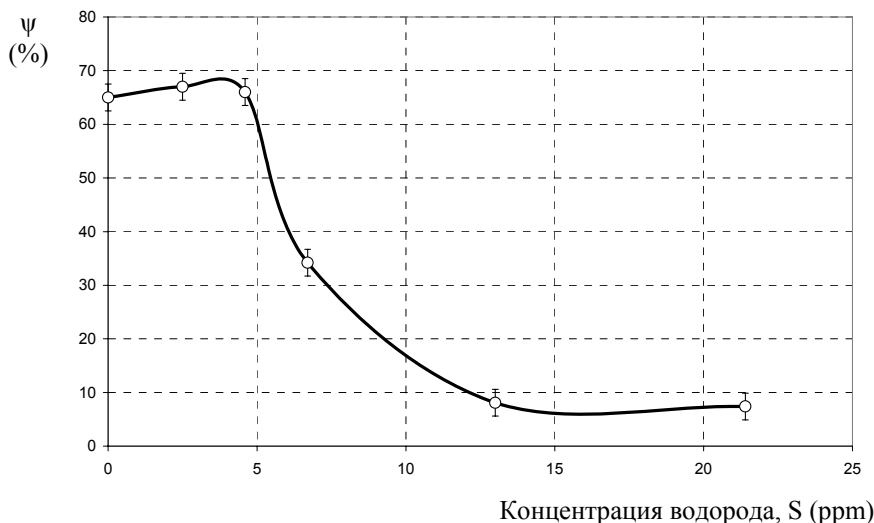


Рис. 1. Зависимость относительного сужения ( $\psi$ ) стали 14X17H2-III от концентрации растворенного в ней водорода

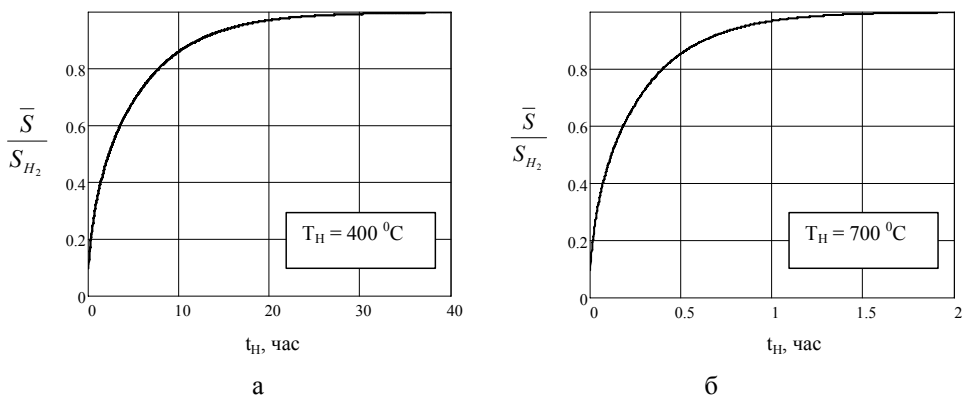


Рис. 2. Расчетные зависимости средней концентрации водорода в цилиндрическом (Ø4 мм) образце из стали 12X18H10T от времени наводороживания при температурах а) 400 °C; б) 700 °C

## Методы механических испытаний КМ в среде водорода

Очевидным основным отличием методов механических испытаний КМ при оценке их стойкости к ВОГС от методов изучения ВОХВ и ВВО является обязательное проведение испытаний образцов в среде водорода. Это отличие усложняет проведение испытаний и требует решения ряда проблем: обеспечения чистоты водорода; оборудования для компримирования (сжатия) водорода до высоких давлений; газовой арматуры и средств измерения давления; оборудования для вакуумирования газовых коммуникаций; разработки испытательных установок или дооснащение стандартных установок камерами вы-

сокого давления, подвижными и неподвижными уплотнениями захватов, электроводами проводов нагревательных и измерительных устройств и т. д. Рассмотрим основные проблемы, которые возникают при проведении механических испытаний в среде водорода.

*Чистота водорода.* Отмечено [8], что примеси в водороде кислорода, двуокиси серы, окиси углерода, сероуглерода очень эффективно ослабляют ВОГС, тормозящее действие двуокиси углерода более умеренное, азот и инертные газы не оказывают влияния на ВОГС. По вопросу о максимальных допустимых концентрациях примесей в водороде мнения расходятся. Например, в работе [9] указывается, что замедление ВОГС становится заметным при содержании кислорода свыше 0,1 ppm ( $10^{-5}$  % об.). Другие авторы [10] отмечают, что ВОГС высокопрочных сталей не замедляется при содержании в водороде менее 200 ppm ( $2 \times 10^{-2}$  % об.) кислорода. Такое расхождение, по-видимому, объясняется тем, что замедляющее ВОГС влияние кислорода зависит от его парциального давления, а не от общего давления смеси и это влияние по-разному проявляется для различных материалов [11].

Опыт работ во РФЯЦ-ВНИИЭФ показал, что для изучения ВОГС КМ чистоты баллонного водорода марки А (ГОСТ 3022-80), – 99,99 %, вполне достаточно. В случае особой необходимости можно применять очистку водорода с помощью диффузионных палладиевых фильтров [12].

*Оборудование для компримирования водорода.* Для сжатия водорода до необходимого давления используются поршневые и мембранные компрессоры гидравлического и негидравлического типов, мультипликаторы, металлгидридные источники. Такое оборудование должно быть изготовлено из водородостойких материалов. В РФЯЦ-ВНИИЭФ для сжатия водорода до 500 МПа применяются установки, подробно описанные в работе [13], а также используются источники водорода на основе гидрида ванадия [14].

*Методы испытаний на несущую способность трубчатых образцов или мембран (дисков).* Эти методы сводятся к проведению сравнительных испытаний трубчатых или мембранных образцов на несущую способность давлением водорода и инертного газа. Наиболее простые варианты проведения испытаний при комнатной температуре представлены в работах [10, 15]. Пожаробезопасное исполнение технологической оснастки для испытаний при температурах 20–800 °С, применяемое в РФЯЦ-ВНИИЭФ, описано в [13]. Преимущество этих методов в том, что при испытаниях не требуются камер высокого давления и специальных испытательных установок, а только простая технологическая оснастка для герметизации образцов и подвода водорода. Кроме того, осесимметричное напряженно-деформированное состояние образцов позволяет моделировать влияние водорода при предельном состоянии элементов конструкций. Их недостатками являются: оценка ВОГС КМ производится только по одной характеристике – пределу прочности образцов (давлению разрушения или максимальному эквивалентному напряжению), а это не самая чувствительная к воздействию водорода характеристика (будет рассмотрено ниже); максимальные напряжения в упругой области нагружения находятся на внутренней поверхности трубчатого образца, а при разрушении на внешней (не контактирующей с водородом); на внутреннюю поверхность трубчатых образцов сложно наносить надрезы, трещины, покрытия.

*Методы испытаний на растяжение в среде водорода.* Простой метод проведения испытаний на растяжение в среде водорода приведен в работе [10] и состоит в следующем – средняя часть цилиндрического образца находится внутри небольшой испытательной камеры, а выступающие концевые части образца уплотняются при помощи подвижных уплотнений. Выступающие из камеры части образца закрепляются в захватах разрывной машины. Аналогичного типа устройства и приспособления для оснащения разрывных машин возможностью проведения испытаний в газовых средах высокого давления разработаны рядом авторов. Одно из таких типичных устройств приведено в работе [16]. В этой конструкции неподвижная тяга совмещена с крышкой, герметично установленной с одной стороны цилиндрической камеры высокого давления при помощи металлической прокладки. С другой стороны камеры при помощи подвижного уплотнения с водяным охлаждением в нее вводится активная тяга. Тяги устанавливаются в захваты разрывной машины.

Приведенные в литературе установки и приспособления для испытаний образцов на растяжение в среде водорода отличаются по типу нагружающего устройства, конструкции испытательной камеры высокого давления и элементов ее герметизации, расположению нагревательного устройства и т. д. Эти отличия вызваны удобством для разработчика, различным выбором общепринятых подходов при конструировании и, вообще говоря, не принципиальны. Однако есть общая принципиальная проблема, с которой сталкиваются разработчики таких установок. Описанные выше устройства имеют существенный недостаток, – динамометр разрывной машины при испытаниях измеряет не только растягивающую нагрузку на образце  $Q_{обр}$ , но также сжимающую силу  $Q_{давл}$  из-за воздействия высокого давления, которое выталкивает активную тягу из камеры (величина давления газа  $\times$  площадь поперечного сечения активной тяги) и растягивающую силу трения  $Q_{тр}$  в подвижном уплотнении. Причем по величине сила  $Q_{давл}$  может значительно превышать  $Q_{обр}$ . Например, если максимальная нагрузка  $Q_{обр}$  при растяжении цилиндрического образца  $\varnothing 3$  мм из стали 12X18H10T составляет порядка 4000 Н, то при давлении газа в камере 80 МПа и площади поперечного сечения активного захвата  $F_{захв} \approx 2,5 \text{ см}^2$  (для диаметра 18 мм) сила  $Q_{давл} \approx 20000 \text{ Н}$  (в 5 раз больше). Кроме того, в процессе испытаний при перемещении активного захвата свободный объем в камере будет увеличиваться, что приведет к падению давления в камере и уменьшению величины  $Q_{давл}$ . Что касается  $Q_{тр}$ , то авторы обычно утверждают, что она в процессе растяжения образца сохраняется постоянной и ее можно учесть при испытаниях. Однако очевидно, что измерять  $Q_{тр}$  и гарантировать ее постоянство в течение всего испытания невозможно.

Некоторые авторы пытались решать эту проблему для повышения точности измерения растягивающей силы на образце. Например, в работах [15, 17, 18] погрешность измерения усилия, вызванная трением в сальниковом уплотнении активной тяги, устранялась введением динамометра внутрь камеры и изолированием его от воздействия водорода. Это привело к увеличению размеров и массы испытательной камеры, и, как следствие, к необходимости размещения устройства для нагревания образца также внутри камеры. Такое решение потребовало дополнительных герметичных электровводов нагре-

вательного устройства и термопары. В работе [19] с целью компенсации усилия  $Q_{\text{давл}}$ , над рычагом силоизмерителя разрывной машины с подвешенной испытательной камерой размещался компенсатор давления, пневматически связанный с камерой. Компенсатор представляет собой герметичную емкость с подвижным штоком. Шток компенсатора и подвижная тяга имеют одинаковое поперечное сечение. При этих условиях усилие  $Q_{\text{давл}}$ , действующее на рычаг силоизмерителя с одной стороны, автоматически компенсируется обратным действием штока компенсатора, а силоизмерительный механизм регистрирует только нагрузку на образце, вес камеры и силу трения в уплотнении подвижной тяги.

В РФЯЦ-ВНИИЭФ для испытаний стандартных ( $\varnothing$  3 мм, тип IV, № 9, ГОСТ1497-84) цилиндрических образцов КМ на растяжение в среде водорода разработаны две установки. Одна установка [13] предназначена для испытаний в водороде при давлениях 50–150 МПа и температурах 20–800 °С, имеет гидравлический привод, нагружение образца осуществляется за счет давления газа в рабочей камере ( $Q_{\text{давл}}$ ). Вторая установка [20] собрана на базе разрывной машины UTS100K и предназначена для растяжения образцов в газовых средах при давлениях от  $10^{-3}$  мм рт. ст. до 70 МПа в интервале температур –150 – +300 °С при скоростях деформирования до 500 мм/мин.

Обе установки оснащены специально разработанным тензометрическим датчиком силы, входящим в состав подвижной тяги и расположенным за пределами испытательной камеры. Разработанный датчик измеряет только нагрузку на образце независимо от величины давления газа в камере и силы трения. Конструкция датчика представлена в работе [20].

Следует отметить, что метод испытаний на растяжение в среде водорода имеет преимущество перед испытаниями трубчатых образцов на несущую способность давлением водорода, так как позволяет оценивать влияние водорода не только на предел прочности материала, но и на характеристики пластичности – относительное удлинение после разрыва ( $\delta$ ) и относительное сужение ( $\psi$ ). А характеристики пластичности, как правило, более чувствительны к воздействию водорода, чем прочностные характеристики. Кроме того, испытаниям на растяжение в среде водорода можно подвергать не только гладкие образцы, но также и цилиндрические образцы с кольцевым надрезом или кольцевой трещиной.

Другие методы механических испытаний в среде водорода. В литературных источниках описываются конструкции установок и методов, разработанных не только для испытаний на растяжение, но и для определения других характеристик механических свойств КМ в среде водорода. Например, для проведения испытаний образцов КМ в водороде: для исследования малоциклового усталости [10, 15, 18]; на многоцикловую усталость [10, 15, 18]; на изгиб [10]; на длительную прочность и ползучесть [15, 18, 19]; на вязкость разрушения [10, 18]; для исследования характеристик трения [15] и т. д. Конструкции этих установок, как и описанных выше установок для растяжения образцов в среде водорода, состоят из общих функциональных узлов: нагружающего устройства; камеры высокого давления и элементов ее герметизации; неподвижной и подвижной тяги; подвижного уплотнения активной тяги;

силоизмерителя и датчика перемещения; устройства нагрева или охлаждения образца. Установки разных авторов отличаются лишь конструктивным исполнением этих функциональных узлов, и в рамках данной работы не будем подробно рассматривать такие отличия.

### **Факторы, влияющие на выбор методов при исследовании ВОГС КМ**

При выборе методов испытаний следует сделать предварительную оценку водородостойкости КМ, а также учитывать чувствительность различных методов испытаний при оценке стойкости КМ к ВОГС и зависимость степени охрупчивания материалов от условий испытаний.

*Категории КМ по степени охрупчивания водородом.* Фактическая стойкость КМ к ВОГС определяется экспериментально. Однако к настоящему времени накоплен большой экспериментальный опыт по исследованию различных КМ, который позволяет сделать предварительный прогноз по влиянию водорода на механические свойства материала. Авторы работы [10] предложили условно разбить все КМ по стойкости к ВОГС на четыре категории, а в работе [21] предложен количественный критерий такого разбиения КМ на:

- экстремально охрупчиваемые –  $\beta_1 < 0,5$ ;
- сильно охрупчиваемые –  $0,5 < \beta_1 < 0,75$ ;
- слабо охрупчиваемые –  $0,7 < \beta_1 < 0,9$ ;
- незначительно охрупчиваемые –  $\beta_1 > 0,9$ .

К незначительно и слабо охрупчиваемым материалам относятся хромоникельмарганцовистые стали со стабильной аустенитной структурой; сплавы на Fe-Ni основе, с содержанием никеля 25–45 %; не упрочненные термической обработкой алюминиевые сплавы со структурой твердого раствора; медь и ее сплавы с серебром и хромом. Стали со структурой метастабильного аустенита; аустенитные с интерметаллидным упрочнением; группа сплавов на Ni-основе, содержащих более 50 % Ni и около 5 % элементов упрочнителей (структура  $\gamma + \gamma'$ ); бериллиевые бронзы относятся к слабоохрупчиваемым. Мартенситостареющие, мартенситные, аустенитно-мартенситные попадают в категорию сильно охрупчиваемых.

*Чувствительность различных методов испытаний при оценке стойкости КМ к ВОГС.* При выборе методов испытаний для оценки водородостойкости КМ надо учитывать различную чувствительность этих методов к ВОГС. На рис. 3 приведено сравнение (показатель  $\beta_1$ ) для различных характеристик механических свойств сплава инконель 718 в водороде и гелии при давлении 35 МПа, представленное в работе [22]. Из рис. 3 видно, что наиболее сильное влияние воздействие водорода оказывает на мало- и многоцикловую выносливость, а также на относительное сужение после разрыва надрезанных и гладких образцов. Наименьшее влияние воздействие водорода оказало на временное сопротивление.

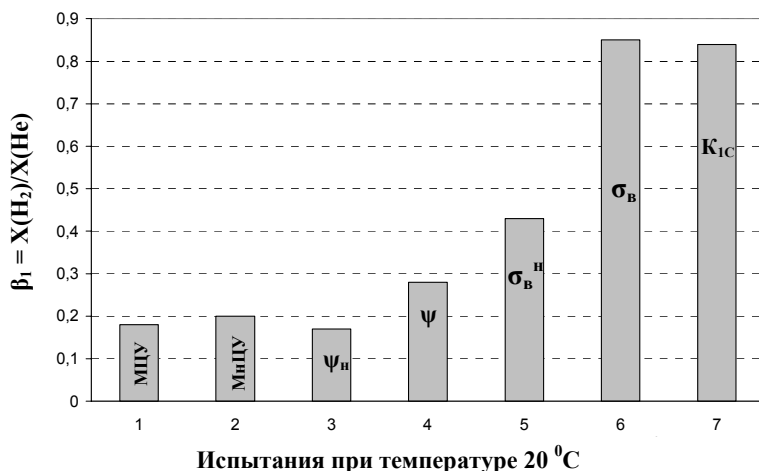


Рис. 3. Сравнение механических свойств сплава инконель 718 в водороде и гелии при давлении 35 МПа [22]: 1 (МЦУ) – малоцикловая усталость, деформация 1–2 %; 2 (МнЦУ) – многоцикловая усталость,  $R = 0,1$ ; 3 ( $\psi_H$ ) и 5 ( $\sigma_B^H$ ) – относительное сужение и временное сопротивление надрезанных образцов ( $K_t = 8$ ), соответственно

Сравнение, приведенное на рис. 3, типично для ВОГС, но справедливо не всегда и зависит от материала и условий испытаний (прежде всего от температуры и скорости деформации при испытаниях). Например, в работе [15] отмечается, что при высоких скоростях деформирования и низких давлениях водорода сильнее охрупчиваются гладкие образцы, а в более жестких условиях (низкие скорости деформирования и высокие давления) – образцы с концентратором напряжений.

Следует отметить еще один интересный момент. Как видно из рис. 3, наименьшее влияние воздействие водорода оказало на временное сопротивление. Даже при практически полной потере пластичности при воздействии водорода у экстремально охрупчиваемых сталей предел прочности образцов остается на достаточно высоком уровне. Как видно из табл. 2, при почти полном охрупчивании стали 14X17H2-Ш в среде водорода, предел прочности образцов уменьшился всего на 22 %. В табл. 2 также приведены величины давления разрушения ( $P_p$ ) трубчатых образцов из этой стали, испытанных на несущую способность гелием и водородом. Можно отметить хорошее совпадение показателей  $\beta_1$  ( $\sigma_B$ )  $\approx \beta_1$  ( $P_p$ )  $\approx 0,8$ . То есть, как отмечалось выше, метод испытаний на несущую способность трубчатых образцов не обладает высокой чувствительностью к ВОГС (как и характеристика  $\sigma_B$ ).

*Влияние условий испытаний на степень ВОГС КМ.* При оценке стойкости КМ к ВОГС обычно выбираются режимы испытаний, соответствующие условиям работы конкретной конструкции, либо такие режимы, при которых влияние водорода на механические свойства материалов проявлялись в максимальной степени. В общем случае степень ВОГС КМ зависит от скорости деформации, давления водорода и температуры.

Таблица 2

Влияние водорода на некоторые характеристики механических свойств стали 14X17H2-III при комнатной температуре.

| Среда                   | Характеристики механических свойств |                |        |         |
|-------------------------|-------------------------------------|----------------|--------|---------|
|                         | $\sigma_B$                          | $\sigma_{0,2}$ | $\psi$ | $P_p^*$ |
|                         | МПа                                 |                | %      | МПа     |
| He, 80 МПа              | 1390                                | 1120           | 70     | 190     |
| H <sub>2</sub> , 80 МПа | 1090                                | —**            | 4      | 152     |
| $\beta_1$               | 0,78                                | —              | 0,06   | 0,8     |

\* – давление разрушения трубчатых образцов при их испытании на несущую способность гелием и водородом;

\*\* – образцы в водороде разрушились на упругом участке разрушения при напряжении на  $\approx 3\%$  меньше, чем  $\sigma_{0,2}$  в гелии.

В ряде работ отмечается, что степень ВОГС КМ повышается с уменьшением скорости деформации. Например, в работе [15] отмечается, что ВОГС стали 12X18H10T наиболее сильно проявляется при скоростях деформации  $10^{-6} - 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  и с повышением скорости нагружения убывает до практически полного устранения в диапазоне скоростей свыше  $\sim 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

Также в работах многих авторов [например, 15, 23] указывается на влияние величины давления водорода на степень охрупчивания материалов – в общем случае с повышением давления водорода степень ВО сталей усиливается. Например, для стали X18H10T в работе [15] указывается, что снижение ее пластичности, вызванное водородом, существенным образом зависит от давления водорода в диапазоне 0,1–35 МПа. Дальнейшее повышение давления водорода сколько-нибудь заметно не влияет на степень ВОГС этой стали.

В работе [1] отмечается, что охрупчивание сталей, сплавов на никелевой и железо-никелевой основе внешним водородом проявляется в интервале температур от  $-150$  до  $+300$  °C с максимумом при комнатной температуре. В работе [15] показано, что в интервале температур от комнатной до плюс  $800$  °C максимальное влияние водорода на механические свойства стали X18H10T проявляется при комнатной температуре. С повышением температуры оно ослабевает и в области температур выше  $200$  °C полностью исчезает.

Такая температурная зависимость степени проявления ВОГС характерна для большинства КМ. Однако из этого правила есть исключения. Например, в интервале температур  $20-600$  °C максимальное охрупчивающее воздействие водорода (при давлении 80 МПа) на сплав ХН40МДТЮ-ИД наблюдалось при температурах  $200-500$  °C [24]. А при исследовании водородостойкости сплава ЭП741НП в интервале температур  $20-840$  °C максимальная степень ВОГС отмечена при  $460$  °C [25]. Также следует отметить, что при различной скорости деформации температурный интервал, в котором происходит охрупчивание КМ, тоже может изменяться [1].

## Выводы

Рассмотрены методы механических испытаний, применяемые при исследовании стойкости КМ к различным видам водородного охрупчивания. Особенное внимание уделено методам изучения стойкости КМ к ВОГС. Представлены конструкции и устройство установок для проведения механических испытаний материалов в среде водорода. Проведено сравнение чувствительности различных методов при оценке стойкости КМ к ВОГС и степени влияния водорода на различные характеристики механических свойств. Представлены подходы и испытательные установки, разработанные в РФЯЦ-ВНИИЭФ для исследования водородостойкости КМ.

## Список литературы

1. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985.
2. Колачев Б. А. // Металловедение и термическая обработка. 1999. Т. 23. С. 43–46.
3. Murrey A. M., Timmerhaus K. D. // *Advances in Cryogenic Engineering*. 1977. Vol. 22. P. 182–192.
4. Dutton R. // *J. Hydrogen Energy*. 1984, 9(1/2). P. 147–155.
5. Louthan M. R., Derrick R. G. Hydrogen transport in austenitic stainless steel // *Corrosion Science*. 1975. Vol. 15. P. 565–577.
6. Юхимчук А. А., Златоустовский С. В., Бабушкин П. Л., Polemitis Y. Установка для определения содержания газообразных компонентов в исследуемом образце: Патент РФ на полезную модель № 49273 // Бюллетень изобретений и полезных моделей № 31 от 10.11.2005.
7. Barrer R. M. *Diffusion in and through solids*. Cambridge, 1941.
8. Liu, H. W., Hu, Ya-lung, Fikalora, Catalytic P. J. Dissotiation and Hydrogen Assisted Cracking // Paper presented at 1973 Western Metal and Tool Conference (WESTEC), 12–16 March 1973.
9. Hofmann W., Rauls W. // *Welding Journal*. 1965. Vol. 44. P. 225–230.
10. Chandler W. T., Walter R. J. Testing to Determine the Effect of High-Pressure Hydrogen Environments on the Mechanical Properties of Metals // *Hydrogen Embrittlement Testing*, a symposium presented at the 75 Annual Meeting ASTM543, Los Angeles, Calif., 25–30 June 1972. P. 170–190.
11. Шевнин Е. В., Бойцов И. Е., Michler Th. и др. Влияние добавки кислорода в водороде на стойкость сталей 1.1200 и 1.4301 к водородному охрупчиванию // Сб. тезисов докладов Восьмой Международной школы молодых ученых и специалистов IHISM-12. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2012.
12. Клевцов В. Г., Лобанов В. Н., Хабаров Ю. А., Юхимчук А. А. Диффузионная очистка изотопов водорода палладиевыми фильтрами // Сб. докл. «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2002. С. 136–141.
13. 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.

14. Голубков А. Н., Юхимчук А. А. Источники изотопов водорода высокого давления на основе гидрида ванадия // Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2009. С. 501.
15. Ткачев В. И., Холодный В. И., Левина И. Н. Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода. Львов: «Вертикаль», 1999.
16. Гликман Л. А. и др. К испытаниям на растяжение в водороде и других коррозионных средах при высоких давлениях и температурах // Заводская лаборатория. 1965, № 5. С. 612–613.
17. Максимович Г. Г. и др. Высокотемпературные испытания на растяжение в газообразных средах высоких давлений // Проблемы прочности. 1984, № 9. С. 97.
18. Harris J. A., Wanderham Van M. C. Various Mechanical Tests Used to Determine the Susceptibility of Metals to High-Pressure Hydrogen // Hydrogen Embrittlement Testing, a symposium presented at the 75 Annual Meeting ASTM543, Los Angeles, Calif., 25–30 June 1972. P. 198–220.
19. Старинский В. Д. и др. Установки для механических испытаний в газообразном водороде // ФХММ. 1978, № 3. С. 98.
20. Шевнин Е. В., Бойцов И. Е., Фильчагин С. В., Туманова Н. Ю. Установка для испытаний образцов на растяжение в газообразном водороде при давлении до 70 МПа в интервале температур от –150 до плюс 300 °С // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-08 JUNIOR: Сб. докл. Четвертой Международной школы молодых ученых и специалистов. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 280.
21. Бондаренко Т. В., Рачук В. С., Холодный В. И. Некоторые аспекты выбора и работоспособности конструкционных материалов, работающих в среде водорода в широком диапазоне температур и нагрузок // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-07: Сб. докл. Третьей Международной школы молодых ученых и специалистов. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2008. С. 266.
22. Gray H. R. Testing for Hydrogen Environment Embrittlement: Experimental Variables // Hydrogen Embrittlement Testing, a symposium presented at the 75 Annual Meeting ASTM543, Los Angeles, Calif., 25–30 June 1972. P. 133–151.
23. Швед М. М. О методическом подходе к исследованию влияния водорода на свойства металлов // ФХММ. 1977, № 5. С. 71–74.
24. Бойцов И. Е., Гришечкин С. К., Златоустовский С. В., Юхимчук А. А. Моделирование влияния трития на механические свойства конструкционных материалов методом синергетического воздействия радиогенного  $^3\text{He}$  и водорода // Физика и техника высоких плотностей энергии: Научное издание в 2-х выпусках. Выпуск 2. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2011.
25. Boitsov I. E. et al. Physical and mechanical characteristics of EP741 and EP99 high-temperature nickel alloys in high-pressure hydrogen gas // International Journal of Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. P. 919–926.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕМЕНТОВ СИСТЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА

*А. Н. Дмитриенко, Ю. А. Хабаров*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.

В работе приведены результаты статистической обработки испытаний и оценка прочностной надежности элементов систем высокого давления, работающих в среде водорода.

Рассмотрены результаты прочностных испытаний элементов систем высокого давления, изготовленных из стали 25Х17Н2Б-Ш, выполненных во ВНИИЭФ за период с 1985 по 2011 гг.

Представлены результаты испытаний штуцеров трубопроводов из стали ЭИ481-Ш водородом давлением  $2000 \text{ кгс/см}^2$  в течение до 10 часов с последующим нагружением до разрушения.

Проведена сравнительная оценка прочностной надежности штуцеров трубопроводов высокого давления, изготовленных из сталей 25Х17Н2Б-Ш и ЭИ481-Ш. Показано, что сталь ЭИ481-Ш является наиболее предпочтительным конструкционным материалом для таких элементов.

### Введение

В настоящее время во ВНИИЭФ в качестве материала для штуцеров трубопроводов и других элементов систем высокого давления (СВД) используется сталь марки 25Х17Н2Б-Ш. За период с 1985г. по 2011г. проведены испытания 642 трубопроводов СВД со штуцерами из стали 25Х17Н2Б-Ш на несущую способность давлением водорода. В 132 случаях произошло разрушение штуцеров, при этом при давлениях  $<3000 \text{ кгс/см}^2$  – в 75 опытах, из них в 14 опытах – при давлениях  $<2000 \text{ кгс/см}^2$  ( $3000 \text{ кгс/см}^2$  и  $2000 \text{ кгс/см}^2$  – контрольные уровни давления  $P_k$ , установленные для различных СВД при выборочном контроле несущей способности их элементов), что свидетельствует о недостаточной водородной прочности стали 25Х17Н2Б-Ш.

В связи с этим, в 2004 году начались исследования стали ЭИ481-Ш (37Х12Н8Г8МФБ-Ш) в качестве перспективного конструкционного материала (КМ) элементов СВД, контактирующих с водородом.

В данной статье приведены основные результаты (механические свойства, результаты прочностных испытаний), полученные при исследовании сталей ЭИ481-Ш и 25Х17Н2Б-Ш во ВНИИЭФ.

Полученные результаты свидетельствуют, что сталь ЭИ481-Ш обладает существенно более высокой водородостойкостью, чем сталь 25Х17Н2Б-Ш, и может быть рекомендована для ее замены.

## Обзор исследований механических свойств сталей 25X17H2Б-Ш и ЭИ481-Ш и их результаты

За период с 2004 г. по 2010 г. проведен комплекс работ по исследованию физико-механических свойств сталей 25X17H2Б-Ш и ЭИ481-Ш. Химический состав сталей приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сталей 25X17H2Б-Ш и ЭИ481-Ш

| Материал образцов | Содержание % |         |          |        |        |           |           |           |       |           |           |
|-------------------|--------------|---------|----------|--------|--------|-----------|-----------|-----------|-------|-----------|-----------|
|                   | C            | Si      | Mn       | S      | P      | Cr        | Ni        | Nb        | Cu    | V         | Mo        |
| Сталь 25X17H2Б-Ш* | 0,22–0,28    | 0,3–0,7 | 0,3–0,7  | ≤0,015 | ≤0,02  | 16,3–17,7 | 2,3–2,8   | 0,05–0,1  | ≤0,25 | –         | –         |
| Сталь ЭИ481-Ш**   | 0,34–0,40    | 0,3–0,8 | 7,5–9,50 | ≤0,030 | ≤0,035 | 11,5–13,5 | 7,00–9,00 | 0,25–0,45 | ≤0,30 | 1,25–1,55 | 1,10–1,40 |

\*) – по ТУ14-1-1062-74;

\*\*) – по ТУ14-1-1923-76.

Сталь марки 25X17H2Б-Ш относится к сталям мартенситного класса, то есть к таким сталям, у которых при охлаждении на воздухе с температуры заковки образуется мартенситная структура. Термическая обработка шtuцеров из стали данной марки производится после их окончательной механической обработки по режиму: нагрев в вакуумной электропечи до температуры заковки 1030 °С, выдержка при этой температуре и последующее охлаждение с печью до комнатной температуры. Последующий отпуск также проводится в вакуумной электропечи при температуре 700–760 °С.

Сталь марки ЭИ481-Ш относится к жаропрочным аустенитным сталям с карбидным упрочнением. Термическая обработка, обеспечивающая жаропрочные свойства стали, заключается в закалке при температуре 1150°С в проточной воде и двойном старении: при температуре 670 °С в течение 12–14 часов, подъем температуры до 770–800 °С, выдержка 10–12 часов, охлаждение на воздухе. Закалка создает определенную степень пересыщения твердого раствора легирующими элементами и карбидными фазами. Упрочнение стали происходит в результате выделения мелкодисперсных карбидов ванадия VC на первой стадии старения при температуре 670 °С и кубической фазы карбида хрома Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> с примесью небольших количеств Mn, Mo, V и Fe на второй стадии старения при температуре 770-800°С. Ниобий в стали находится в связанном состоянии в виде труднорастворимого карбида NbC, который имеет высокую температуру растворения (>1200 °С) и при старении находится практически в виде первичных выделений. Сталь хорошо сопротивляется окислению при температурах до 750 °С, а при более высоких температурах окалиноустойчивость стали резко ухудшается.

Исследования физико-механических свойств КМ в условиях воздействия водорода высокого давления проводились с использованием экспериментального оборудования, разработанного в РФЯЦ-ВНИИЭФ. Подробное описание методики исследований и испытательного оборудования приведено в работе [1].

Результаты кратковременных (время воздействия на образцы испытательной среды не превышало 5 минут) испытаний на растяжение стандартных образцов из сталей 25Х17Н2Б-Ш и ЭИ481-Ш в среде водорода и гелия высокого давления (800 кгс/см<sup>2</sup>) приведены в табл. 2 [2\*].

Таблица 2

Результаты испытаний стандартных образцов на растяжение

| Марка материала образцов | Испытательная среда | Механические свойства |                       |               |             |
|--------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|-------------|
|                          |                     | $\sigma_B$<br>МПа     | $\sigma_{0,2}$<br>МПа | $\delta$<br>% | $\psi$<br>% |
| Сталь 25Х17Н2Б-Ш         | He                  | 1089                  | 914                   | 15,5          | 57,8        |
|                          | H <sub>2</sub>      | 1006                  | 881                   | 1,53          | 6,47        |
| Сталь ЭИ481-Ш            | He                  | 1020                  | 727                   | 25,4          | 34,1        |
|                          | H <sub>2</sub>      | 962                   | 718                   | 11,2          | 19,1        |

Количественные оценки относительного снижения характеристик механических свойств образцов, вызванного водородом, приведены для стандартных образцов в табл. 3.

Таблица 3

Относительное снижение механических свойств образцов при испытании на растяжение

| Показатели           | Относительное снижение механических свойств, % |               |
|----------------------|------------------------------------------------|---------------|
|                      | Сталь 25Х17Н2Б-Ш                               | Сталь ЭИ481-Ш |
| $\Delta\sigma_B$     | 7,62                                           | 2,9           |
| $\Delta\sigma_{0,2}$ | 3,61                                           | 0             |
| $\Delta\delta$       | 90,1                                           | 49,1          |
| $\Delta\psi$         | 88,8                                           | 51,5          |

Как известно [3], влияние водорода на механические свойства самых разных металлов и сплавов, как правило, проявляется в понижении пластичности и увеличении хрупкости. Снижение пластичности под воздействием водорода в большей степени произошло у стали 25Х17Н2Б-Ш: относительное удлинение и относительное сужение снизились на ~90 %. У стали ЭИ481-Ш также произошло снижение пластических свойств, но в меньшей степени: относительное удлинение и относительное сужение снизились на ~50 %.

Анализ полученных результатов показал, что при испытаниях сталь 25Х17Н2Б-Ш оказалась более чувствительна к воздействию газообразного водорода в сравнении со сталью ЭИ481-Ш.

\* Работа выполнена коллективом авторов под руководством С. А. Морозова и И. Е. Бойцова.

## Статистическая обработка результатов испытаний штуцеров трубопроводов из стали 25Х17Н2Б-Ш

Как указано выше, за период с 1985 г. по 2011 г. из 642 испытаний в 132 случаях произошло разрушение штуцеров трубопроводов, изготовленных из стали 25Х17Н2Б-Ш.

Из всех разрушенных штуцеров наиболее представительные выборки образовали штуцеры, представленные на рис. 1.

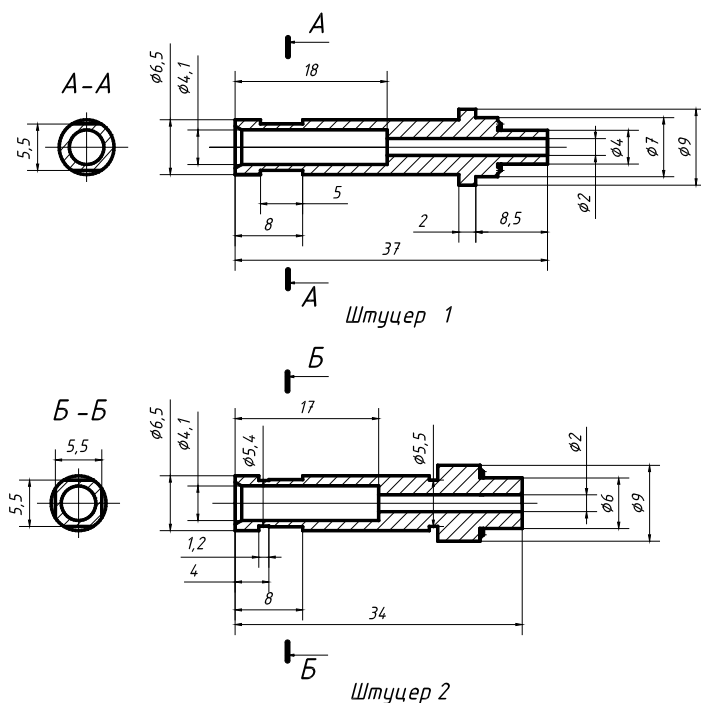


Рис. 1. Конструкции наиболее часто разрушаемых штуцеров из стали 25Х17Н2Б-Ш

Как видно из рис. 1, штуцеры 1 и 2 имеют практически одинаковую конструкцию хвостовой части, в которой и происходит разрушение. Режим испытаний трубопроводов на несущую способность, в ходе которых произошло разрушение штуцеров данной конструкции, состоял из двадцатиминутной выдержки под давлением водорода  $1000 \text{ кгс/см}^2$  с последующим нагружением до разрушения. Из 28 испытаний одного типа трубопроводов в 24 случаях произошло разрушение 1 штуцера, а в 25 испытаниях трубопроводов другого типа – разрушилось 14 штуцеров 2. Результаты испытаний приведены в табл. 4.

Таблица 4

## Статистика разрушения штуцеров из стали 25Х17Н2Б-Ш

|                                                   | Штуцер 1  | Штуцер 2  |
|---------------------------------------------------|-----------|-----------|
| Кол-во разрушенных штуцеров                       | 24        | 14        |
| Диапазон давлений разрушения, кгс/см <sup>2</sup> | 1610–3490 | 1780–3360 |
| $\hat{P}_{\text{разр}}$ , кгс/см <sup>2</sup>     | 2381      | 2672      |
| $S_p$ , кгс/см <sup>2</sup>                       | 566       | 459       |

Ввиду незначительного конструктивного различия этих штуцеров в зоне разрушения проведен анализ принадлежности значений давлений разрушения одной генеральной совокупности. Проверка на нормальность критерием Шапиро-Уилка показала, что с 7 % и 89 % вероятностью, соответственно, можно утверждать, что эти две выборки подчиняются нормальному закону распределения. Анализ на однородность критериями Стьюдента и Фишера выявил, что выборки с 11 % и 44 % вероятностью, соответственно, принадлежат одной генеральной совокупности. Объединив две выборки значений давлений разрушения штуцеров 1 и 2 в общую выборку, по результатам статистической обработки 38 значений давлений разрушения объединенной выборки получили, что среднее значение  $\hat{P}_{\text{разр}} = 2488$  кгс/см<sup>2</sup> при среднем квадратическом отклонении  $S_p = 542$  кгс/см<sup>2</sup>.

Полученные результаты указывают на недостаточную водородную прочность стали 25Х17Н2Б-Ш в качестве КМ штуцеров трубопроводов СВД: при выборочном контроле несущей способности трубопроводов и контрольном уровне давления разрушения 2000 кгс/см<sup>2</sup> может отбраковываться до 20–25 % продукции.

### Результаты испытаний штуцеров трубопроводов из стали ЭИ481-Ш

Для оценки водородостойкости стали ЭИ481-Ш в условиях сложнапряженного состояния, в котором работают реальные конструкции элементов СВД, а также для сравнения водородной прочности таких элементов, изготовленных из сталей 25Х17Н2Б-Ш и ЭИ481-Ш, были изготовлены и испытаны макеты трубопроводов со штуцерами из стали ЭИ481-Ш. Для конструкции штуцера из стали ЭИ481-Ш была выбрана конструкция штуцера 2 (см. рис.1).

Режимы испытаний макетов со штуцерами из стали ЭИ481-Ш были назначены по следующим соображениям: режим 1 – для сравнения с результатами, полученными при испытаниях трубопроводов со штуцерами из стали 25Х17Н2Б-Ш, режимы 2 и 3 – для оценки водородной прочности штуцеров из стали ЭИ481-Ш в наиболее напряженных условиях работы:

- выдержка под давлением водорода  $2000 \text{ кгс/см}^2$  в течение времени до 20 минут с последующим нагружением до разрушения (режим 1).
- выдержка под давлением водорода  $2000 \text{ кгс/см}^2$  в течение 5 часов с последующим нагружением до разрушения (режим 2).
- выдержка под давлением водорода  $2000 \text{ кгс/см}^2$  в течение 10 часов с последующим нагружением до разрушения (режим 3).

Как описывалось выше, давление выдержки при испытаниях трубопроводов на несущую способность, при которых происходило разрушение штуцеров из стали 25Х17Н2Б-Ш, составляло  $1000 \text{ кгс/см}^2$ . Давление выдержки при испытаниях макетов со штуцерами из стали ЭИ481-Ш было выбрано  $2000 \text{ кгс/см}^2$  (как наиболее напряженный режим, предусмотренный техническими условиями).

Результаты испытаний приведены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты испытаний макетов со штуцером из стали ЭИ481-Ш

| № режима испытаний | Кол-во макетов, $n$ | Предельное давление, $\text{кгс/см}^2$ | Характер разрушения |                    | $\hat{P}_{\text{разр}}$ , $\text{кгс/см}^2$ | $S_p$ , $\text{кгс/см}^2$ |
|--------------------|---------------------|----------------------------------------|---------------------|--------------------|---------------------------------------------|---------------------------|
|                    |                     |                                        | Без разрушения      | Разрушение штуцера |                                             |                           |
| 1                  | 15                  | $\geq 4920$                            | 12                  | 3                  | 5003                                        | 58                        |
| 2                  | 11                  | $\geq 4925$                            | 8                   | 3                  | 4952                                        | 37,5                      |
| 3                  | 10                  | $\geq 4925$                            | 4                   | 6                  | 5130                                        | 119                       |

Из табл. 5 видно, что в режиме 1 и режиме 2 разрушение штуцеров произошло в 20 % и 27 % случаев соответственно. Ввиду незначительного объема выборок (режим 1 и 2  $n = 3$ ), предположим, что значения предельной нагрузки можно аппроксимировать нормальным законом распределения. Проверая предположение о принадлежности значений давления разрушения штуцеров из стали ЭИ481-Ш одной генеральной совокупности критериями Стьюдента и Фишера, с вероятностью  $\sim 27\%$  и  $\sim 60\%$ , соответственно, эти две выборки можно объединить. Проверка на нормальность значений давлений разрушения объединенного режима (режим 1 и 2) и режима 3 критерием Шапиро-Уилка выявила, что уровень значимости гипотезы нормальности распределения равен  $\sim 27\%$  и  $\sim 30\%$  соответственно (см. Таблицу 6). Анализ принадлежности объединенной выборки значений  $P_{\text{разр}}$  (режимы 1 и 2) и значений  $P_{\text{разр}}$  в режиме 3 одной генеральной совокупности, показал, что выборки неоднородны (уровень значимости гипотезы однородности составляет 1,6 % (критерий Стьюдента)) и одной совокупности не принадлежат (это, возможно, объясняется тем, что при испытаниях в режиме 3 в ряде опытов давления нагружения превысили рабочее давление установки высокого давления ( $5000 \text{ кгс/см}^2$ ) на 200–300  $\text{кгс/см}^2$ , тогда как при испытаниях в режимах 1 и 2 это превышение составляло не более 100  $\text{кгс/см}^2$ ).

Таблица 6

Результаты статистической обработки значений предельной нагрузки штуцеров из стали ЭИ481-Ш

|                                               | Объединенная выборка<br>(режимы 1 и 2) | Режим 3 |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------|---------|
| Объем выборки, $n$                            | 6                                      | 6       |
| $\hat{P}_{\text{разр}}$ , кгс/см <sup>2</sup> | 4977,5                                 | 5130    |
| $S_p$ , кгс/см <sup>2</sup>                   | 52                                     | 119     |
| $P_W$ , %                                     | ~27                                    | ~30     |

Из полученных результатов следует, что вероятность разрушения штуцеров трубопроводов СВД из стали ЭИ481-Ш при давлениях  $> 3000$  кгс/см<sup>2</sup> (наиболее высокий контрольный уровень давления разрушения при выборочном контроле) составляет  $>0,999999$  во всех опробованных условиях испытаний.

### Выводы

Проведены исследования стали марки 25X17H2Б-Ш, применяемой в настоящее время для изготовления элементов СВД, а также перспективного материала – стали марки 37X12H8Г8МФБ-Ш (ЭИ481-Ш) в среде водорода. Определены механические свойства в среде водорода и гелия высокого давления (800 кгс/см<sup>2</sup>) на стандартных образцах. Проведены статистический анализ результатов испытаний трубопроводов со штуцерами из стали 25X17H2Б-Ш и испытания макетов трубопроводов СВД со штуцерами из стали ЭИ481-Ш.

По результатам исследований установлено:

1. Сталь 25X17H2Б-Ш более чувствительна к воздействию газообразного водорода в сравнении со сталью ЭИ481-Ш: относительное снижение пластичности под воздействием водорода в большей степени произошло у стали 25X17H2Б-Ш: относительное удлинение и относительное сужение снизились на ~90 %. У стали ЭИ481-Ш также произошло снижение пластических свойств, но в меньшей степени: относительное удлинение и относительное сужение снизились на ~50 %.

2. Штуцеры трубопроводов из стали ЭИ481-Ш в условиях воздействия водорода имеют существенно более высокую прочность, чем штуцеры из стали 25X17H2Б-Ш. Параметры распределения несущей способности штуцеров из стали ЭИ481-Ш в различных условиях испытаний – среднее значение  $\hat{P}_{\text{пр}} = 4977,5 \div 5130$  кгс/см<sup>2</sup> и среднее квадратическое отклонение  $S_p = 52 \div 119$  кгс/см<sup>2</sup> – обеспечивают показатель их прочностной надежности при рабочем давлении водорода 3000 кгс/см<sup>2</sup> на уровне  $>0,999999$ .

### **Заключение**

Сталь ЭИ481-Ш обладает существенно более высокой водородной прочностью, чем сталь 25Х17Н2Б-Ш, и может быть рекомендована для ее замены в качестве КМ элементов СВД, работающих под высоким давлением водорода.

### **Список литературы**

1. Bazunov A. V., Boitsov I. E. et. al. Investigation into physical and mechanical properties of structural materials in gaseous media containing hydrogen isotopes. Microcapsules and Laser Targets Technology Specialists Workshop. Proceeding. 2–7 June 1997. Moscow.

2. Исследование водородостойкости стали 25Х17Н2Б-Ш и перспективных материалов для штуцеров – стали 37Х12Н8Г8МФБ-Ш (ЭИ481-Ш) и сплава ХН40МДТЮ-ИД (ЭП543У-ИД): Отчет РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2005.

3. Галактионова Н. А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. С. 250.

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ КИСЛОРОДА В ВОДОРОДЕ НА СТОЙКОСТЬ СТАЛЕЙ 1.1200 И 1.4301 К ВОДОРОДНОМУ ОХРУПЧИВАНИЮ

*И. Е. Бойцов<sup>1</sup>, Th. Michler<sup>2</sup>, Н. Ю. Туманова<sup>1</sup>, Е. В. Шевнин<sup>1</sup>, А. А. Юхимчук<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.

<sup>2</sup>Фирма Адам Опель, г. Рюссельхайм, Германия

### Введение

Одним из способов повышения стойкости сталей и сплавов, работающих в среде водорода, к водородному охрупчиванию (ВО) является введение в водород газообразных ингибирующих добавок. В качестве такой ингибирующей добавки может применяться кислород.

Настоящая работа проводилась с целью исследования влияния контролируемых добавок в водород кислорода при концентрациях от 0 до 500 ppmv на стойкость к водородному охрупчиванию (как внешним водородом, так и растворенным) сталей DIN 1.1200 и DIN 1.4301 (аналоги отечественных сталей 75 и 08X18H9 соответственно).

### 1. Методика исследований

Исследованию подвергались две марки стали: углеродистая сталь 1.1200 и хромоникелевая аустенитная нержавеющая сталь 1.4301. Химические составы сталей приведены в табл. 1.

Исследования водородостойкости сталей проводились на стандартных цилиндрических образцах (№ 9, тип IV, ГОСТ 1497-84; диаметр рабочей части – Ø3 мм). Исходные характеристики механических свойств исследованных сталей, определенные по испытаниям на растяжение со скоростью деформации  $5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  на воздухе или в среде гелия на разрывной машины UTS 100K, приведены в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав исследуемых сталей (%)

| Марка стали | C     | S     | P     | Mn   | Si   | Ni   | Cr   | Mo    | Fe   |
|-------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|-------|------|
| 1.1200      | 0,803 | 0,001 | 0,008 | 0,64 | 0,2  | –    | –    | –     | ост. |
| 1.4301      | 0,014 | 0,029 | 0,02  | 1,53 | 0,44 | 8,64 | 18,3 | 0,352 | ост. |

Таблица 2

Исходные характеристики механических свойств  
сталей 1.1200 и 1.4301

| Марка стали | Условия испытаний                 | Характеристики механических свойств*: |                |            |        |
|-------------|-----------------------------------|---------------------------------------|----------------|------------|--------|
|             |                                   | $\sigma_B$                            | $\sigma_{0,2}$ | $\delta_5$ | $\psi$ |
|             |                                   | МПа                                   |                | %          |        |
| 1.1200      | На воздухе при +20 <sup>0</sup> С | 1490                                  | 1290           | 6,8        | 39,3   |
| 1.4301      | На воздухе при +20 <sup>0</sup> С | 700                                   | 330            | 75,8       | 80,2   |
|             | В среде гелия при –50 °С/40 МПа   | 1040                                  | 390            | 49,9       | 76,3   |

\* – приведены средние значения характеристик по результатам испытаний двух образцов.

В данной работе исследовалось влияние контролируемой примеси кислорода в водороде (при концентрациях кислорода 0, 50, 125, 250 и 500 ppmv) на стойкость сталей к двум видам ВО: охрупчивания растворенным в сталях водородом и охрупчивания внешним водородом.

ВО сталей растворенным водородом изучалось путем сравнения результатов испытаний на растяжение на воздухе или в среде гелия образцов из сталей в исходном состоянии и образцов, наводороженных в водороде, содержащем кислород. Наводороживание образцов проводилось в специальном контейнере при режимах (давление водорода  $P_{\text{нав}}$ , температура  $T_{\text{нав}}$ , время выдержки  $t_{\text{нав}}$ ):

- образцы из стали 1.1200 –  $P_{\text{нав}} = 87,5$  МПа,  $T_{\text{нав}} = 85$  °С,  $t_{\text{нав}} = 48$  часа;
- образцы из стали 1.4301 –  $P_{\text{нав}} = 35$  МПа,  $T_{\text{нав}} = 300$  °С,  $t_{\text{нав}} = 72$  часа.

Растяжение наводороженных образцов со скоростью деформации  $5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  производилось: образцы из стали 1.1200 – при комнатной температуре на воздухе, а образцы из стали 1.4301 – при температуре минус 50 °С в среде гелия при давлении 40 МПа.

Охрупчивание сталей внешним водородом изучалось путем сравнения результатов испытаний образцов из сталей в исходном состоянии на растяжение в среде гелия с результатами аналогичных испытаний в среде водорода, содержащего 0, 50, 125, 250 и 500 ppmv кислорода. Испытания исходных образцов на растяжение в среде гелия и газовой смеси водорода с кислородом проводились со скоростью деформации  $5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ : образцы из стали 1.1200 – при комнатной температуре и давлении испытательной среды 70 МПа, а образцы из стали 1.4301 – при температуре минус 50 °С и давлении испытательной среды 40 МПа.

Растяжение образцов осуществлялось на разрывной машине UTS 100K, специально оборудованной для испытаний в газовых средах высокого давления. Устройство установки, методика и погрешности проводимых на ней испытаний описаны в работе [1].

Влияние водорода на каждую характеристику механических свойств численно оценивалось как вызванное водородом снижение величины этой характеристики, выраженное в процентах:

$$\Delta X = \frac{X_{He} - X_{H_2}}{X_{He}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где  $X_{He}$  – величина характеристики, полученная при испытаниях исходных образцов на растяжение в гелии или на воздухе, а  $X_{H_2}$  – величина этой же характеристики, полученная при испытаниях исходных образцов в среде водорода (или предварительно наводороженных образцов в инертной среде).

Для приготовления газовой смеси водорода с кислородом необходимой концентрации был смонтирован стенд, принципиальная газовая схема которого приведена на рис. 1. Приготовление смеси производилось в газовой ёмкости компримирующего устройства CU волюметрическим методом.

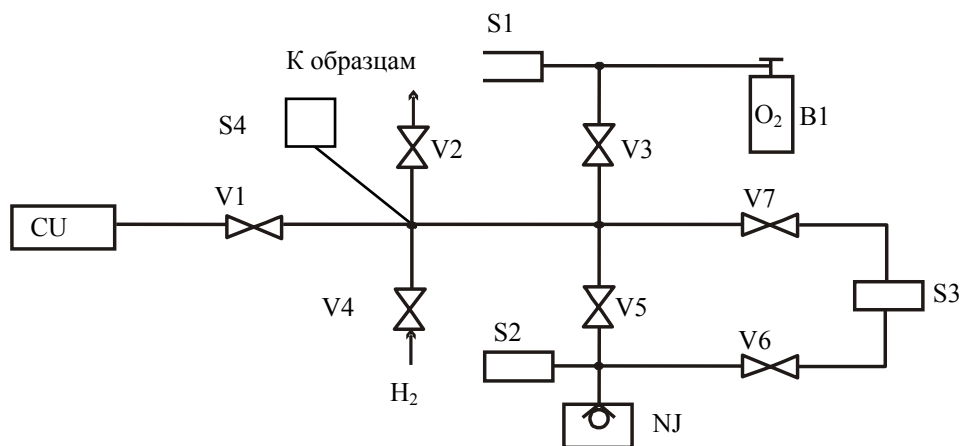


Рис. 1. Газовая схема стенда для подготовки кислородно-водородной смеси: CU – емкость компримирующего устройства (объем 7 л); V1-V7 – вентили; S1, S2 – датчики давления; S3 – анализатор кислорода МВ; S4 – датчик давления; NJ – форвакуумный насос; B1 – баллон с кислородом

## 2. Результаты исследований

### 2.1. Влияние примеси кислорода в наводороживающей среде на охрупчивание сталей растворенным водородом

В табл. 3 приведены зависимости величин снижения характеристик механических свойств сталей 1.1200 и 1.4301, вызванного растворенным в них водородом, от концентрации кислорода в водороде при наводороживании образцов.

Таблица 3

Зависимость вызванного водородом снижения характеристик механических свойств сталей 1.1200 и 1.4301 от концентрации кислорода в наводороживающей среде

| Образцы                                | Условия испытаний                           | C <sub>O<sub>2</sub></sub> ,<br>ppmv | Снижение характеристик*: |                   |                 |      |
|----------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-------------------|-----------------|------|
|                                        |                                             |                                      | Δσ <sub>B</sub>          | Δσ <sub>0,2</sub> | Δδ <sub>5</sub> | Δψ   |
|                                        |                                             |                                      | %                        |                   |                 |      |
| Наводороженные образцы из стали 1.1200 | На воздухе при +20 <sup>0</sup> С           | 0                                    | -0,7**                   | -1,3              | 47,1            | 64,9 |
|                                        |                                             | 50                                   | -0,7                     | 0                 | -7,4            | 1,8  |
|                                        |                                             | 125                                  | -0,7                     | 1,6               | -10,3           | -5,1 |
|                                        |                                             | 250                                  | -2,0                     | -3,1              | -4,4            | -1,3 |
|                                        |                                             | 500                                  | -0,7                     | 8,5               | -10,3           | -6,1 |
| Наводороженные образцы из стали 1.4301 | В среде гелия при -50 <sup>0</sup> С/40 МПа | 0                                    | 35,6                     | -5,1              | 61,5            | 76,0 |
|                                        |                                             | 50                                   | 38,5                     | -7,7              | 66,1            | 75,2 |
|                                        |                                             | 125                                  | 39,4                     | -7,7              | 65,7            | 77,5 |
|                                        |                                             | 250                                  | 37,5                     | -5,1              | 63,7            | 75,5 |
|                                        |                                             | 500                                  | 37,5                     | -2,5              | 62,7            | 77,2 |

\* Приведены средние значения снижения характеристик по трем испытаниям;

\*\* Знак «-» означает увеличение характеристики.

Как видно из табл. 3, растворенный в стали 1.1200 водород (при отсутствии кислорода) не оказал влияния на ее прочностные характеристики. Добавка в водород кислорода при наводороживании образцов также не привела к существенному изменению прочностных характеристик стали. Вместе с тем растворенный водород вызвал сильное охрупчивание стали 1.1200 ( $\Delta\delta_5 \approx 47\%$  и  $\Delta\psi \approx 65\%$ ). Однако при добавке в водород от 50 до 500 ppmv кислорода при наводороживании образцов характеристики пластичности оказались нечувствительными к воздействию растворенного водорода (рис. 2). Таким образом, при содержании в наводороживающей среде не менее 50 ppmv кислорода сталь 1.1200 становится стойкой к ВО растворенным водородом.

Наводороживание образцов из стали 1.4301 не оказало заметного влияния лишь на одну их характеристику механических свойств – условный предел текучести. Остальные характеристики стали 1.4301 существенно снижаются при воздействии на нее растворенного водорода. Причем добавки кислорода в водород при наводороживании образцов практически не изменили степени ВО стали. Во всем исследуемом интервале концентраций кислорода (от 0 до 500 ppmv) снижение временного сопротивления составляет примерно 36–39 %, а характеристик пластичности –  $\Delta\delta_5 \approx 62$ –66 % и  $\Delta\psi \approx 75$ –78 %.

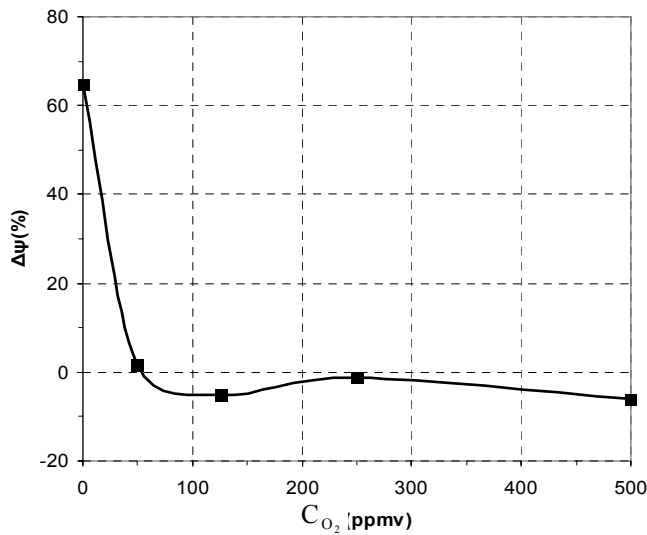


Рис. 2. Зависимость степени ВО ( $\Delta\psi$ ) образцов из стали 1.1200 от концентрации кислорода в наводороживающей среде

2.2. Влияние примеси кислорода в водороде на ВО сталей внешним водородом

В табл. 4 приведены зависимости величин снижения характеристик механических свойств сталей, вызванного воздействием внешнего водорода, от концентрации в нем кислорода.

Как видно из табл. 4, воздействие водорода практически не повлияло на временное сопротивление разрыву ( $\Delta\sigma_b = -0,6\%$ ) образцов из стали 1.1200. Также  $\sigma_b$  оказалось не чувствительно к примеси в водороде кислорода при всех его концентрациях.

Таблица 4

Зависимость снижения характеристик механических свойств сталей 1.1200 и 1.4301, вызванного воздействием внешнего водорода, от концентрации в нем кислорода

| Состояние материала              | Условия испытаний                         | $C_{O_2}$ , ppmv | Снижение характеристик*: |                      |                  |              |
|----------------------------------|-------------------------------------------|------------------|--------------------------|----------------------|------------------|--------------|
|                                  |                                           |                  | $\Delta\sigma_b$         | $\Delta\sigma_{0.2}$ | $\Delta\delta_5$ | $\Delta\psi$ |
|                                  |                                           |                  | %                        |                      |                  |              |
| Исходные образцы из стали 1.1200 | В среде ( $H_2 + O_2$ ) при +20 °C/70 МПа | 0                | -0,6**                   | 13,2                 | 48,5             | 70,2         |
|                                  |                                           | 50               | -0,6                     | 14,7                 | 51,5             | 65,6         |
|                                  |                                           | 125              | 0                        | 12,4                 | 61,8             | 69,5         |
|                                  |                                           | 250              | -0,6                     | 14,7                 | 60,3             | 75,3         |
|                                  |                                           | 500              | -2,0                     | 8,5                  | -10,3            | -2,5         |
| Исходные образцы из стали 1.4301 | В среде ( $H_2 + O_2$ ) при -50 °C/40 МПа | 0                | 51,0                     | 0                    | 82,8             | 81,9         |
|                                  |                                           | 50               | 47,1                     | 0                    | 76,3             | 80,5         |
|                                  |                                           | 125              | 48,1                     | 0                    | 76,6             | 79,8         |
|                                  |                                           | 250              | 50,0                     | -2,6                 | 82,4             | 84,5         |
|                                  |                                           | 500              | 50,0                     | -2,6                 | 39,7             | 80,6         |

\* Приведены средние значения снижения характеристик по трем испытаниям.

\*\* Знак «-» означает увеличение характеристики в водороде.

В наибольшей степени воздействие водорода на сталь 1.1200 повлияло на характеристики ее пластичности ( $\Delta\delta_5 \approx 49\%$  и  $\Delta\psi \approx 70\%$ ). Добавки в водород кислорода до концентрации 250 ppmv практически не изменили стойкости стали 1.1200 к водородному охрупчиванию. В интервале концентраций примеси кислорода 50–250 ppmv снижение  $\delta_5$  составило  $\approx 52$ –62 %, а снижение  $\psi$  – от 66 до 75 %.

Однако при содержании в водороде 500 ppmv кислорода характеристики пластичности стали 1.1200 становятся нечувствительными к воздействию водорода. То есть добавка в водород 500 ppmv кислорода делает сталь 1.1200 стойкой к водородному охрупчиванию внешним водородом.

В отличие от стали 1.1200 влияние водорода на прочностные характеристики стали 1.4301 оказалось прямо противоположным. Воздействие внешнего водорода на сталь 1.4301 не повлияло на ее условный предел текучести и привело к снижению временного сопротивления почти вдвое ( $\Delta\sigma_b = 51\%$ ). Добавка в водород контролируемой примеси кислорода практически не изменило вызванное водородом снижение  $\sigma_b$  ( $\Delta\sigma_b \approx 47$ –50 %) во всем интервале концентраций кислорода 50–500 ppmv.

Кроме того, воздействие водорода на сталь 1.4301 привело к ее сильному охрупчиванию ( $\Delta\delta_5 \approx 83\%$  и  $\Delta\psi \approx 82\%$ ). Добавка в водород кислорода не оказала существенного влияния на вызванное воздействием водорода снижение относительного сужения ( $\Delta\psi \approx 80$ –85 %) во всем интервале концентраций кислорода, а на снижение относительного удлинения ( $\Delta\delta_5 \approx 76$ –82 %) при концентрациях кислорода 50–250 ppmv.

Лишь при концентрации кислорода 500 ppmv наблюдается явное снижение чувствительности характеристики  $\delta_5$  стали 1.4301 к водороду ( $\Delta\delta_5 \approx 40\%$ ).

### Заключение

Проведены исследования влияния примеси от 50 до 500 ppmv кислорода в водороде на стойкость к охрупчиванию внешним и растворенным водородом стали 1.1200 и стали 1.4301. В ходе исследований установлено следующее.

1. При комнатной температуре воздействие как внешнего (при давлении 70 МПа), так и растворенного водорода практически не влияет на величину характеристики  $\sigma_b$  стали 1.1200, но ведет к ее сильному охрупчиванию –  $\delta_5$  снижается на 47–49 %, а  $\psi$  на 65–70 %. Добавки в водород кислорода до концентрации 250 ppmv практически не повлияли на степень водородного охрупчивания стали 1.1200 внешним водородом. Однако при содержании в водороде 500 ppmv кислорода эта сталь становится нечувствительной к воздействию внешнего водорода. Также сталь 1.1200 становится стойкой к водородному охрупчиванию растворенным водородом при содержании в наводороживающей среде от 50 до 500 ppmv кислорода.

2. При температуре минус 50 °С воздействие как внешнего, так и растворенного водорода практически не влияет на величину  $\sigma_{0.2}$  стали 1.4301, однако ведет к существенному снижению остальных характеристик –  $\sigma_b$ ,  $\delta_5$  и  $\psi$ . Добавки в водород кислорода, вплоть до 500 ppmv, не оказали существенного

влияния на степень водородного охрупчивания этой стали как внешним, так и растворенным водородом.

### **Список литературы**

1. Шевнин Е. В., Бойцов И. Е., Фильчагин С. В., Туманова Н. Ю. Установка для испытаний образцов на растяжение в газообразном водороде при давлении до 70 МПа в интервале температур от минус 150 °С до плюс 300 °С // Сб. докл. Четвертой Межд. школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-08». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 280–286.

## ГЕЛИЕВАЯ ХРУПКОСТЬ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*И. Л. Малков*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.

Проблема гелиевой хрупкости конструкционных материалов (КМ) возникла в 1960-х годах в связи с развитием атомной энергетики. Образование и накопление гелия в КМ может происходить в результате воздействия на материалы потоков нейтронов или протонов, радиоактивного распада растворенного в КМ трития, имплантации  $\alpha$  частиц. Накопление гелия выше критической концентрации приводит к деградации механических свойств КМ. Негативное влияние гелия, как правило, проявляется в резком снижении пластических свойств КМ при высоких температурах ( $>400$  °C).

В статье описывается применяемая в РФЯЦ-ВНИИЭФ методика исследования гелиевой хрупкости КМ. На основании анализа литературных данных и результатов исследования гелиевой хрупкости, полученных при выполнении Проектов МНТЦ № 2276 и 3672, рассмотрены такие аспекты гелиевой хрупкости КМ, как структурные изменения, влияние гелия на механические свойства и морфологию изломов.

Под термином «гелиевая хрупкость» обычно понимается деградация свойств конструкционных материалов, обусловленная повышенным содержанием в них гелия. Гелий, как и все инертные газы, практически нерастворим в КМ, поэтому возможность его влияния на свойства КМ до середины пятидесятых годов прошлого века считалась абсурдной. Ситуация изменилась в связи с развитием атомной энергетики. Взаимодействие потоков нейтронов и атомов КМ приводило не только к каскаду смещений в кристаллической решетке, но и образованию новых элементов, одним из которых является гелий. В табл. 1 [1] приведены оценочные величины радиационного повреждения (сна) и концентрации гелия в разных КМ реактора синтеза и реактора на быстрых нейтронах после 10 лет эксплуатации.

Данные табл. 1 показывают, что при эксплуатации реакторов в КМ наряду с радиационными повреждениями накапливаются значительные количества гелия. Концентрация гелия зависит от химического состава КМ (от 600 аргпм в Nb до 6300 аргпм в Al) и типа реактора: из-за более жесткого спектра энергий нейтронов в КМ реактора синтеза концентрация гелия во много раз больше, чем в КМ реактора на быстрых нейтронах.

Таблица 1

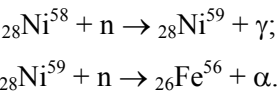
Оценочные величины радиационного повреждения (сна) и концентрации гелия в КМ реактора синтеза и реактора на быстрых нейтронах после 10 лет эксплуатации

| КМ                             | Реактор синтеза               |                          | Реактор на быстрых нейтронах |
|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------------|
|                                | Радиационные повреждения, сна | Концентрация гелия, appm | Концентрация гелия, appm     |
| Al                             | 280                           | 6300                     | –                            |
| Аустенитная сталь (SS 316)     | 220                           | 3000                     | 100                          |
| Сплав на основе никеля (PE 16) | 240                           | 4800                     | 200                          |
| Ферритная сталь (HT 9)         | 220                           | 2200                     | –                            |
| Nb                             | 140                           | 600                      | 20                           |
| Ванадиевый сплав (V-15Cr-5Ti)  | 220                           | 1000                     | –                            |
| Титановый сплав (Ti-6Al-4V)    | 320                           | 2900                     | –                            |

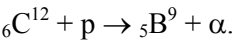
Наработка гелия в КМ может происходить вследствие следующих процессов:

- облучение КМ нейтронами;
- облучение КМ ионами протия или дейтерия;
- имплантация α-частиц в КМ;
- радиоактивный распад трития, растворенного в КМ («тритиевый трюк»)

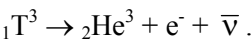
Так образование гелия в КМ, содержащих Ni, при облучении их тепловыми нейтронами происходит в 2 этапа:



При облучении КМ ионами протия или дейтерия с энергией порядка 10 МэВ одной из возможных реакций образования гелия в сталях является следующая реакция:



Высокие концентрации гелия в КМ можно также получить путем имплантации ядер гелия при облучении КМ α-частицами или с помощью «тритиевого трюка», в котором наработка гелия в КМ происходит в результате радиоактивного распада растворенного в материале трития:



В табл. 2 [2] и на рис. 1 [1] приведены характерные скорости накопления гелия в КМ и отношения концентрации гелия к числу смещений на атом (сна) в ядерной технике.

Таблица 2

Характерные скорости накопления гелия

| Процесс образования гелия               | Источник образования гелия               | Скорость накопления гелия     |
|-----------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------|
| Облучение нейтронами<br>( $n, \alpha$ ) | Реактор на быстрых нейтронах             | 5–15 ppm/год                  |
|                                         | Реактор синтеза                          | 50–300 ppm/год                |
| Облучение протонами<br>( $p, \alpha$ )  | Нейтронный источник                      | до 10 ppm/год                 |
| $\alpha$                                | Имплантация                              | до нескольких процентов в час |
| «Тритиевый трюк»<br>( $_1T^3, _2He^3$ ) | Радиоактивный распад трития при хранении | до 10 ppm/год                 |

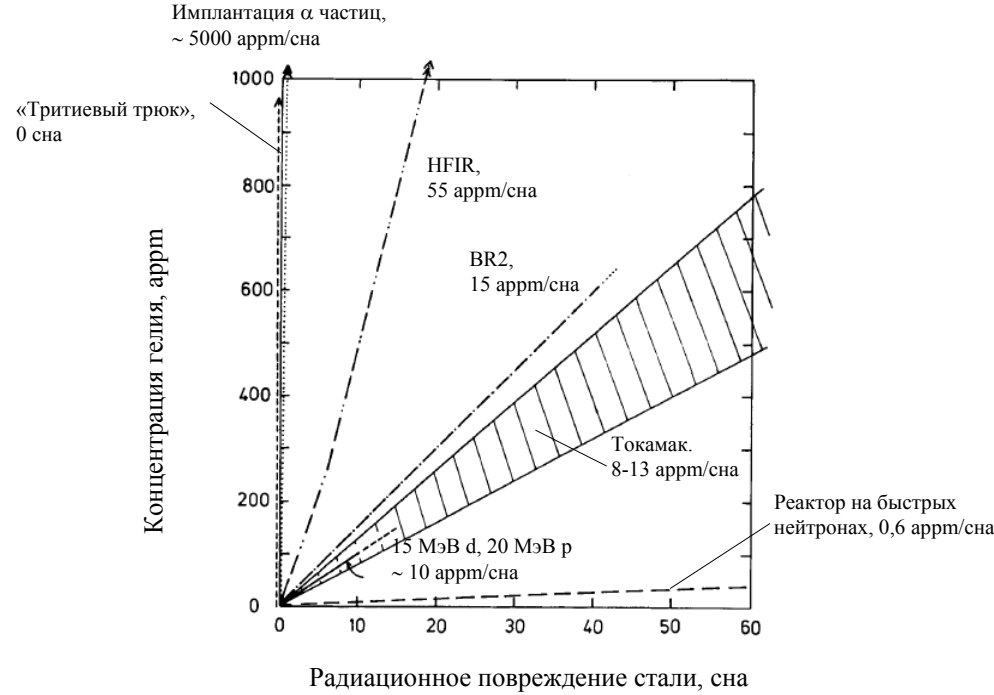


Рис. 1. Зависимость концентрации гелия от радиационного повреждения для различных типов реакторов и ускорителей и методов введения гелия (HFIR и BR2 – исследовательские реакторы в Национальной Лаборатории Оак-Ридж, США и Ядерном Центре, Бельгия, соответственно)

Первые систематические исследования гелиевой хрупкости КМ были проведены в шестидесятых годах прошлого века. Barnes [3] установил, что наблюдаемое высокотемпературное охрупчивание облученных сталей обусловлено наличием по границам зерен пузырьков гелия. На рис. 2 приведены гелиевые пузырьки на границе зерен стали 12X18Н10Т после отжига в течение 1 часа при 1370 К [4].

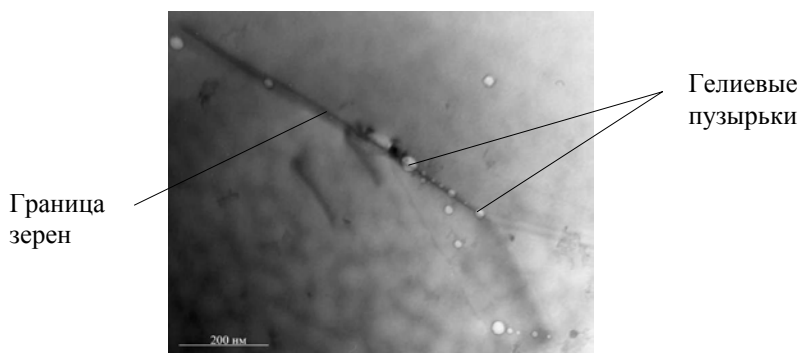


Рис. 2. Гелиевые пузырьки на границе зерен стали 12X18H10T

Плоские образцы из стали 12X18H10T толщиной 0,2 мм насыщались тритием при давлении 50 МПа и при температуре 770 К в течение 16 часов. После охлаждения образцы хранились при комнатной температуре в течение 9000 часов. Экспериментально определенная на модернизированном газоанализаторе ОН 900 фирмы «ELTRA» [5] концентрация гелия составила 75 appm.

Типичный характер влияния гелия на механические свойства приведен на рис. 3 [6] и 4 [7]. Результаты на рис. 3 показывают существенное влияние гелия на механические свойства стали AISI 316 SS; практически на порядок снижаются характеристики ползучести (время разрушения и деформация разрушения). На рис. 4 приведены результаты испытаний облученных образцов при практически одинаковых радиационных повреждениях, но отличающихся концентрацией гелия. Сталь, содержащая низкую концентрацию гелия, во всем испытанном диапазоне температур имеет более высокий предел текучести по сравнению со сталью, не содержащую гелий. В то же время предел текучести стали с высокой концентрацией гелия становится меньше предела текучести исходной стали при температуре  $\sim 600$  °C, а при  $T > 650$  °C образцы из этой стали разрушаются хрупко, практически без пластической деформации. Пластичность стали с низкой концентрацией гелия находится на достаточно высоком уровне ( $\delta = 10\text{--}20\%$ ) при температурах до 700 °C, до недопустимо низкого уровня она падает при  $T = 750$  °C. Таким образом, повышение концентрации гелия в стали AISI 316 SS приводит к снижению верхней границы температур применения КМ как минимум на 100–200 градусов и ограничивает ее использование в конструкциях ядерных установок, в которых возможна наработка больших концентраций гелия.

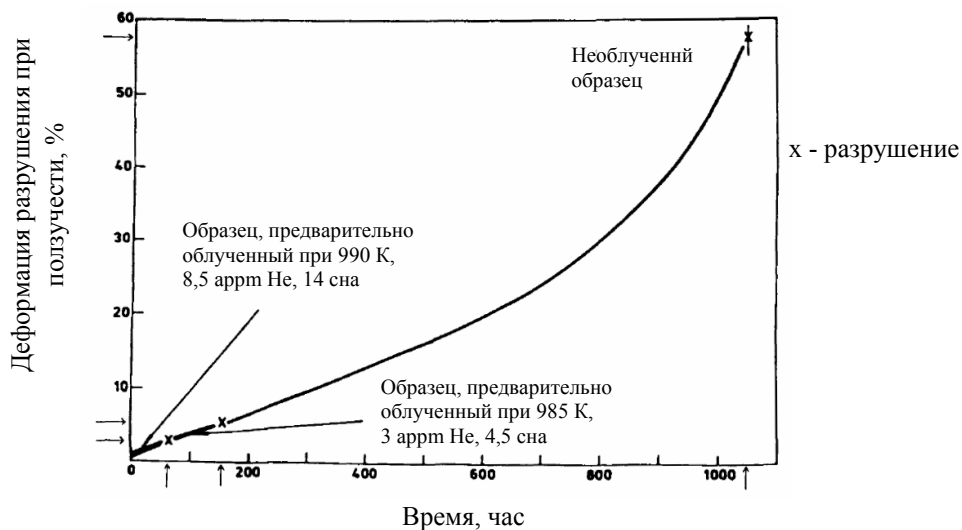


Рис. 3. Сравнение кривых ползучести необлученных и предварительно облученных в реакторе образцов из стали AISI 316 SS. Условия испытаний:  $T = 1033 \text{ K}$ ,  $\sigma = 69 \text{ МПа}$

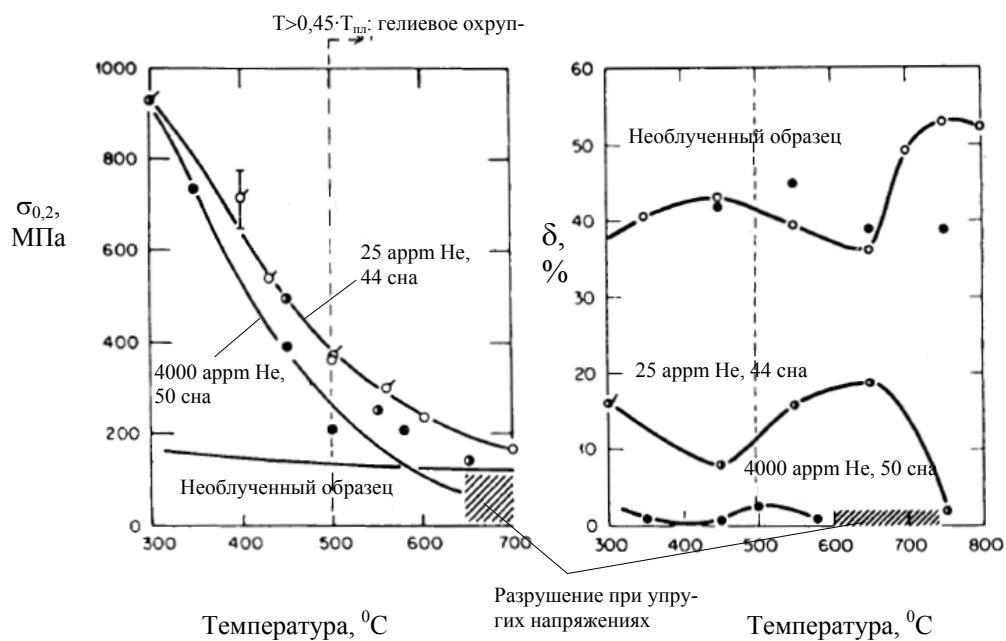


Рис. 4. Температурная зависимость механических свойств отожженной стали AISI 316 в трех состояниях: необлученная; предварительно облученная в реакторе на быстрых нейтронах (25 атм He, 44 сна); предварительно облученная на HFIR (4000 атм He, 50 сна)

При проведении исследований влияния гелия на свойства КМ особый интерес представляют способы создания высоких концентраций гелия без дополнительных искажений кристаллической решетки. Результаты, приведен-

ные на рис. 1, показывают, что существует только два способа накопления больших концентраций гелия в КМ, которые не сопровождаются радиационными повреждениями: имплантация  $\alpha$  частиц с энергиями ниже пороговой, вызывающей радиационные повреждения, и «тритиевый трюк». Преимущества и недостатки каждого из этих способов накопления гелия в КМ приведены в табл. 3 [8].

Таблица 3

## Сравнение двух способов накопления гелия в КМ

| Способ накопления гелия     | Преимущества                                                                     | Ограничения                                                                            |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| «Тритиевый трюк»            | Образцы с содержанием гелия по всему объему                                      | Требуется специальное оборудование                                                     |
|                             | Минимальное влияние поверхности                                                  | Тритий должен растворяться в КМ                                                        |
|                             | Возможность получения образцов с небольшими концентрациями (несколько атм) гелия | Влияние на распределение гелия ловушек и сегрегаций<br>Низкая скорость наработки гелия |
| Имплантация $\alpha$ частиц | Высокая скорость наработки гелия                                                 | Накопление гелия только в приповерхностных слоях                                       |
|                             | Можно достичь высокую локальную концентрацию трития                              | Большое влияние состояния поверхности                                                  |
|                             | Нет посторонних загрязнений                                                      | Трудности работы с легкими металлами                                                   |

В настоящей статье основное внимание будет уделено гелиевой хрупкости КМ при накоплении гелия методом «тритиевого трюка». Такой выбор обусловлен рядом причин.

Во-первых, этот способ позволяет проводить исследования «чистой» гелиевой хрупкости КМ без влияния дополнительных факторов.

Во-вторых, ограничения метода «тритиевого трюка», приведенные в табл. 3, не являются лимитирующими при проведении исследований в РФЯЦ-ВНИИЭФ, поскольку разработано и изготовлено специальное оборудование для работы с газообразным тритием [9–11], растворимость трития в исследуемых КМ достаточно высока [12, 13], разработана методика ускоренного накопления гелия в КМ [14–17].

Комплекс оборудования для проведения исследований гелиевой хрупкости КМ, используемый в РФЯЦ-ВНИИЭФ, состоит из четырех блоков:

- установки для тритирования КМ, хранения образцов и их детритизации [14, 18, 19];
- установки для проведения исследований влияния гелия на механические свойства КМ [20, 21];
- приборы для измерения содержания гелия и трития в КМ [5];
- электронные микроскопы для исследования структуры КМ, содержащих гелий [4, 22].

Приведем краткую характеристику комплекса оборудования для проведения исследований гелиевой хрупкости КМ.

Для насыщения исследуемых КМ газообразным тритием используется комплекс для подготовки газовой смеси (КПГС). Подробно конструкция КПГС описана в работе [14]. КПГС позволяет проводить тритирование образ-

цов при давлении трития до 50 МПа и температурах до 900 К, непрерывное время тритирования до 1500 часов, объем емкости для образцов до 150 см<sup>3</sup>. На рис. 5 приведена типичная диаграмма тритирования.

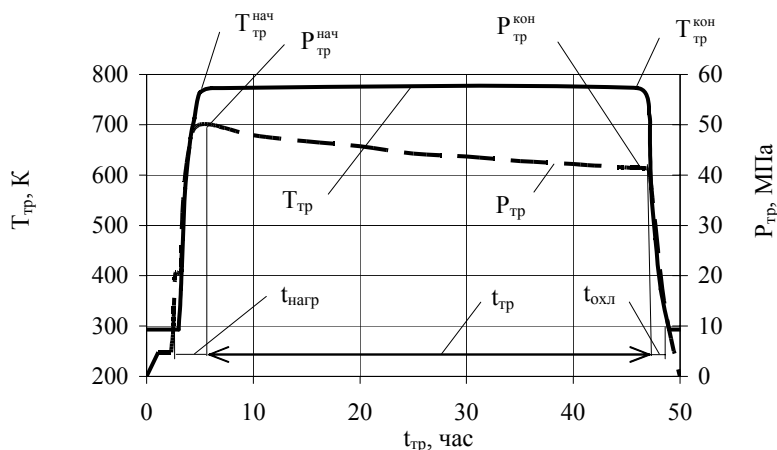


Рис. 5. Типичная диаграмма тритирования:  $t_{\text{нагр}}$  – время нагрева до  $P_{\text{тр}}^{\text{нач}}$ ;  $T_{\text{тр}}^{\text{нач}}$  и  $P_{\text{тр}}^{\text{нач}}$  – начальные температура и давление тритирования;  $T_{\text{тр}}^{\text{кон}}$  и  $P_{\text{тр}}^{\text{кон}}$  – температура и давление в конце тритирования;  $t_{\text{тр}}$  – продолжительность тритирования;  $t_{\text{охл}}$  – время охлаждения до  $\sim 370$  К

Хранение образцов КМ, насыщенных тритием, проводится для наработки требуемого количества гелия.

Детритизация образцов проводится для снижения содержания трития в образцах до радиационно-безопасного уровня и для устранения (или максимального снижения) охрупчивающего влияния собственно трития, как изотопа водорода, на физико-механические свойства КМ. Для детритизации образцов применяются два метода:

- метод высоковакуумной термодесорбции, то есть, длительная выдержка образцов при повышенных температурах и предельно низком остаточном давлении над ними [18];

- метод изотопного замещения, то есть замещение трития, растворенного в материале образцов, водородом при выдержках образцов в нагретом состоянии под избыточным давлением водорода в течение определенного времени с последующим вакуумированием образцов [19].

Исследования влияния гелия на механические свойства КМ проводятся путем испытания на растяжение стандартных цилиндрических образцов. Подробно описание установок для определения механических свойств КМ с гелием приведено в работах [20, 21]. Установки определения механических свойств КМ имеют следующие основные характеристики:

- максимальная нагрузка 100 кН;
- скорость перемещения траверсы 0,01–500 мм/мин.;
- давление водорода до 150 МПа;
- температура испытаний 200–1100 К.

При испытаниях образцов на растяжение определяют:  $\sigma_b$  – временное сопротивление;  $\sigma_{0,2}$  – условный предел текучести;  $\delta$  – относительное удлинение после разрыва;  $\psi$  – относительное сужение после разрыва.

Экспериментальное измерение содержания  $^3\text{He}$  и остаточного трития в исследуемых материалах проводится с помощью модернизированного газоанализатора ОН 900 фирмы «ELTRA» [5].

Структура КМ с гелием изучается методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а поверхности изломов цилиндрических образцов после испытаний на растяжение – методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) [4, 22].

Как уже отмечалось выше одним из ограничений применения метода «тритиевого трюка» для исследования гелиевой хрупкости КМ является низкая скорость наработки гелия. Временная зависимость концентрации гелия в КМ описывается выражением [23]:

$$S_{\text{He}} = S_{T_2} [1 - \exp(-\lambda t)] = S_0 e^{-\frac{H_s}{RT}} \sqrt{P} [1 - \exp(-\lambda t)],$$

где  $S_{T_2}$  – концентрация трития в КМ;  $\lambda$  – постоянная распада трития;  $t$  – время хранения,  $S_0$  – константа растворимости трития в КМ;  $H_s$  – теплота растворения трития в КМ;  $T$  – абсолютная температура при насыщении КМ тритием;  $P$  – давление трития;  $R$  – газовая постоянная. При комнатной температуре и давлении трития 0,1 МПа скорость наработки гелия в стали 12X18H10T составляет несколько аррм в год и для создания концентраций гелия в КМ ~100 аррм требуется несколько десятков лет. Ускорить процесс накопления гелия можно путем повышения температуры и давления тритирования. Так при  $T = 800$  К и  $P = 50$  МПа скорость наработки гелия увеличивается на два порядка. Такой подход для создания высоких концентраций гелия в КМ был применен в работах [12, 13]. В РФЯЦ-ВНИИЭФ для уменьшения временных и материальных затрат при получении образцов с высоким содержанием гелия была разработана расчетно-экспериментальная методика, подробное описание которой приведено в работах [14–16, 19]. Методика предусматривает выполнение следующих этапов: насыщение образцов тритием (тритирование) до заданных концентраций, охлаждение тритированных образцов и их последующая выдержка, при которой вследствие радиоактивного распада трития в них будет накапливаться гелий.

В общем виде концентрация гелия в КМ является функцией следующих параметров процесса его наработки:

$$S_{\text{He}} = f(T_{\text{тр}}, t_{\text{тр}}, P_{\text{тр}}, V_{\text{охл}}, T_{\text{выд}}, t_{\text{выд}}),$$

где  $T_{\text{тр}}$  – температура тритирования образцов,  $t_{\text{тр}}$  – время тритирования,  $P_{\text{тр}}$  – давление трития при тритировании,  $V_{\text{охл}}$  – скорость охлаждения образцов,  $T_{\text{выд}}$  – температура выдержки,  $t_{\text{выд}}$  – время выдержки. Первые три параметра ( $T_{\text{тр}}$ ,  $t_{\text{тр}}$ ,  $P_{\text{тр}}$ ) определяют концентрацию трития в КМ при тритировании ( $S_{T_2}$ ), от скорости охлаждения  $V_{\text{охл}}$  образцов зависит количество оставшегося в КМ трития после охлаждения ( $S_{T_2}^{\text{ост}}$ ), а от температуры и времени выдержки  $T_{\text{выд}}$ ,  $t_{\text{выд}}$  – изменение концентрации трития и  $^3\text{He}$  в процессе выдержки. С помощью при-

веденной выше методики можно выбрать оптимальные параметры процесса наработки гелия в КМ. В качестве примера приведем параметры наработки гелия в стандартных цилиндрических образцах из стали 12X18H10T:

- температура тритирования  $T_{\text{тр}} - 773 \text{ K}$ ;
- давление тритирования  $P_{\text{тр}} - 50 \text{ МПа}$ ;
- время тритирования  $t_{\text{тр}} - 40 \text{ часов}$ ;
- скорость охлаждения  $V_{\text{охл}} - 0,1 \text{ K/c}$ ;
- температура выдержки  $T_{\text{выд}} - \text{комнатная температура}$ ;
- время выдержки  $t_{\text{выд}}$ , час (концентрация  $^3\text{He}$ , аррм) – 3500 (75), 7000 (130), 12500 (240), 27000 (500).

Скорость наработки гелия в стали 12X18H10T для данных параметров составила  $\sim 160 \text{ аррм He/год}$ .

Характер изменения механических свойств стали 12X18H10T в зависимости от концентрации гелия при температуре 870 K приведен на рис. 6 [23].

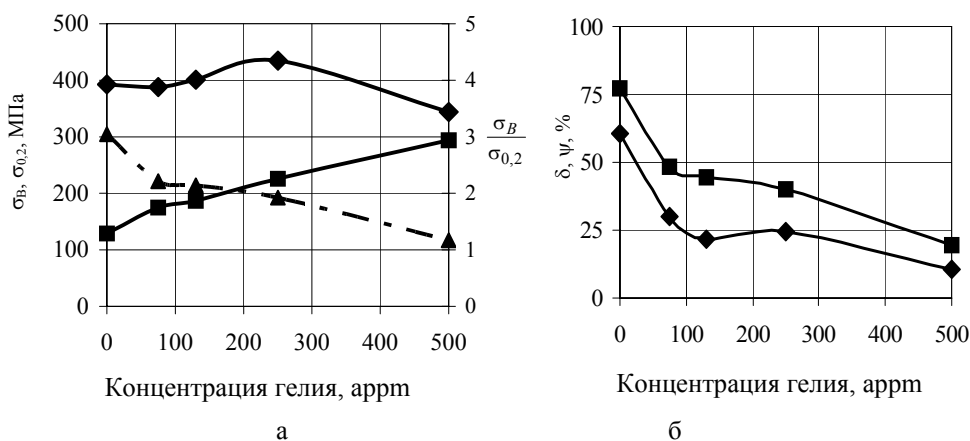


Рис. 6. Зависимость механических свойств стали 12X18H10T от концентрации гелия при температуре 870 K: а –  $\diamond - \sigma_B$ ,  $\blacksquare - \sigma_{0,2}$ ,  $\blacktriangle - \frac{\sigma_B}{\sigma_{0,2}}$ ; б –  $\diamond - \delta$ ,  $\blacksquare - \psi$

Результаты показывают, что предел прочности стали 12X18H10T при концентрации гелия до 250 аррм He практически не зависит от концентрации гелия и только при 500 аррм He наблюдается его снижение. Предел текучести практически линейно увеличивается с ростом концентрации гелия. Увеличение предела текучести сталей этого класса при насыщении КМ гелием отмечалось и ранее [24]. Такой характер зависимости  $\sigma_{0,2}$  от концентрации  $^3\text{He}$  не можно объяснить с позиции теории упрочнения материалов дисперсионными частицами [25]. Согласно этой теории предел текучести определяется напряжением, необходимым для свободного движения дислокаций в кристаллической решетке, содержащей равномерно распределенные дисперсионные частицы [26]. Дисперсионные частицы тормозят движение дислокаций и, значит, величина предела текучести зависит от количества и размеров частиц. Если дислокации под действием приложенного напряжения выгибаются между час-

тицами и пробегают дальше, оставляя дислокационные петли (механизм Орована), то предел текучести будет изменяться обратно пропорционально расстоянию между дисперсионными частицами ( $\lambda$ )  $\sigma_T = \sigma_0 + a/\lambda$ , где  $a$  – постоянная,  $\sigma_0$  – предел текучести материала при отсутствии частиц [27]. Изучение структуры стали 12X18H10T, содержащей гелий, с помощью ПЭМ показало наличие большого количества гелиевых кластеров (плейтлетов), рис. 7 [4].

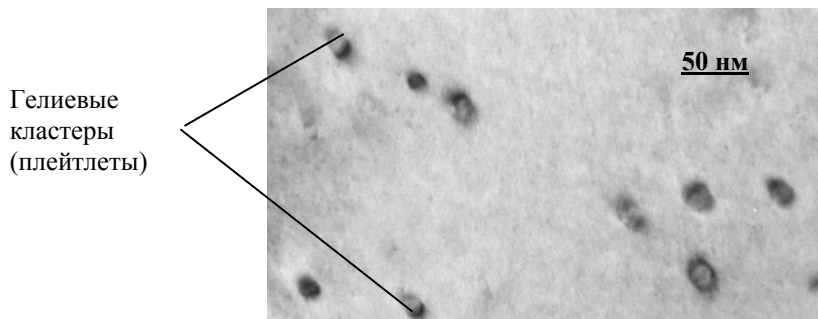


Рис. 7. Структура стали 12X18H10T, содержащей 75 атрм гелия

Так в стали 12X18H10T, содержащей 75 атрм гелия, плотность гелиевых кластеров составляет  $\rho \approx 6 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$  со средним диаметром  $d \approx 20 \text{ нм}$ . Гелиевые кластеры вполне могут являться дисперсными частицами, тормозящими движение дислокаций. Объемную долю гелиевых кластеров можно определить по формуле:  $f = \frac{\pi d^3 \rho}{6}$ , а среднее расстояние между частицами из вы-

ражения, приведенного в работе [27]:  $\frac{\lambda + d}{d} = \frac{0,82}{f^{1/3}}$ . Например при концентрации  $^3\text{He} \sim 75 \text{ атрм}$  среднее расстояние между частицами равно  $\lambda \approx 100 \text{ нм}$ . На рис. 8 представлена зависимость  $\sigma_{0,2}$  стали 12X18H10T от обратной величины среднего расстояния между гелиевыми кластерами  $1/\lambda$ .

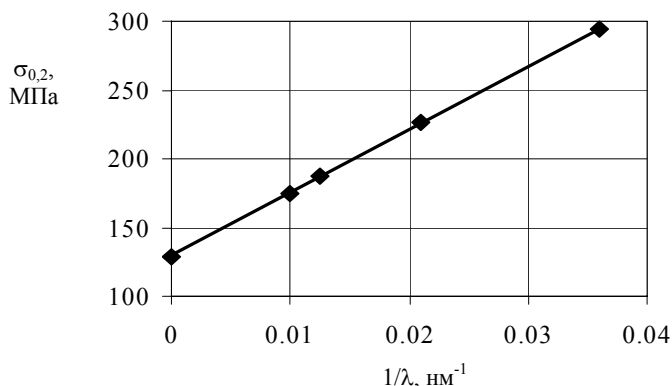
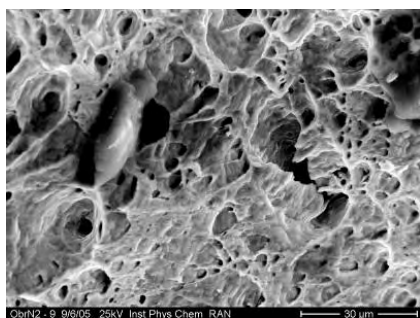


Рис. 8. Зависимость предела текучести  $\sigma_{0,2}$  от обратной величины среднего расстояния между гелиевыми кластерами  $1/\lambda$

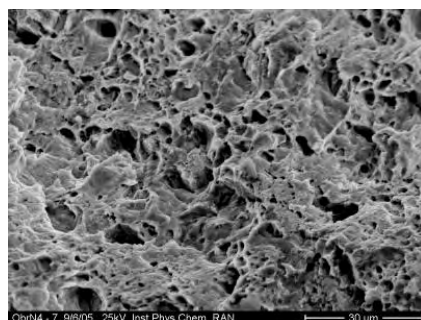
Линейная зависимость между  $\sigma_{0,2}$  и  $1/\lambda$  указывает на применимость теории упрочнения КМ дисперсными частицами для объяснения увеличения предела текучести стали 12X18H10T, содержащей гелий.

Об охрупчивании стали 12X18H10T с увеличением содержания гелия свидетельствует уменьшение отношения предела прочности к пределу текучести: оно изменяется с  $\sim 3$  до  $\sim 1,2$  (рис. 6,а) и резкое уменьшение характеристик пластичности (рис. 6,б) – снижение пластичности составило  $\sim 80\%$ .

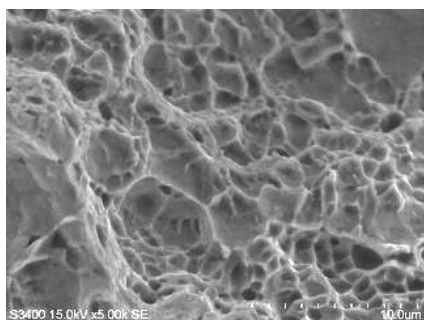
Морфология изломов образцов при испытании на растяжение также указывает на охрупчивающее влияние гелия (рис. 9) [22].



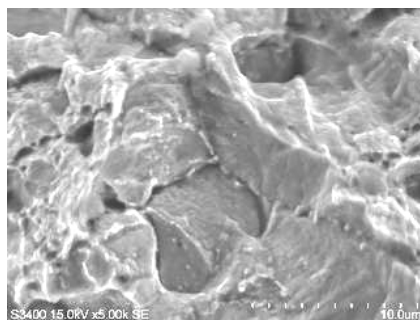
а) исходный образец



б) 75 appm гелия



в) 250 appm гелия



г) 500 appm гелия

Рис. 9. Поверхности изломов образцов из стали 12X18H10T после испытаний на растяжение при 873 К

Поверхность излома исходных образцов из стали 12X18H10T без гелия при испытании на растяжение характеризуется чашечной структурой, что указывает на транскристаллитный вязкий характер разрушения (рис. 9,а). Топография поверхности излома образцов с 75 appm гелия также говорит о транскристаллитном характере разрушения, однако излом носит смешанный характер – на поверхности присутствуют участки как чашечного излома, характерного для вязкого разрушения, так и участки хрупкого квазискола (рис. 9,б). При концентрации гелия 250 appm излом также имеет смешанный характер: чашечная структура + хрупкий квазискол, но доля хрупкой составляющей увеличивается (рис. 9,в). Разрушение образцов при концентрации гелия 500 appm носит хрупкий транс- и межкристаллитный характер (рис. 9,г).

## Заключение

Проблема гелиевой хрупкости КМ имеет важное значение в связи развитием атомной энергетики, особенно, термоядерной энергетики. В разрабатываемых реакторах синтеза, например, термоядерный реактор DEMO, по сравнению с реактором ITER возрастает воздействие потоков высокоэнергетических нейтронов, что увеличивает концентрацию гелия в КМ, а более высокие рабочие температуры дополнительно повышают риск гелиевого охрупчивания КМ.

При использовании КМ в условиях, когда в них возможно накопление гелия, следует учитывать следующие закономерности гелиевого охрупчивания

- С увеличением концентрации гелия гелиевое охрупчивание КМ усиливается, первые признаки появляются уже при небольших концентрациях гелия и отчетливо проявляются при концентрациях гелия  $\sim 10$  appm.

- Пластичность КМ уменьшается с повышением температуры и уменьшением скорости деформирования. Наибольшее охрупчивание наблюдается при  $T_{\text{исп}} > 0,4 \dots 0,5 \cdot T_{\text{пл}}$  и при испытаниях на ползучесть.

- Предел текучести линейно зависит от концентрации гелия.

- Гелиевые пузырьки локализуются по границам зерен, а в теле зерен – на дислокациях и неметаллических включениях.

- Напряжения увеличивают плотность и средний размер пузырьков, расположенных на границах зерен, перпендикулярных направлению напряжений.

- Разрушение КМ с гелием имеет хрупкий, межкристаллитный характер.

## Список литературы

1. Schroeder H. High temperature embrittlement of metals by helium // Radiation Effects. 1983. Vol. 78. P. 297–314.

2. Ullmaier H. Introductory remarks Helium in metals // Ibid. P. 1–10.

3. Barnes R. S. Embrittlement of stainless steel and nickel-based alloys at high temperature induced by neutron radiation // Nature. 1965. 206(4991). P. 1307.

4. Канащенко С. Л., Городецкий А. Е., Захаров А. П. и др. Исследование структуры нержавеющей стали 12X18H10T // ВАНТ. Сер. Ядерный синтез. 2008. Вып. 2. С. 66–72.

5. Юхимчук А. А., Златоустовский С. В., Бабушкин П. Л., Polemitis Y. Установка для определения содержания газообразных компонентов в исследуемом образце: Пат. РФ на полезную модель 49273 // Бюллетень изобретений и полезных моделей № 31 от 10.11.2005.

6. Lovell A. J. // Nuclear Technology. 1972. Vol. 16. P. 323–331.

7. Bloom E. E. // Journal of Nuclear Materials. 1979. Vol. 85–86. P. 796–808.

8. Thomas G. J. // Experimental studies of helium in metals // Radiation Effects. 1983. Vol. 78. P. 37–51.

9. Юхимчук А. А., Апасов В. А., Виноградов Ю. И. и др. Комплекс газового обеспечения экспериментов по мюонному катализу ядерных реакций синтеза // Приборы и техника эксперимента. 1999, № 6. С. 17–23.

10. Юхимчук А. А., Лобанов В. Н. Система тритиевого обеспечения // Hyperfine Interaction. 1996. Vol. 101/102. P. 661–668.

11. Юхимчук А. А., Перевозчиков В. В., Тихонов В. И. и др. Сосуд для хранения изотопов водорода: Пат. РФ на изобретение № 2136064, МПК<sup>6</sup> G21 F9/02 // Бюллетень изобретений и полезных моделей № 24 от 27.08.99.
12. Robinson S. L., Moody N. R. // J. Nucl. Mater. 1986. 140. P. 245–251.
13. Caskey G. R. // Fusion Technology. 1985. Vol. 8, N 2. P. 2293–2298.
14. Малков И. Л., Златоустовский С. В., Клевцов В. Г. и др. Метод создания повышенной концентрации трития в конструкционных материалах // Сб. докл. Межд. семинара «Потенциал российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2000. С. 39–42.
15. Малков И. Л., Клевцов В. Г., Юхимчук А. А. Применение метода «трیتیевого трюка» для ускоренного накопления гелия-3 в конструкционных материалах // Материаловедение. 2002, № 5. С. 34–37.
16. Malkov I. L., Yukhimchuk A. A., Zlatoustovskiy S. V. Calculated and Experimental Study of Metal Saturation with Helium-3. Fusion Science and Technology. Vol. 48. July/August 2005. P. 613–616.
17. Бойцов И. Е., Баурин А. Ю., Гришечкин С. К. и др. Механические свойства и водородостойкость стали 12X18H10T, содержащей до 500 appm <sup>3</sup>He // Сб. аннотаций докладов научной сессии НИЯУ МИФИ-2010. Т. 2. М.: Типография НИЯУ МИФИ, 2010. С. 96.
18. Grishechkin S. K., Lebedev B. S., Yukhimchuk A. A. 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.
19. Малков И. Л., Гришечкин С. К., Златоустовский С. В. и др. Получение образцов, содержащих <sup>3</sup>He, для исследования физико-механических свойств конструкционных материалов // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2008. Вып. 2. С. 72–79.
20. Basunov A. V., Boitsov I. E., Grishechkin S. K. et al. Physical and mechanical properties of structural materials in gaseous media containing hydrogen isotopes. Journal of the Moscow Physical Society (JMPS). 1999. Vol. 9. P. 237–243.
21. 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 «IHISM'07». Саров, 2007. С. 302–308.
22. Бойцов И. Е., Гришечкин С. К., Glugla M. и др. Влияние радиогенного гелия на механические свойства и структуру стали 12X18H10T // Там же. С. 283–291.
23. Lasser R. Tritium and Helium -3 in Metals. Springer Verlag, 1989.
24. Caskey G. R. Tritium-Helium Effects in Metals // Fusion Technology. 1985. Vol. 8, N 2. P. 2293–2298.
25. Robinson S. L. Tritium and Helium Effects on Plastic Deformation in AISI 316 Stainless Steel // Materials Science and Engineering. 1987. Vol. 96. P. 7–16.
26. Физическое материаловедение. Вып. 3. Дефекты кристаллического строения, механические свойства металлов и сплавов / Под ред. Р. Кана. М.: Мир, 1968.
27. Материаловедение. Сталь. Т. 1. Кн. 1 / Под ред. М. Л. Берштейна. М.: Металлургия, 1995.

## ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА И РАДИОГЕННОГО $^3\text{He}$ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ХН35ВТЮ

*И. П. Максимкин, А. Ю. Баурин, И. Е. Бойцов, И. Л. Малков,  
Е. В. Шевнин, А. А. Юхимчук*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.

В работе представлены результаты исследования влияния водорода и радиогенного гелия на механические свойства сплава ХН35ВТЮ. Методом «третиевого трюка» было подготовлено три типа стандартных цилиндрических образцов с концентрацией  $^3\text{He}$  90, 230 и 560 appm. Механические свойства определялись по результатам испытаний на растяжение этих образцов в среде инертного газа и в среде водорода при температурах 20, 300 и 600 °С. Максимальное воздействие водорода и  $^3\text{He}$  на механические свойства сплава ХН35ВТЮ наблюдается при температуре 600 °С на образцах с наибольшим содержанием  $^3\text{He}$ , под воздействием данных факторов происходит практически полное охрупчивание сплава. Так же проведен сравнительный анализ результатов данной работы с ранее полученными результатами исследований влияния водорода и  $^3\text{He}$  на механические свойства сплава аналогичного класса.

### Введение

При длительном контакте конструкционных материалов (КМ) с тритий-содержащими средами происходят изменения их свойств и, в первую очередь, таких важных характеристик как механические свойства и кинетические параметры водородопроницаемости. Изменения свойств КМ обусловлены образованием дефектов в материалах в результате накопления  $^3\text{He}$ , вызванного радиоактивным распадом растворенного в КМ трития. Особенно сильную деградацию свойств КМ в определенных условиях эксплуатации можно ожидать при совместном воздействии  $^3\text{He}$  и изотопов водорода. Поэтому для корректного прогнозирования служебных свойств материалов (и, соответственно, для определения сроков безопасной эксплуатации конструкций и их остаточного ресурса), длительное время подвергающихся воздействию изотопов водорода, следует проводить исследования свойств КМ, насыщенных  $^3\text{He}$ , непосредственно в среде изотопов водорода.

В данной работе представлены результаты исследования влияния водорода и радиогенного гелия на механические свойства жаропрочного дисперсионно-твердеющего сплава аустенитного класса ХН35ВТЮ в интервале температур от комнатной до 600 °С. Так же проведен сравнительный анализ результатов данной работы с ранее полученными результатами исследований влияния водорода и  $^3\text{He}$  на механические свойства сплава аналогичного класса (ХН40МДТЮ) [1, 2].

## Методика испытаний

Исследования проводились на стандартных цилиндрических образцах (тип IV, № 9 ГОСТ 1497-84) с диаметром рабочей части 3 мм и расчетной длиной 15 мм в интервале температур от комнатной до 600 °С. Образцы изготавливались из аустенитного жаропрочного дисперсионно-твердеющего сплава ХН35ВТЮ. Химический состав сплава приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сплава ХН35ВТЮ (массовая доля элементов, %)

| C      | Mn  | Cr    | Ni    | W       | Ti      | Al      | B      | Si    | S      | P      | Fe   |
|--------|-----|-------|-------|---------|---------|---------|--------|-------|--------|--------|------|
| ≤ 0,08 | 1,0 | 14-16 | 33-37 | 2,8-3,5 | 2,4-3,2 | 0,7-1,4 | ≤ 0,02 | ≤ 0,7 | ≤ 0,02 | ≤ 0,02 | ост. |

Накопление  $^3\text{He}$  в образцах проводилось методом «тритиевого трюка» [3], были подготовлены образцы с концентрацией  $^3\text{He}$  90, 230 и 560 appm. Определение фактического содержания наработанного гелия в образцах проводилось с помощью модернизированного газоанализатора [4].

Описание установки для испытаний на растяжение образцов в газовых средах высокого давления – ее устройство, технические характеристики, методика и погрешности измерений – представлено в работе [5]. Определялись следующие характеристики:  $\sigma_v$  – временное сопротивление;  $\sigma_{0,2}$  – условный предел текучести;  $\delta_5$  – относительное удлинение после разрыва;  $\psi$  – относительное сужение после разрыва. Каждая характеристика получена по результатам испытаний двух образцов в аналогичных условиях.

Влияние  $^3\text{He}$  на механические свойства сплава определялось сравнением результатов испытаний на растяжение в среде инертного газа при давлении 80 МПа исходных образцов и образцов, содержащих  $^3\text{He}$ .

Влияние водорода и  $^3\text{He}$  на механические свойства сплава оценивалось по результатам испытаний на растяжение в среде водорода при давлении 80 МПа исходных образцов и образцов, насыщенных  $^3\text{He}$ . Перед испытаниями в среде водорода образцы предварительно наводороживались до равновесной концентрации водорода, соответствующей условиям испытаний. Величина давления водорода и температура наводороживания определялись расчетным путем [6].

## Результаты испытаний образцов из сплава ХН35ВТЮ

В табл. 2 приведены характеристики механических свойств исходных (без  $^3\text{He}$ ) образцов из сплава ХН35ВТЮ, полученные по результатам испытаний в среде инертного газа при давлении 80 МПа и температуре 20 и 600 °С. Поскольку все исходные образцы порвались за меткой, определить  $\delta_5$  стандартным образом не удалось. Однако оценить величину этой характеристики можно по истинным диаграммам деформирования образцов (ИДД), построенным по машинным диаграммам растяжения. Метод построения ИДД и оценка по ним  $\delta_5$  описаны в работе [7].

Таблица 2

## Характеристики механических свойств исходных образцов

| $T_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$ | $\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$ | $\sigma_{0,2}, \text{МПа}$ | $\delta_5, \%$ | $\psi, \%$ |
|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------|------------|
| 20                               | 1270                            | 810                        | 24,9*          | 44,1       |
| 600                              | 1010                            | 800                        | 25,1*          | 54,2       |

\* Образец порвался за меткой, определить характеристику стандартным образом не удалось, приведенное значение оценено методом построения ИДД.

Испытания на растяжение образцов из сплава ХН35ВТЮ с максимальным содержанием  $^3\text{He}$  ( $\approx 560 \text{ атм}$ ) проводились в среде водорода и гелия при температурах 20, 300 и 600  $^\circ\text{C}$ . Испытания в среде гелия показали, что с увеличением температуры испытаний  $\sigma_{0,2}$  практически не меняется, а вот остальные характеристики механических свойств сплава ХН35ВТЮ с данной концентрацией  $^3\text{He}$  снижаются. Водород усиливает охрупчивание сплава, вызванное  $^3\text{He}$ .

При температуре 600  $^\circ\text{C}$  временное сопротивление разрыву сплава ХН35ВТЮ с содержанием  $\approx 560 \text{ атм}$   $^3\text{He}$  уменьшается на 20 и на 35 % в среде гелия и водорода соответственно, по сравнению с аналогичными испытаниями при комнатной температуре. Изменения условного предела текучести незначительны, они не превышают 2 %, что находится в рамках погрешности измерений. Не удалось определить  $\sigma_{0,2}$  при испытаниях в среде водорода при температуре 600  $^\circ\text{C}$ , так как разрушение образца произошло на упругом участке.

Максимальное охрупчивание образцов с наибольшим содержанием  $^3\text{He}$  наблюдается при температуре 600  $^\circ\text{C}$ . Снижение относительного удлинения и относительного сужения после разрыва в среде инертного газа при температуре 600  $^\circ\text{C}$  составило 86 и 71 % соответственно (по сравнению с испытаниями при комнатной температуре). В среде водорода при температуре 600  $^\circ\text{C}$  разрушение образцов произошло на упругом участке,  $\delta_5$  и  $\psi$  близки к нулю, т. е. произошло практически стопроцентное охрупчивание сплава.

Образцов с концентрацией  $^3\text{He}$  90 и 230 атм было по шесть штук. Их испытания на растяжение проводились при комнатной температуре в среде инертного газа (для сравнения с исходными свойствами) и при температуре 600  $^\circ\text{C}$  в среде водорода и гелия (для сравнения максимального воздействия водорода и радиогенного  $^3\text{He}$  разных концентраций).

Зависимости механических свойств сплава ЭИ787-ВД от концентрации  $^3\text{He}$  приведены на рис. 1,а, б и 2,а, б.

Испытания при комнатной температуре в среде инертного газа показали, что с ростом концентрации  $^3\text{He}$  не наблюдается заметного изменения временного сопротивления разрыву, а вот при испытаниях в водороде происходит снижение  $\sigma_{\text{в}}$ . Максимальное снижение (по сравнению с исходными образцами) проявляется у сплава с наибольшим содержанием  $^3\text{He}$  и составляет  $\approx 12 \%$  (см. рис. 1,а).

Также с ростом концентрации  $^3\text{He}$  происходит увеличение условного предела текучести (рис. 1,б) и наибольшее увеличение  $\sigma_{0,2}$  составляет  $\approx 13 \%$  (у материала с наибольшим содержанием  $^3\text{He}$ ).

Максимальное охрупчивание сплава наблюдается при температуре 600 °С у образцов содержащих, 560 аррм  $^3\text{He}$ .

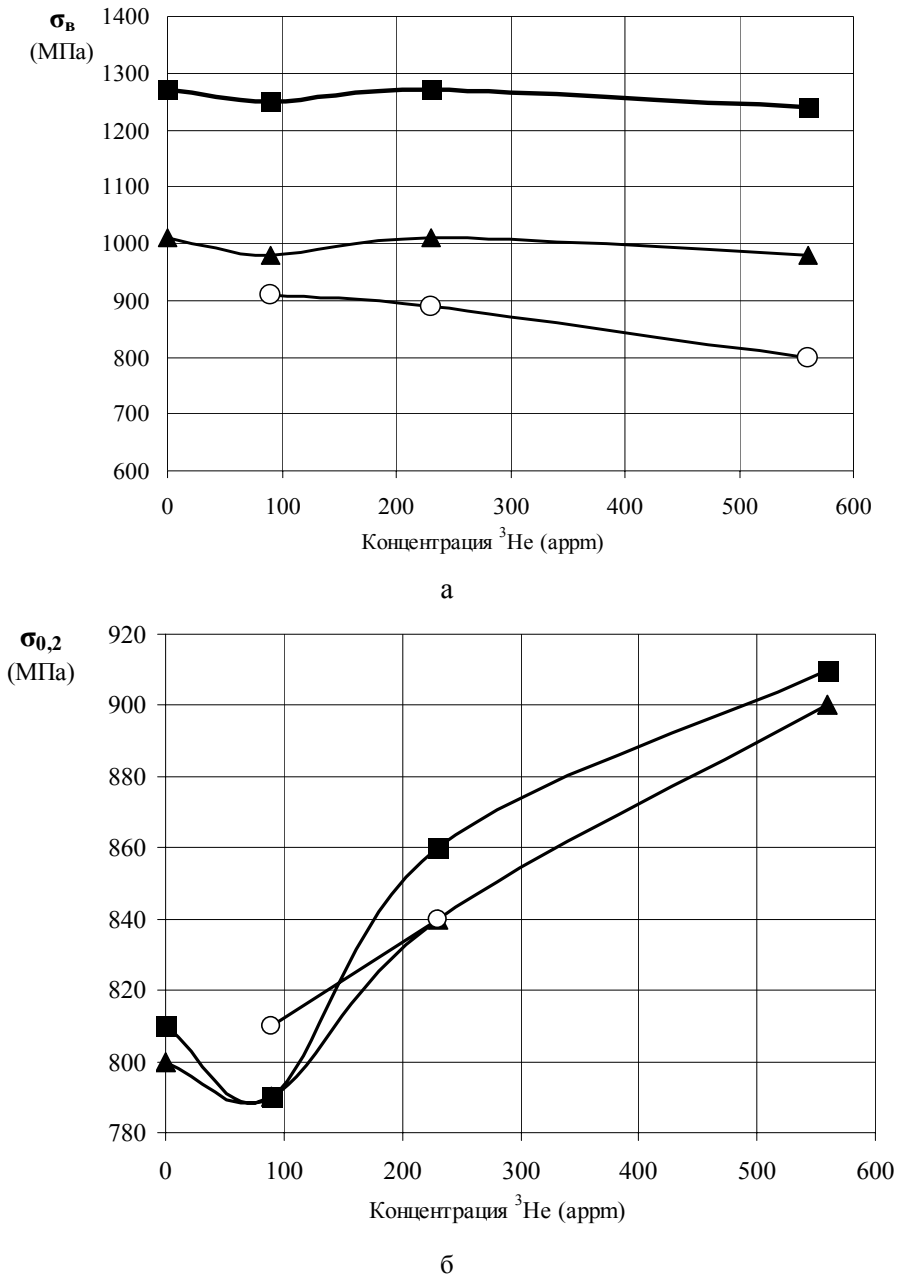
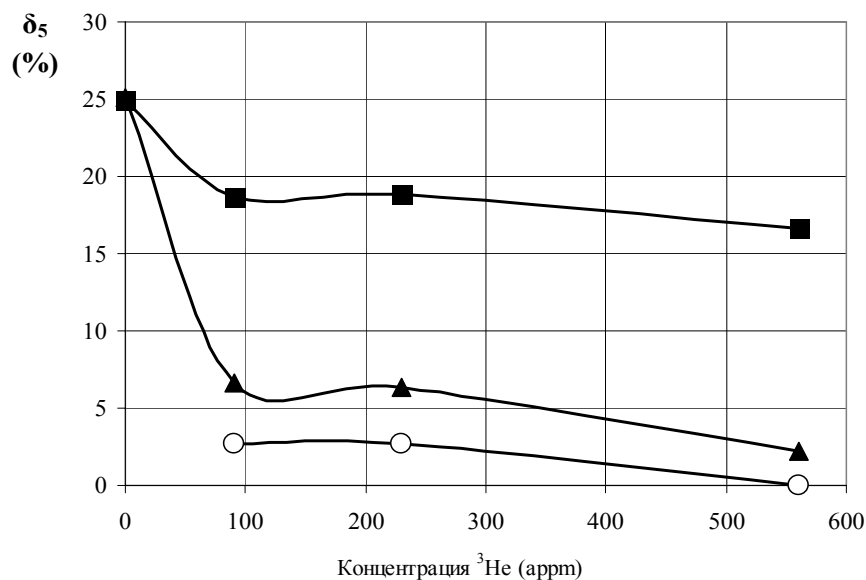
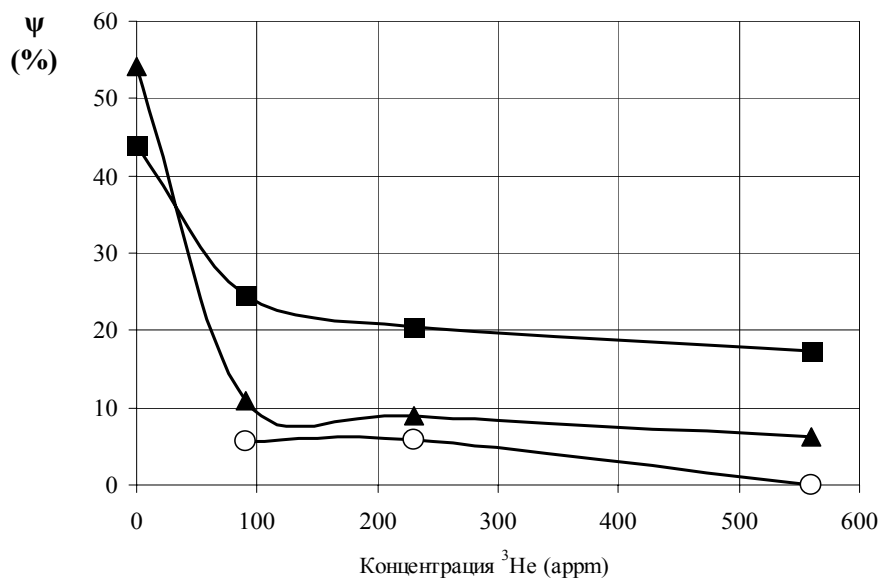


Рис. 1. Изменение прочностных характеристик сплава ЭИ787-ВД в зависимости от концентрации  $^3\text{He}$ : а – временное сопротивление разрыву; б – условный предел текучести. ■ – испытания в инертной среде при давлении 80 МПа и комнатной температуре; ▲ – испытания в инертной среде при давлении 80 МПа и температуре 600°C; О – испытания в среде водорода при давлении 80 МПа и температуре 600°C



а



б

Рис. 2. Изменение характеристик пластичности сплава ЭИ787-ВД в зависимости от концентрации  $^3\text{He}$ : а – относительное удлинение после разрыва; б – относительное сужение после разрыва. ■ – испытания в инертной среде при давлении 80 МПа и комнатной температуре; ▲ – испытания в инертной среде при давлении 80 МПа и температуре 600°C; ○ – испытания в среде водорода при давлении 80 МПа и температуре 600°C

## Результаты испытаний образцов из сплава ХН40МДТЮ

Ранее нами было проведено исследование влияния водорода и  $^3\text{He}$  на механические свойства аустенитного жаропрочного дисперсионно-твердеющего сплава ХН40МДТЮ [1, 2].

Прежде всего следует отметить, что при накоплении  $^3\text{He}$  в образцах из сплава ХН40МДТЮ использовалось два способа реализации метода «третий трюк».

Первый способ заключался в том, что образцы нагревали до нужной температуры, подавали необходимое давление трития и выдерживали при таких условиях в течение времени, достаточного для достижения равновесной концентрации трития в образцах. После этого образцы охлаждались и выдерживались при комнатной температуре, для наработки необходимой концентрации  $^3\text{He}$  вследствие радиоактивного распада трития. Затем образцы подвергались детритизации. Назовем этот способ способом № 1.

При реализации второго способа образцы в течение всего времени наработки  $^3\text{He}$  выдерживались в атмосфере трития при заданных давлении и температуре. Назовем этот способ способом № 2.

Способом № 1 были подготовлены образцы, содержащие  $\approx 30$ , 80 и 235 аргм  $^3\text{He}$ , а способом № 2 – 140 и 250 аргм  $^3\text{He}$ . Поскольку водород и  $^3\text{He}$  в наибольшей степени воздействуют на характеристики пластичности, то рассмотрим влияние водорода и  $^3\text{He}$  на механические свойства сплава ХН40МДТЮ на примере относительного удлинения и относительного сужения после разрыва.

В табл. 3 приведены характеристики механических свойств исходных (без  $^3\text{He}$ ) образцов из сплава ХН40МДТЮ, полученные по результатам испытаний на растяжение в среде инертного газа при давлении 80 МПа и комнатной температуре. Данные образцы были изготовлены из материала той же партии (партия 1), что и образцы, накопление в которых  $^3\text{He}$  выполнялось способом № 1. Характеристики механических свойств исходных образцов для способа № 2 (партия 2) представлены в табл. 4.

Таблица 3

Характеристики механических свойств  
исходных образцов из партии 1

| $\sigma_b$ , МПа | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\delta_5$ , % | $\psi$ , % |
|------------------|----------------------|----------------|------------|
| 1170             | 760                  | 36,9           | 58,1       |

Таблица 4

Характеристики механических свойств исходных образцов из партии 2, полученные по результатам испытаний в инертной среде при давлении 80 МПа

| Температура испытаний, $^{\circ}\text{C}$ | $\sigma_b$ , МПа | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\delta_5$ , % | $\psi$ , % |
|-------------------------------------------|------------------|----------------------|----------------|------------|
| 20                                        | 1370             | 1060                 | 20,6           | 43,5       |
| 300                                       | 1310             | 910                  | 14             | 33         |
| 600                                       | 1210             | 1000                 | 20,8           | 39,9       |

Из таблиц 3 и 4 видно, что исходные свойства образцов разные, образцы из партии 1 менее прочные, но более пластичные. Результаты испытаний (относительное удлинение и относительное сужение после разрыва) образцов из партий 1 и 2 представлены в таблицах 5 и 6 соответственно.

Таблица 5

Характеристики пластичности образцов из партии 1

| Характеристики,<br>% | Температура<br>испытаний,<br>°C | C( <sup>3</sup> He) ≈ 30 аррм |                | C( <sup>3</sup> He) ≈ 80 аррм |                | C( <sup>3</sup> He) ≈ 190 аррм |                |
|----------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|
|                      |                                 | Испытательная среда           |                |                               |                |                                |                |
|                      |                                 | He                            | H <sub>2</sub> | He                            | H <sub>2</sub> | He                             | H <sub>2</sub> |
| δ <sub>5</sub>       | 20                              | 36,9                          | –              | 32,5                          | –              | 26                             | 23             |
| ψ                    |                                 | 45,2                          | –              | 39,1                          | –              | 38                             | 26             |
| δ <sub>5</sub>       | 300                             | –                             | –              | –                             | –              | 28                             | 16             |
| ψ                    |                                 | –                             | –              | –                             | –              | 32                             | 21             |
| δ <sub>5</sub>       | 600                             | 22,1                          | *              | 19,8                          | 14,7           | 25,8                           | 21,5           |
| ψ                    |                                 | 29,1                          | 19,1           | 23,9                          | 18,2           | 36,5                           | 27,8           |

\* Образец порвался за меткой, определить характеристику не удалось.

Образцы с максимальным содержанием <sup>3</sup>He (190 аррм) были испытаны на растяжение в среде водорода и гелия при давлении 80 МПа и температурах 20, 300 и 600 °C. В ранее проведенных исследованиях было показано, что максимальное воздействие водорода и <sup>3</sup>He на механические свойства сплава ХН40МДТЮ проявляется при температуре 600 °C. Так как количество образцов с концентрациями 30 и 80 аррм было ограничено (по 6 шт.), то их испытывали при температуре 20 °C в среде гелия (для сравнения с исходными образцами, испытанными в таких же условиях) и при температуре 600 °C в среде водорода и гелия (для оценки максимального совместного воздействия водорода и <sup>3</sup>He).

Из табл. 5 видно, что с увеличением концентрации <sup>3</sup>He при испытаниях при комнатной температуре в среде инертного газа происходит заметное снижение характеристик пластичности исследуемого сплава. Максимальное снижение характеристик пластичности наблюдается у образцов с концентрацией <sup>3</sup>He 190 аррм и составляет ≈ 30 % и ≈ 35 % для относительного удлинения и относительного сужения после разрыва соответственно. При температуре испытаний 600 °C для характеристик пластичности проявился совершенно иной эффект. Материал с максимальной концентрацией <sup>3</sup>He (190 аррм) оказался наиболее пластичным при данной температуре при испытаниях как в среде водорода, так и в среде инертного газа.

Таблица 6

Характеристики пластичности образцов из партии 2

| Характеристики,<br>% | Температура<br>испытаний, °C | C( <sup>3</sup> He) ≈ 140 appm |                | C( <sup>3</sup> He) ≈ 250 appm |                |
|----------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|
|                      |                              | Испытательная среда            |                |                                |                |
|                      |                              | He                             | H <sub>2</sub> | He                             | H <sub>2</sub> |
| δ <sub>5</sub>       | 20                           | 6,4                            | 3,8            | —*                             | 1,2            |
| ψ                    |                              | 8,1                            | 8              | 4,4                            | 4,2            |
| δ <sub>5</sub>       | 300                          | 5,2                            | 1,5            | 1                              | —*             |
| ψ                    |                              | 8,9                            | 7,2            | 4,9                            | 0,9            |
| δ <sub>5</sub>       | 600                          | 2,4                            | 0,8            | ≈ 0                            | ≈ 0            |
| ψ                    |                              | 6,9                            | 4,6            | ≈ 0                            | ≈ 0            |

\* Образец порвался за меткой, определить характеристику не удалось.

Из таблиц 4 и 6 видно, что  $^3\text{He}$  существенно охрупчивает сплав при всех температурах испытаний, а водород в еще большей степени усиливает охрупчивание сплава. При температуре 600 °С для образцов с концентрацией 140 аppm  $\delta_5$  и  $\psi$  в результате совместного воздействия водорода и  $^3\text{He}$  снижаются на 96 % и 88 % соответственно. А у образцов с концентрацией 250 аppm  $^3\text{He}$  при тех же условиях испытаний происходит практически полное охрупчивание сплава, значение характеристик пластичности близко к нулю. Интересным в данной ситуации является тот факт, что у образцов из партии 1 с концентрацией  $^3\text{He}$  190 аppm при испытаниях в среде водорода при температуре 873 К значения  $\delta_5$  в 27, а  $\psi$  в 6 раз больше соответствующих характеристик образцов из партии 2 с концентрацией 140 аppm, не говоря уже об образцах с концентрацией 250 аppm, у которых данные характеристики вообще близки к нулю.

Между образцами из партий 1 и 2 есть два существенных отличия, это различие исходных свойств и способа реализации метода тритиевого трюка.

Следует отметить, что для образцов из сплава ХН35ВТЮ (о которых говорилось выше) при накоплении  $^3\text{He}$  использовался способ № 1, как и для образцов из сплава ХН40МДТЮ партии 2. Однако, характер изменения механических свойств образцов из сплава ХН35ВТЮ сходен с характером изменения механических свойств образцов из сплава ХН40МДТЮ, при накоплении  $^3\text{He}$  в которых использовался способ № 2. Поскольку ХН40МДТЮ и ХН35ВТЮ очень близкие сплавы одного класса, можно сделать вывод, что способ наработки  $^3\text{He}$  не влияет на характер изменения механических свойств. Следовательно, проявившееся различие в характере изменения механических свойств образцов из сплава ХН40МДТЮ партий 1 и 2, содержащих  $^3\text{He}$ , вызвано начальным состоянием материала, так как исходные свойства образцов из партий 1 и 2 различны. Однако, для окончательного утверждения этого факта, необходимы дополнительные исследования.

## Заключение

В данной работе было выполнено исследование влияния водорода и гелия-3 на механические свойства сплава ХН35ВТЮ. Так же проведен сравнительный анализ ранее полученных результатов влияния водорода и  $^3\text{He}$  на механические свойства сплава ХН40МДТЮ.

С ростом концентрации  $^3\text{He}$  в сплаве ХН35ВТЮ происходит увеличение условного предела текучести (на  $\approx 13$  %) и существенное снижение характеристик пластичности. Максимальное снижение пластических характеристик у сплава ХН35ВТЮ проявляется у образцов с наибольшим содержанием  $^3\text{He}$  (560 аppm) при температуре 600 °С и составляет: в среде инертного газа 86 и 71 % для относительного удлинения и относительного сужения после разрыва соответственно; в водороде – 100 % как для относительного удлинения так и для относительного сужения после разрыва, то есть, в среде водорода при данных условиях испытаний происходит практически полное охрупчивание сплава.

Исследование влияния водорода и  $^3\text{He}$  на механические свойства сплава ХН40МДТЮ проводилось на образцах из двух разных партий. Нарботка  $^3\text{He}$

в данных образцах проводилась двумя различными способами. Проявившееся существенное отличие в характере изменения механических характеристик при испытаниях образцов из сплава ХН40МДТЮ двух разных партий, по-видимому, вызвано различием исходного состояния материала. Однако этот вопрос требует дополнительных исследований.

### Список литературы

1. Максимкин И. П., Баурин А. Ю., Бойцов И. Е. и др. Влияние водорода и радиогенного  $^3\text{He}$  на механические свойства сплава ХН40МДТЮ–ИД // Сб. докл. Пятой Международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM'09». Саров, 5–10 июля 2009 г.

2. Бойцов И. Е., Баурин А. Ю., Гришечкин С. К. и др. Влияние водорода высокого давления и радиогенного  $^3\text{He}$  на механические свойства и структуру сплава ХН40МДТЮ–ИД // Сб. докл. Четвертой Международной конференции и Шестой Международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM'10». Воронеж, 5–10 июля 2010 г.

3. Малков И. Л., Клевцов В. Г., Юхимчук А. А. Применение метода «третиего трюка» для ускоренного накопления  $^3\text{He}$  в конструкционных материалах // Материаловедение. 2002, № 5. С. 34–37.

4. Юхимчук А. А., Златоустовский С. В., Бабушкин П. Л., Polemitis Y. Установка для определения содержания газообразных компонентов в исследуемом образце: Пат. РФ на полезную модель № 49273 // Бюллетень изобретений и полезных моделей №31 от 10.11.2005.

5. 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.

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

7. Максимкин И. П., Бойцов И. Е., Малков И. Л. и др. Влияние внешнего водорода на истинную диаграмму деформирования хромникелевого сплава ХН40МДТЮ // Сб. докл. Четвертой Международной конференции и Шестой Международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM'10». Воронеж, 5–10 июля 2010 г.

## EFFECT OF FRACTURE SURFACE FRACTAL DIMENSION ON HYDROGEN CONCENTRATION OF STAINLESS STEELS

FENG Jie, TAN Yun, TAO Ping, FAN Ying

Institute of Systems Engineering, China

Properties of hydrogen embrittlement of 1Cr18Ni9Ti and 21-6-9 stainless steels were investigated by hydrogen atmosphere thermal charging. At the same time, the fracture fractal dimensions of samples in different hydrogen-charging time were measured using the Vertical Section Method. The relationship of fractal dimension and the properties of hydrogen embrittlement were analyzed. The results shown that the hydrogen content of samples and the loss of plastic properties increased along with the time of hydrogen charging, but the reduction of area decreased. For the fracture morphology, the fractal dimension decreased with the time of hydrogen charging. Good corresponding linear relationship existed between the fractal dimension and the reduction of area. The fractal dimension could reflect the effects of hydrogen to the materials.

### Introduction

Metal fracture surface quantitative analysis became importance of material deformation and rupture investigation recently. It could supply another supplementary information for the metallurgical phase method. Coster[1] had a nice review about the headway for this line, and fractal characterization of fracture surface was regarded as one of comparatively innovative way. It was a type of scale for metal fracture surface roughness.

The mechanical properties of materials were related to the fracture mechanism directly, especially during microscopic fracture events and crack extending process. Therefore, quantitative fractography played an important role in material research by using both optical microscope and scanning electron microscope (SEM). In 1984, Mandelbrot [2] first introduced the concept of fractal dimension to materials science in order to discover the affiliation between mechanical properties and the tortuosity of fracture surfaces, consequently, fractal was used to describe such self-affine nature of the body with irregular geometrical shape. Many methods [3–6] were invented to measure the fractal dimension of fracture surface, among which *slit island method* and *vertical sectioning method* were the most effective ones. Although some contradiction was found between those two methods, most researchers chose the vertical sectioning method since it related better with the properties. In recent studies [7–11], this analysis method had achieved great results in theoretic simulation as well as in solving practical problems.

In the study of interaction of metal material and hydrogen, due to hydrogen embrittlement, material turned to brittle rupture translating, on the fracture it was reflected by material transiting from ductile fracture surface to rock-candy structure.

Due to austenitic stainless steels took on favorable anti-hydrogen performance, generally it was ductile rupture. But characteristic of brittle rupture were became conscious on the old research [10~12]. In order to quantitatively describing trend of material occurring brittle rupture, the concept of fractal was introduced for fracture analyses, which could strike up relation of material hydrogen content, performance and fractal dimension. The fractal study also supplied the gist for analyses fracture pattern of material and estimation material hydrogen embrittlement degree.

The purpose of the paper was researching fractal dimension of fracture surface for different metal tensile sample at different thermal-hydrogen-charging condition, founding empirical relation between material hydrogen content and mechanical properties and fractal dimension. From analyses fracture fractal dimension, material hydrogen embrittlement degree could be estimated. It is hoped that a new type of criteria of material hydrogen-embrittlement could be obtained.

## 1. Materials and testing methods

### 1.1. Testing materials and specimens

The materials of this research were two type of alloy, 1Cr18Ni9Ti (shortened form 18-8) and 21-6-9 stainless steels. The chemical compositions of the testing alloys were shown in Tab. 1.

Table 1

The chemical compositions of the testing alloys

| Alloys | Chemical compositions (wt%) |     |      |      |      |      | C,S,P |
|--------|-----------------------------|-----|------|------|------|------|-------|
|        | Cr                          | Ni  | Mo   | Ti   | Mn   | Si   |       |
| 18-8   | 18,2                        | 9,6 | /    | 0,42 | 1,48 | 0,47 | trace |
| 21-6-9 | 20,2                        | 7,2 | 0,23 | /    | 9,4  | 0,48 |       |

Specimens were cut from a claviform steel of diameter 20mm and machined to tensile samples of diameter 5mm and nominal length 25mm.

### 1.2. Thermal-hydrogen-charging test and mechanical test

The alloys were saturated with hydrogen by using the thermal-hydrogen-charging. This process was undergone with high-pressure gaseous hydrogen charging device designed by ourselves. After being cleaned, the specimen were put into this device to charge hydrogen, the charging conditions were 200 °C, 24 MPa, 99,999 % H<sub>2</sub>, and the hydrogen-charging times were respectively, 0 hour (no hydrogen charging), 24 hours, 60 hours, 120 hours, 240 hours. After hydrogen-charging, the hydrogen concentration of specimens was measured by type QCY-2 apparatus (analytic precision is 0,1 ppm).

Tensile testing was engaged on MTS 810 material test system. The velocity of testing was 0,5 mm/min, and the velocity of strain was  $3,3 \times 10^{-4}$ /s. The anti-hydrogen-embrittlement performance was analyzed according to the test result. Defining anti-hydrogen-embrittlement index  $I_\psi$  is:

$$I_\psi = (\psi - \psi_H) / \psi \times 100 \% \quad (1)$$

Where  $\psi$  is the percent reduction of area of origin specimen,  $\psi_H$  is the percent reduction of area of specimen after thermal-hydrogen-charging.  
 $\psi_H$  is bigger more and  $I_\psi$  smaller more, the anti-hydrogen-embrittlement performance of materials is nice more.

1.3. Measure method of the fractal dimension of the fracture surface

The Vertical Section Method was applied and an improvement was made to calculate the fractal dimensions of the morphology of fractures. At cross-sectional view of perpendicular fracture surface, the fracture surface was presented a slip of anomalous curve. The length of irregularity plane curve was a function of the measure yardstick, it is:

$$\lg L(\eta) = \lg L_0 - (D-1)\lg \eta. \tag{2}$$

Where  $L_0$  is constant with length dimensional,  $D$  is the fractal dimension of the curve.

The slope of straight line  $\alpha$  was fitting out using linear regression method of  $\lg \eta$  and  $\lg L(\eta)$ , Then:

$$D-1 = \alpha. \tag{3}$$

Toward tensile sample fracture, two section plane of decussating on perpendicular fracture direction by metallographic polishing were chosen and were magnified up to 1000 times. Length of the curve of cross-sectional view were measured with differ yardstick. The least yardstick is 1mm and it was correspond to 1 micron. Through the formula we could get the fracture curvilinear fractal dimension  $D$ .

According to Zero-sets, the fractal dimension  $D_s$  of the fractured surface was:

$$D_s = 1 + D. \tag{4}$$

2. Results and discussion

2.1. Tensile properties

The results of tensile test and anti-hydrogen-embrittlement test were shown in Tab. 2. The relation curve of tensile properties and hydrogen contents of samples with hydrogen-charging time were shown in Fig. 1~Fig. 4.

Table 2

The test results of tensile properities and anti-hydrogen-embrittlement

| Alloy  | Time of hydro-<br>gen-charging<br>(h) | hydrogen<br>consistence (ppm) | $\sigma_{0.2}$ ,<br>(MPa) | $\sigma_b$ ,<br>(MPa) | $\delta_5$ ,<br>(%) | $\varphi$ ,<br>(%) | $I_\varphi$ ,<br>(%) |
|--------|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|----------------------|
| 18-8   | 0                                     | 5,1                           | 580,2                     | 812,4                 | 47,3                | 68,0               | 0                    |
|        | 24                                    | 18,8                          | 573,2                     | 802,1                 | 40,1                | 49,8               | 26,8                 |
|        | 60                                    | 25,0                          | 56,3                      | 783,0                 | 30,1                | 37,0               | 45,6                 |
|        | 120                                   | 31,2                          | 608,6                     | 813,5                 | 34,3                | 36,1               | 46,9                 |
|        | 240                                   | 40,7                          | 610,6                     | 833,7                 | 41,0                | 32,1               | 52,8                 |
| 21-6-9 | 0                                     | 1,6                           | 435,6                     | 786,0                 | 63,1                | 77,8               | 0                    |
|        | 24                                    | 23,8                          | 430,8                     | 790,7                 | 60,0                | 66,0               | 15,2                 |
|        | 60                                    | 34,5                          | 450,7                     | 788,3                 | 57,7                | 67,5               | 13,2                 |
|        | 120                                   | 44,9                          | 468,9                     | 799,3                 | 63,9                | 62,1               | 20,2                 |
|        | 240                                   | 59,5                          | 471,7                     | 807,5                 | 57,9                | 59,5               | 23,5                 |

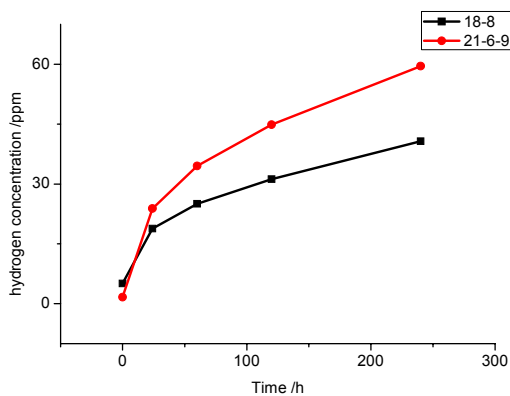
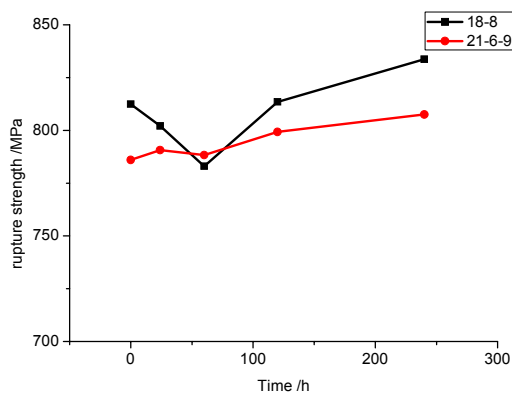
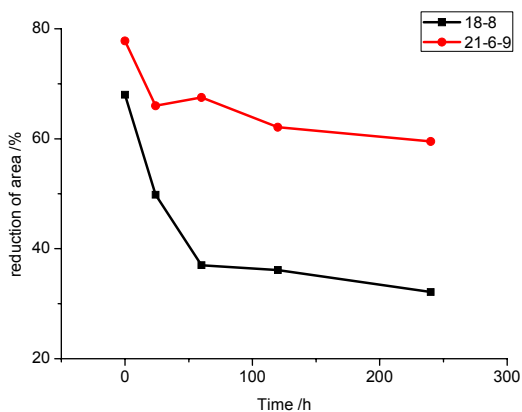


Fig. 1. Curve of hydrogen concentration and time of hydrogen-charging

Fig. 2. Curve of  $\sigma_b$  and time of hydrogen-chargingFig. 3. Curve of  $\psi$  and time of hydrogen-charging

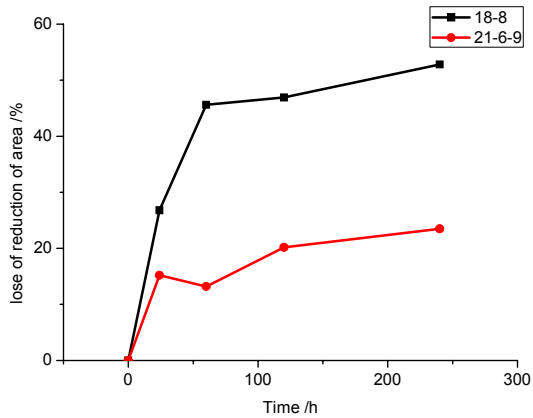


Fig. 4. Curve of  $I_{\psi}$  and time of hydrogen-charging

2.1.1. Material interior hydrogen concentration was step up with the time of hydrogen-charging increasing. For the two kinds of materials, hydrogen interior concentration were very different in the same conditions of hydrogen-charging. It was mostly related with material internal structure and hydrogenous solubility. It can not totally reflect material sensitivity to hydrogen.

2.1.2. The strength of material was not evidently influenced by the hydrogen-charging. Along with the increase of the interior hydrogen concentration the strength of material was a little increased for normal austenitic stainless steel 18-8 and 21-9-6. Due to their face-centered cubic structure of the crystal, the dissolved hydrogen in material should gradually occupy austenitic octahedral interstices position and each vice location. It was the work of solution strength for material and bring about increase of its strength.

2.1.3. These were not distinguished influence by hydrogen for material extensibility. So the influence of hydrogen to material could not be judged with extensibility of tensile sample of material.

2.1.4. The reduction of area  $\psi$  and the anti-hydrogen-embrittlement index  $I_{\psi}$  were changed along with hydrogen-charging time extending. With the increasing of interior hydrogen concentration of material, the reduction of area  $\psi$  decreased, but the anti-hydrogen-embrittlement index  $I_{\psi}$  increased. The two kinds of materials were indicatively different, which reflected the difference of anti-hydrogen performance of the two materials. It was said that 21-6-9 has better anti-hydrogen-embrittlement performance than 18-8 less.

## 2.2. Fractal dimension of fracture morphology

The fractal dimension of material was measured by adopting *vertical sectioning method*.

10 different sections perpendicular to fracture were selected for each set of samples, the length of a curve of cross-sectional view for each section were measured with different yardstick by image analysis instrument. The results were drawn

up at logarithmic coordinates and the slope coefficient was fitted out. Fractal dimension of each cross-sectional could be solved according to the formulae.

Fracture fractal dimension of each material were shown in Tab. 3. The curve of thermal-hydrogen -charging time and fracture fractal dimension were shown in Fig. 5. It was shown that the fractal dimension was reduced with material plasticity decreasing due to the hydrogen. The variance trend was conformable with reduction of area.

The relationship of fracture fractal dimension and material reduction of area was researched. The relationship of the fractal dimension with reduction of area of two kinds of materials was shown clearly in the fig.6. It was observed from the picture that the decrease scale of fractal dimension submit approximately linear relationship with the reduction of area. That was said that the material hydrogen embrittlement degree could be estimation through material fracture fractal dimension.

Like the definition of hydrogen reduction of area decrease  $I_\psi$ , we could define the fractal dimension decrease  $I_D$ . It was:

$$I_D = 1 - (D_{SH} - 2) / (D_s - 2). \quad (5)$$

In the formula,  $D_{SH}$  was the fractal dimension of hydrogen-charging,  $D_s$  was the fractal dimension of no hydrogen-charging.

Through the  $I_D$  variation we could estimation the change state of material plastic, and could also estimation the degree of hydrogen-embrittlement of material.

Because the fractal dimension was reflection of fracture roughness, the influence of hydrogen to fracture fractal dimension could be reflected qualitatively on the fracture pattern of tensile sample.

The SEM image of fracture of two kinds of material were shown in fig. 7~fig. 8. It was shown that the fracture of sample of no charged hydrogen were all the dimples type ductile rupture for two kinds of material. The dimple was getting gradually shallower, at the same time, appeared a spot of level area and fracture presented dimple and quasi cleavage fracture mixed image when material interior hydrogen concentration increased. Especially for 18-8 steel, cleavage fracture pattern showed rock candy like features at thermal-hydrogen-charging of 240h. It was said that the material hydrogen embrittlement degree was serious. The variation trend was coincidence of the measurement result of fracture fractal dimension.

In brief, it was observed from the fractal analyses and material property that interior hydrogen concentration was increased and the influence of hydrogen to material plastic tend towards serious along with increase of thermal-hydrogen-charging time. Its reflection on material property was that the reduction of area decrease and reduction of area of material was larger. Hydrogen influence reflected in material fracture image was mostly behaved as material fracture pattern from dimple rupture turn into dimple and quasi cleavage mixed type fracture pattern. We could quantitatively describe the influence of hydrogen to material property through measure fracture fractal dimension. That was said that the fracture fractal dimension was decreased with the material interior hydrogen concentration increase. Fracture was from intricacy to simplicity with the loss of fracture fractal dimension increase. It was obvious that it could quantitatively describe the influence of hydrogen to material property through measure of fracture fractal dimension.

Table 3

Results of fracture fractal dimension

| Alloys | charging time (h) | $D$    | $R_D$  | $D_s$ | $I_D(\%)$ |
|--------|-------------------|--------|--------|-------|-----------|
| 18-8   | 0                 | 1,1731 | 0,0088 | 2,173 | 0         |
|        | 24                | 1,1382 | 0,0067 | 2,138 | 20,2      |
|        | 60                | 1,1285 | 0,0068 | 2,128 | 26,0      |
|        | 120               | 1,0883 | 0,0039 | 2,088 | 49,1      |
|        | 240               | 1,0893 | 0,0048 | 2,089 | 48,6      |
| 21-6-9 | 0                 | 1,1888 | 0,0040 | 2,189 | 0         |
|        | 24                | 1,1508 | 0,0076 | 2,151 | 20,1      |
|        | 60                | 1,1553 | 0,0092 | 2,155 | 18,0      |
|        | 120               | 1,1192 | 0,0079 | 2,119 | 37,0      |
|        | 240               | 1,1211 | 0,0039 | 2,121 | 36,0      |

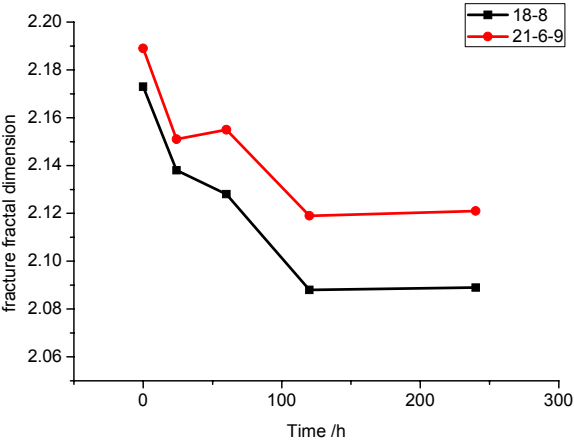


Fig. 5. Curve of fracture fractal dimension and time of hydrogen charging

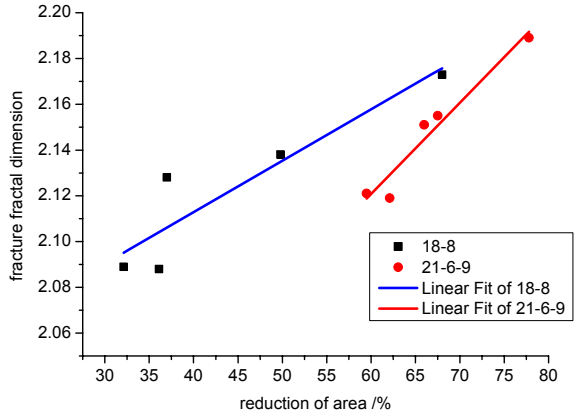
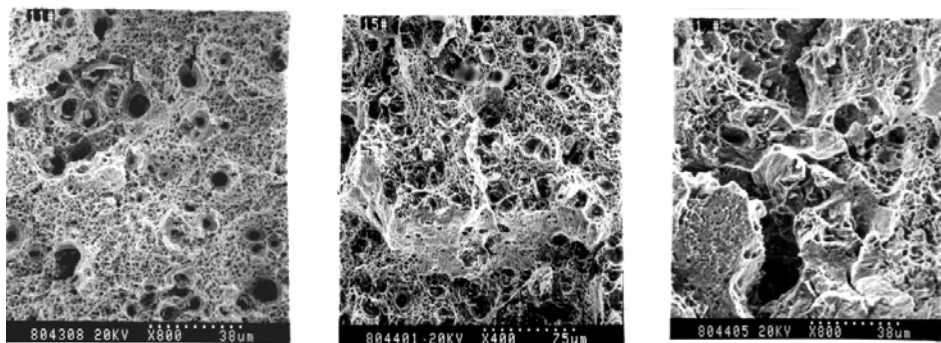
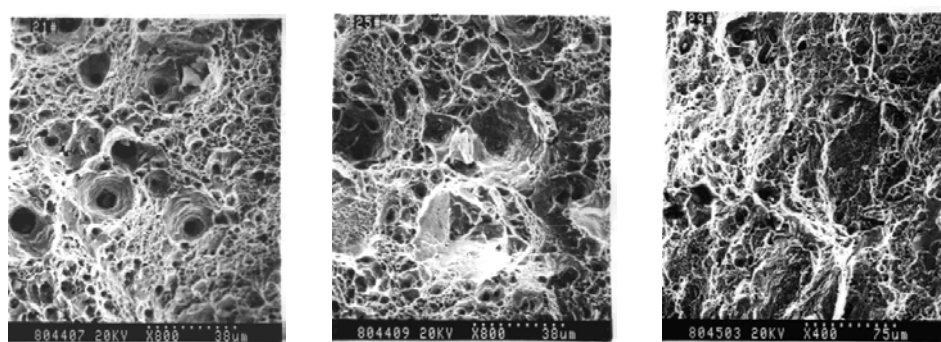


Fig. 6. Curve of loss of fracture fractal dimension and reduction of area



a) no hydrogen-charging    b) 60 h of hydrogen-charging    c) 240h of hydrogen-charging

Fig. 7. Rupture SEM of 18-8 steel



a) no hydrogen-charging    b) 60 h of hydrogen-charging    c) 240h of hydrogen-charging

Fig. 8. Rupture SEM of 21-6-9 steel

### 3. Conclusion

3.1. With increase of the hydrogen-charging-time, the hydrogen concentration of 18-8 and 21-6-9 steels were increased and the reduction of area also decreased. The fracture fractal dimension of the materials submitted decrease trend. The fracture fractal dimension and reduction of area of two kinds of material submitted approximation linear relationship.

3.2. Through comparing reduced degree for reduction of area, we could estimate material susceptible degree to hydrogen and anti-hydrogen embrittlement behaviors. At the same time, we could decide the material anti-hydrogen behavioral through comparison loss of fractal dimension degree. The results were accordant: The anti-hydrogen-embrittlement performance of 18-8 steel was less and the anti-hydrogen-embrittlement performance of 21-6-9 steel was good.

3.3. Along with the hydrogen-charging-time and the hydrogen concentration of material increase, material fracture pattern reflected qualitative to: dimples of fracture becoming from large and deep to fleet and flat, part region fracture morphology appeared the quasi cleavage or cleavage fracture. It was shown that fracture

morphology changed from coarseness to smoothness, and the fracture fractal dimension was diminished. Fracture fractal dimension could ration descript fracture image.

3.4. The fractal dimension might be used to characterize the influence of hydrogen to materials properties in quantity. It was said that fracture fractal dimension could judge susceptible the degree of hydrogen to material. The method of the fractal dimension could become a sort of new way to research properties influencing of hydrogen to materials.

### Acknowledgments

This work was supported by the project of foundation technology No. Z112012B001.

### References

1. Coster M., Chermant J. L. Int Metall Rev, 1983; 28:328.
2. Manderlbrot B. B., Passoja D. E., Paullay A. J. Nature, 1984; 308:721.
3. Lung C. W., Pietronero L., Tosatti E. eds. Fractals in Physics, Elsevier Science Publishers B V, 1986: 189.
4. Pande C. S., Richards L. E., Louat N., Dempsey B. D., Schwoeble A. J. Acta Metall, 1987: 35:1633.
5. Pilling J., Ridley N. Res Mech, 1988; 23: 31.
6. Lung C. W., Mu Z. Q. Phys Rev, B, 1988; 38: 11781.
7. Kamila Amato de Campos, Celso Yoshino, Luis Rogerio de Oliveira Hein, Materials Science and Engineering A, 525 (2009) 37–41.
8. Wei Tanga, YongWanga, Applied Surface Science, 258 (2012) 4777–4781.
9. Myung Chang Kanga, Jeong Suk Kima, Kwang Ho Kim, Surface & Coatings Technology 193 (2005) 259– 265.
10. Long Qiyi, Wen Youhai, Zhu Zumin, et al. Transactions of Metal Heat Treatment, V15(1994): 19-25.
11. WANG Liang, WANG Li-dong, FEI Wei-dong. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21(2011): 461-466.
12. Li Xiuyan, Li Yiyi, *Hydrogen Damaged of Austenitic Alloy*, Beijin, Sci. Pess., 2003.

## ДИНАМИЧЕСКИЙ ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ И ОТКОЛЬНАЯ ПРОЧНОСТЬ СТАЛЕЙ ЭИ659, ЭИ787-ВД И 30ХГСА В ИСХОДНОМ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНО НАВОДОРОЖЕННОМ СОСТОЯНИИ

*В. А. Огородников, А. А. Юхимчук, М. А. Мочалов, А. В. Андранов,  
А. Ю. Баурин, А. О. Бликов, И. Е. Бойцов, С. В. Ерунов,  
И. П. Максимкин, И. Л. Малков, А. С. Пупков, Е. В. Шевнин*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Нижегородская обл.

Приведены результаты экспериментов по исследованию влияния водорода на прочность и пластичность сталей марок 30ХГСА, ЭИ659 в условиях квазистатических и ударно-волновых испытаний. Чувствительность выбранных марок стали к наводороживанию определяли по результатам испытаний: образцов в исходном состоянии и образцов, предварительно наводороженных при температуре 773 К и давлении в водороде 50 МПа в течение 24 часов. Испытания образцов проводили в среде воздуха при нормальном давлении или в среде водорода при давлении 25 МПа. Установлено, что сталь ЭИ659, легированная вольфрамом и ванадием, менее чувствительна к воздействию водорода, чем сталь 30ХГСА, легированная марганцем и хромом.

### Введение

Известно, что в системах «металл-водородосодержащая среда» могут происходить различные физико-химические процессы, например, химическое взаимодействие водорода и металла с образованием новой гидридной фазы и газообразных продуктов, растворение водорода в кристаллической решетке, адсорбция, хемосорбция водорода и т. п. [1–6]. Причем, повышение температуры или давления водорода в такой системе увеличивает скорость этих процессов, а повышение скорости деформации приводит к их замедлению. Наводороживание металла способствует деградации его структуры, что может приводить к понижению пластичности и прочности. Механизмы влияния водорода на процессы разрушения даже таких наиболее исследованных сплавов, как стали, изучены недостаточно. В ряде практически важных случаев, например в кумулирующих системах перспективных энергетических устройств [7, 8], водородосодержащая газовая среда первоначально находится в оболочке из стали при высоких начальных статических давлениях от 20 до 100 МПа. При сжатии оболочки с газом, например с помощью продуктов взрыва, по ней первоначально проходит ударная волна. После ее выхода на внутреннюю границу оболочки в результате взаимодействия падающей и отраженной волн разгрузки в материале оболочки возникают растягивающие напряжения, которые могут привести к высокоскоростному разрушению материала оболочки (расслоению или отколу) [9]. Имеющиеся малые начальные возмущения оболочки

могут привести к потере устойчивости схождения тонкого откольного слоя и заметному снижению эффективности сжатия газа. В настоящее время в литературе отсутствуют экспериментальные данные по влиянию наводороживания на сдвиговую и откольную прочности сталей, необходимые для построения определяющих соотношений, описывающих их сопротивление высокоскоростному сжатию и растяжению. Приводимые в настоящей работе результаты экспериментальных исследований квазистатического и высокоскоростного ударно-волнового деформирования и разрушения стали в исходном и наводороженном состояниях призваны частично восполнить этот пробел. Для исследования использовали водородостойкую сталь ЭИ659 и сталь 30ХГСА, не относящуюся к этому классу.

### **Поведение сталей 30ХГСА и ЭИ659 при квазистатических испытаниях**

Исследования проводили на стандартных образцах с диаметром рабочей части 3 мм, выполненных по ГОСТ 1497-84. Влияние водорода на механические свойства сталей оценивали по результатам четырех типов испытаний образцов на растяжение: образцов без наводороживания на воздухе (тип I); наводороженных образцов на воздухе (тип II); образцов без наводороживания в среде водорода (тип III); наводороженных образцов в среде водорода (тип IV).

Наводороживание образцов проводили путем их выдержки в течение 24 часов в водороде при давлении 50 МПа и температуре 773 К. Для образцов из стали 30ХГСА в исходном и наводороженном состояниях концентрация водорода составила величины 2,3 и 25 ppm, а для образцов из стали ЭИ659 – 1,8 и 5,0 ppm соответственно.

Растяжение образцов проводили при температуре 293 К со скоростью деформации  $4.5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  с использованием разрывной машины UTS 100K. При испытании образцов в среде водорода разрывная машина UTS 100K была доукомплектована специальными устройствами – испытательной камерой и газовакуумным оборудованием. Подробное описание процессов наводороживания сталей, процедуры определения концентрации водорода в образцах при помощи анализатора ELTRA OH900, методики испытаний на растяжение в среде водорода и построения диаграмм «напряжение – деформация» ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) приведено в [6]. Испытания образцов в среде водорода проводили при давлении водорода 25 МПа после их выдержки при этом давлении в течение одного часа.

Типичные диаграммы деформирования образцов при различных режимах испытаний приведены на рис. 1, а в табл. 1 представлены результаты определения следующих характеристик механических свойств:  $\sigma_{0,2}$  – условный предел текучести,  $\sigma_b$  – временное сопротивление разрыву,  $\delta$  – относительное удлинение при разрыве,  $\psi$  – относительное сужение.

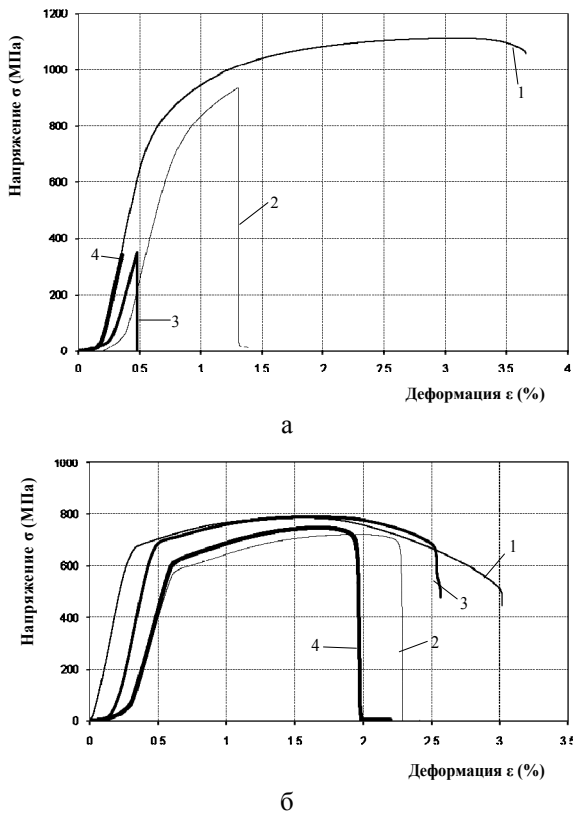


Рис. 1.  $\sigma$ - $\epsilon$  диаграммы растяжения образцов из сталей 30ХГСА (а) и ЭИ659 (б).  
1 – тип I; 2 – тип III; 3 – тип II; 4 – тип IV.

Таблица 1

| Материал     | Тип испытаний образцов | Характеристики механических свойств |                |             |             |
|--------------|------------------------|-------------------------------------|----------------|-------------|-------------|
|              |                        | $\sigma_b$                          | $\sigma_{0,2}$ | $\delta$    | $\psi$      |
|              |                        | МПа                                 |                | %           |             |
| Сталь 30ХГСА | I                      | 1104                                | 710            | 18,9        | 29,8        |
|              |                        | 1100                                | 672            | 20,3        | 29,3        |
|              | III                    | 935                                 | -              | -           | -           |
|              |                        | 936                                 | 668            | 2,8         | -           |
|              | II                     | 345                                 | -              | $\approx 0$ | $\approx 0$ |
|              |                        | 439                                 | -              | $\approx 0$ | $\approx 0$ |
|              | IV                     | 353                                 | -              | $\approx 0$ | $\approx 0$ |
|              |                        | 308                                 | -              | $\approx 0$ | $\approx 0$ |
| Сталь ЭИ659  | I                      | 763                                 | 646            | 14,2        | 64,7        |
|              |                        | 787                                 | 652            | 18,6        | 62,7        |
|              | III                    | 731                                 | 588            | 14,5        | 24,4        |
|              |                        | 750                                 | 616            | 10,0        | 23,3        |
|              | II                     | 758                                 | 653            | 14,3        | 43,2        |
|              |                        | 789                                 | 675            | 14,1        | 32,7        |
|              | IV                     | 722                                 | 583            | 11,2        | 20,6        |
|              |                        | 777                                 | 670            | 9,6         | 22,4        |

Как видно из полученных результатов, сталь 30ХГСА обладает высокой чувствительностью к воздействию водорода. Выдержка образцов этой стали в водороде при давлении 50 МПа и температуре 773 К в течение 24 часов привела к полной потере их пластичности и разрушению на упругом участке нагружения при последующих испытаниях как на воздухе (тип II), так и в водороде (тип IV). Также наводороживание образцов вызвало снижение предела прочности до  $\sim 70\%$ . Воздействие внешнего водорода (испытания образцов типа III) на сталь 30ХГСА привело к ее сильному охрупчиванию, но не к полной потере пластичности, как при испытаниях образцов типа II и IV. Снижение  $\sigma_B$  у образцов из стали 30ХГСА в исходном состоянии, испытанных в среде водорода (тип III), составило  $\approx 15\%$ .

В отличие от стали 30ХГСА сталь ЭИ659 оказалась более стойкой к воздействию водорода. Как видно из табл. 1, воздействие водорода (как внешнего – тип III, так и внутреннего – тип II) не оказало существенного влияния на прочностные характеристики стали ЭИ659 ( $\sigma_{0.2}$  и  $\sigma_B$ ), но привело к заметному снижению характеристик пластичности ( $\delta$  и  $\psi$ ). Причем, если сталь 30ХГСА показала большую чувствительность к воздействию внутреннего водорода (тип II), то сталь ЭИ659 наоборот сильнее охрупчивается при испытаниях образцов в среде водорода (тип III). Максимальное охрупчивание стали ЭИ659 наблюдается при совместном воздействии внутреннего и внешнего водорода (тип IV). Из таблицы 1 также видно, что наиболее чувствительной к водороду характеристикой этой стали является относительное сужение при разрыве. То есть вызванное водородом охрупчивание стали ЭИ659 происходит после локализации деформации (образования шейки) при растяжении образцов. При этом, несмотря на сильное водородное охрупчивание, характеристики пластичности стали ЭИ659 по величине остаются на достаточно высоком уровне:  $\delta \geq 10\%$  и  $\psi \geq 20\%$ .

На рис. 2 приведены фотографии микрошлифов поперечного сечения образцов исследуемых сталей до и после длительного наводороживания (тип I, II). Анализ металлографических исследований показывает, что в стали 30ХГСА после наводороживания происходит необратимое изменение структуры: сталь практически полностью обезуглеродилась и по границам зерен образовались микротрещины (рис. 2,б). При этом микротвердость стали 30ХГСА снизилась с 356 до 197 HV. Причиной этого явления, называемого водородной коррозией, является взаимодействие водорода при повышенных давлениях и температурах с цементитом и рядом других карбидов, сопровождающееся образованием метана:

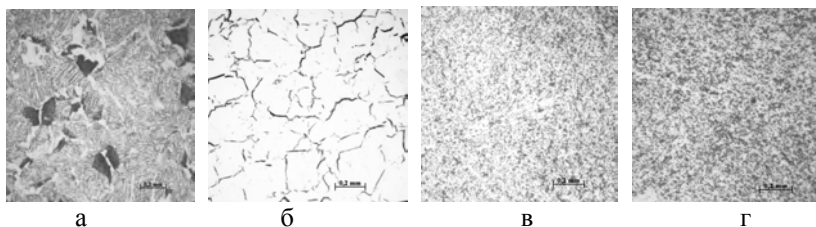
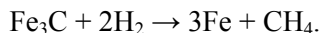


Рис. 2. Микроструктура сталей 30ХГСА (а, б) и ЭИ659 (в, г) до и после воздействия водорода соответственно

Молекулы метана, из-за больших размеров, не могут диффундировать в кристаллическую решетку и, скапливаясь на границах зерен, создают высокое давление, вызывающее растрескивание стали 30ХГСА.

Структура стали ЭИ659 после наводороживания в аналогичных условиях изменилась незначительно – наблюдается некоторая коагуляция карбидных фаз (рис. 2,г), обусловленная, по-видимому, длительным тепловым воздействием. Микротвердость стали ЭИ659 не изменилась: до и после наводороживания она равна 268 НВ. Значительно большая стойкость стали ЭИ659 к воздействию водорода по сравнению со сталью 30ХГСА обусловлена тем, что сталь ЭИ659 легирована более сильными карбидообразующими элементами (вольфрам, ванадий) по сравнению со сталью 30ХГСА (марганец, хром). В результате карбидные фазы стали ЭИ659 являются более водородоустойчивыми и граница обезуглероживания при наводороживании смещается в сторону более высоких температур, давлений и времен выдержки.

### **Поведение сталей 30ХГСА и ЭИ659 при ударно-волновых испытаниях**

Для исследования влияния водорода на поведение прочностных характеристик сталей при ударно-волновом нагружении, использовали образцы в виде дисков диаметром 50 мм и высотой 5 мм, которые изготавливали из прутков сплавов ЭИ659 и 30ХГСА. Испытывали образцы без наводороживания на воздухе (тип I) и наводороженные образцы в описанных выше условиях (тип II) на воздухе.

Ударно-волновое нагружение исследуемых образцов проводили на установке БУТ-76 [10] с помощью ударников, изготовленных из этих же сталей, толщиной  $\Delta_{\text{уд}} = \Delta_{\text{обр}}/2$  ( $\Delta_{\text{уд}} = 2,5$  мм). Скорость ударника при подлете к образцу  $W_0$  измеряли с точностью не хуже 0,5 %. В опытах с помощью лазерного интерферометра измеряли профиль скорости  $W(t)$  свободной поверхности образца при выходе на нее ударной волны, который использовали для определения прочности образцов на динамическое сжатие (динамический предел текучести) и растяжение (откольная прочность) в исходном и наводороженном состоянии стали [11, 12]. Разрешающая способность по времени, достигнутая при использовании данного метода, составляет 2–3 нс, а относительная погрешность измерения скорости свободной поверхности методом лазерного интерферометра  $\pm 3$  % [13]. Характерные профили скорости свободной поверхности, полученные в результате ударно-волнового нагружения образцов, приведены на рис. 3.

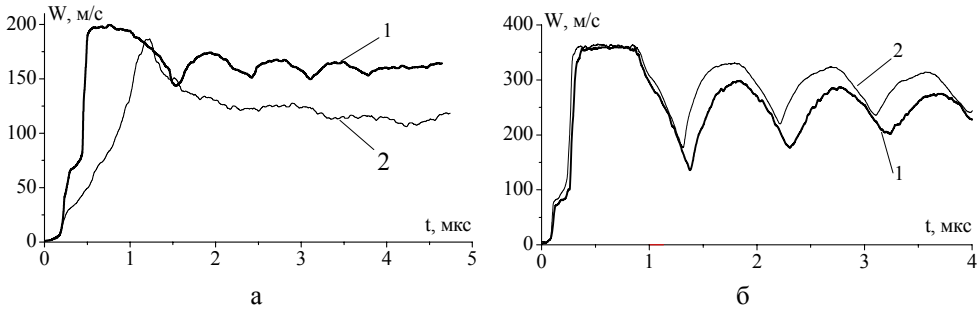


Рис. 3. Профили скорости свободной поверхности: а – сталь 30ХГСА, б – сталь ЭИ659, 1 – тип I, 2 – тип II.

Измеренный профиль скорости  $W(t)$  использовали для оценки прочностных характеристик образцов на сжатие и растяжение: динамического предела текучести  $Y = \frac{1-2\nu}{1-\nu} \sigma_y$ , где  $\sigma_y = 0,5\rho_0 c_0 W_{\text{упр}}$  – предел текучести Гюгонио, оцениваемый по амплитуде упругого предвестника  $W_{\text{упр}}$ ; откольной прочности  $\sigma_{\text{отк}} = 0,5\rho_0 c_0 (W_1 - W_2 + \delta W)$ , где  $\delta W$  – упруго-пластическая поправка [12],  $\rho_0$  – плотность,  $c_0$  – скорость звука,  $W_1, W_2$  – амплитуды скорости в первых максимуме и минимуме зависимости  $W(t)$ ,  $\nu$  – коэффициент Пуассона. Скорость деформации материала образца составляла  $\dot{\epsilon} \approx \frac{W}{2\Delta_{y\partial}} = 5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ . Условия нагружения образцов и результаты обработки полученных в опытах диаграмм  $W(t)$  представлены в табл. 2.

После ударно-волнового нагружения исследуемые образцы в исходном (тип I) и наводороженном (тип II) состояниях разрезали и проводили металлографический анализ сечения в плоскости, перпендикулярной поверхности нагружения. На рис. 4 приведены фотографии сечений некоторых образцов.

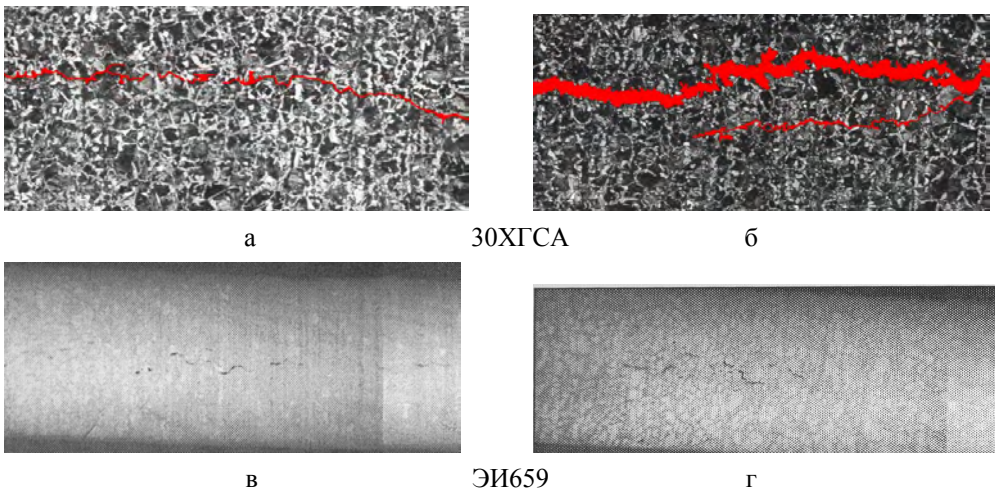


Рис. 4. Характер откольного повреждения образцов: а, в – в состоянии заводской поставки; б, г – в наводороженном состоянии

Анализ полученных результатов позволил выявить следующие особенности поведения исследуемых образцов при ударно-волновом нагружении.

**30ХГСА.** Для данной стали, при близких параметрах нагружения ( $W_0$ ), наводороженные образцы имеют большую степень повреждения в плоскости откола, чем ненаводороженные образцы (рис. 4,а, б). При этом наблюдается сильное различие в характере зависимости  $W(t)$  для свободной поверхности образцов в ненаводороженном и наводороженном состояниях. Так, для наводороженной стали наблюдаются более затянутые передние фронты профилей  $W(t)$  и неярко выраженные откольные импульсы. Значения динамического предела текучести для наводороженной стали уменьшаются почти в два раза, а оценку откольной прочности с использованием таких зависимостей  $W(t)$  проводить некорректно [14].

**ЭИ659.** Для образцов из этого сплава в исходном и наводороженном состояниях при близких скоростях нагружения ударником ( $W_0$ ) степень повреждения образцов оказалась практически одинаковой (рис. 4,в, г). Близкими оказались и профили скорости свободной поверхности образцов (рис. 3,б), а также значения динамического предела текучести (табл. 2). Хотя следует отметить, что в наводороженном образце наблюдается более интенсивное образование пор и микротрещин и более заметное уменьшение величины откольной прочности. Тем не менее, существенного влияния наводороживания стали ЭИ659 на изменение ее динамической прочности не наблюдается.

Таблица 2

Результаты ударно-волновых экспериментов

| Материал | Тип образцов | $W_0$ ,<br>м/с | $\Delta_{отк}$ ,<br>мм | $Y_g$ ,<br>ГПа | $\sigma_{отк}$ ,<br>ГПа |
|----------|--------------|----------------|------------------------|----------------|-------------------------|
| ЭИ659    | I            | 359            | 2,0                    | 1,0            | 4,0                     |
|          | II           | 360            | 2,2                    | 1,1            | 3,4                     |
| 30ХГСА   | I            | 204            | 2,5                    | 1,1            | 1,3                     |
|          |              | 207            | 2,7                    | 1,5            | 1,7                     |
|          |              | 520            | 2,4                    | 1,1            | 1,9                     |
|          | II           | 193            | 1,6                    | 0,7            | —                       |
|          |              | 198            | 1,7                    | 0,4            | —                       |
|          |              | 240            | 1,5                    | 0,7            | —                       |
|          |              | 241            | 1,4                    | 0,7            | —                       |

Таким образом, полученные в ударно-волновых экспериментах данные свидетельствуют о непротиворечивости выводов о влиянии водорода на прочностные характеристики исследуемых марок стали, сделанных на основе результатов квазистатических испытаний.

## Заключение

Впервые с использованием квазистатических ( $\dot{\epsilon} \approx 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ) и ударно-волновых ( $\dot{\epsilon} \approx 5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ) испытаний проведено исследование влияния водорода на пластические и прочностные характеристики сталей 30ХГСА и ЭИ659.

Показано что сталь ЭИ659 более устойчива к воздействию водорода, чем сталь 30ХГСА, что объясняется легированием стали ЭИ659 более сильными карбидообразующими элементами (вольфрамом, ванадием) по сравнению со сталью 30ХГСА (марганец, хром). В результате карбидные фазы стали ЭИ659 являются более водородоустойчивыми и граница обезуглероживания при воздействии водорода смещается в сторону более высоких температур, давлений и времени выдержки.

Несмотря на заметное водородное охрупчивание, характеристики пластичности стали ЭИ659 по величине остаются на достаточно высоком уровне ( $\delta \geq 10 \%$  и  $\psi \geq 20 \%$ ), а прочностные характеристики практически не изменяются, ее можно рекомендовать в качестве материала конструкций, работающих в контакте с водородом при высоких давлении и температуре и она, по сравнению со сталью 30ХГСА, является более предпочтительным конструкционным материалом оболочек, работающих в контакте с водородом при высоких давлениях и температурах в условиях ударно-волновых нагружений.

## Список литературы

1. Черепанов Г. П. Механика хрупкого разрушения. М.: Наука, 1974.
2. Калачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985. С. 217.
3. Швед М. М. Изменение эксплуатационных свойств железа и стали под влиянием водорода. Киев: Наукова думка, 1985. С. 120.
4. Галактионова Н. А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967.
5. Арчаков Ю. А. Водородная коррозия стали. М.: Металлургия, 1985.
6. Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования: Сб. статей / Под ред. А. А. Юхимчука. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2009. С. 697.
7. Фортов В. Е. Экстремальные состояния вещества. М.: Физматлит, 2009.
8. Козырев А. С. Газодинамический термоядерный синтез. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2005. С. 144.
9. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
10. Минеев В. Н., Погорелов В. П., Иванов А. Г. // ФГВ. 1978. 14. 129.
11. Barker L. M., Hollenbach R. E. // J. Appl. Phys. 1972. 43. 4665.
12. Канель Г. И., Разоренов С. В., Уткин А. В., Фортов В. Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: Янус-К, 1996.
13. Бликов А. О., Ерунов С. В., Огородников В. А. и др. // Сб. трудов «Х Харитоновские научные чтения. Мощные лазеры и исследования физики высоких плотностей энергии». Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2008.
14. Огородников В. А., Иванов А. Г., Лучинин В. И. и др. // ФГВ. 1999. 35. 105.

СЕКЦИЯ 3

**ГИДРИДЫ  
И ГИДРИДНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

---

---

## ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРИДОВ В ОБОЛОЧКАХ НЕГЕРМЕТИЧНЫХ ТВЭЛОВ ВВЭР ВЫСОКОГО ВЫГОРАНИЯ

*Л. В. Киреева, А. В. Горячев, И. А. Иванова, И. Н. Волкова*

ОАО «Государственный научный центр –  
Научно-исследовательский институт атомных реакторов»

### Введение

При эксплуатации реакторов ВВЭР неизбежны случаи разгерметизации оболочек твэлов. Разгерметизация твэлов вызывает повышение активности в первом контуре вследствие выхода продуктов деления и может привести к внеплановой остановке реактора или к дополнительной задержке при плановой остановке, связанной с поиском негерметичных ТВС. Как внеплановые остановки, так и задержка перегрузки активной зоны приводят к снижению коэффициента использования установленной мощности реактора, что отрицательно влияет на экономические показатели АЭС.

В связи с этим возникают две важные задачи: оценка возможности работы реактора с негерметичным твэлом, по крайней мере, до очередной плановой остановки и ускорение поиска негерметичной ТВС.

С целью сокращения времени поиска негерметичной ТВС разработан код РТОП-СА, при помощи которого по данным системы контроля активности теплоносителя реактора можно примерно определить выгорание ТВС, в которой произошла разгерметизация твэла, еще до остановки реактора. Эта информация используется для целенаправленного поиска негерметичной ТВС в группе ТВС с выгоранием, близким к предсказанному кодом, что сокращает длительность данной операции.

Оценка возможности продолжения эксплуатации негерметичной ТВС обычно проводится по результатам послереакторных исследований разгерметизировавшихся твэлов.

В результате таких исследований оцениваются время и режим эксплуатации негерметичных твэлов, которые позволят избежать обширного разрушения оболочки и чрезмерного загрязнения теплоносителя.

Для отладки и верификации расчетных моделей кода РТОП-СА в реакторе МИР проведен эксперимент, моделирующий облучение высоковыгоревшего твэла со сквозным дефектом оболочки при проектных параметрах эксплуатации в реакторе ВВЭР-1000.

Основной целью испытаний было исследование выхода продуктов деления при работе негерметичного твэла.

Для оценки состояния твэла после испытаний проведены его исследования в защитных камерах. Кроме оценки состояния исходного дефекта и распределения продуктов деления в топливе, необходимых для интерпретации

данных внутриреакторных измерений, значительный интерес в этих исследованиях представляла оценка состояния топливного сердечника и характера гидрирования оболочки твэла с высоким выгоранием. Этот интерес продиктован тем, что, несмотря на достаточно большое количество проведенных исследований негерметичных ТВС, в настоящее время отсутствуют данные о поведении твэлов ВВЭР, разгерметизировавшихся при выгорании 60 МВт·сут/кгU. При этом выгорании исчезает зазор топливо-оболочка. В связи с этим возникает вопрос о применимости модели образования вторичного дефекта, в которой изменение состава газовой среды в зазоре топливо-оболочка рассматривается как основной процесс, приводящий к деградации оболочки негерметичного твэла.

В данной работе приведены результаты исследования структуры топлива и оболочки испытанного твэла. Проведено сравнение выявленных особенностей поведения твэла с высоким выгоранием топлива с существующей моделью образования вторичного дефекта оболочки.

### Параметры и условия испытаний экспериментального твэла

Экспериментальный твэл (рис. 1) состоял из фрагмента штатного твэла ВВЭР–1000, облученного до выгорания 60 МВт·сут/кгU, к верхней части которого через переходную втулку был приварен отрезок необлученной оболочки из сплава Э110. С торцов твэла приварены концевые детали. Искусственный дефект был создан в центре необлученной трубки в виде сквозного отверстия диаметром 1 мм. Через дефект и центральный канал диаметром 2 мм в переходной втулке в течение эксперимента теплоноситель поступал в твэл, а продукты деления выходили в теплоноситель.

Твэл был облучен в реакторе МИР в течение 20 суток при максимальной линейной мощности 150 Вт/см.

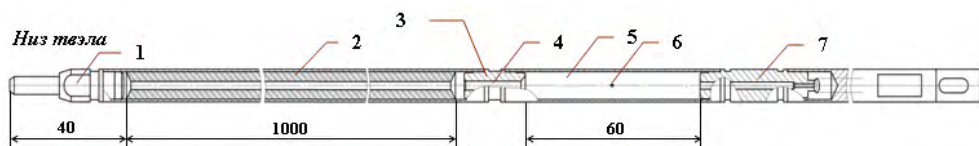


Рис. 1. Схема экспериментального твэла: 1 – нижняя концевая деталь; 2 – топливный сердечник; 3 – переходная втулка; 4 – центральный канал; 5 – необлученная трубка, 6 – искусственный дефект; 7 – верхняя концевая деталь

### Результаты послереакторных исследований

При осмотре твэла не выявлено изменения внешнего вида поверхности оболочки. В результате измерений диаметра, гамма-сканирования и рентгено-радиографии твэла не обнаружено деформации оболочки и разрушений топливного сердечника.

Исследования структуры топлива и оболочки проведены в сечениях: 70, 450, 850, 900 и 950 мм по высоте топливного сердечника. В продольном сече-

нии 920–935 мм исследовано состояние стыка топливных таблеток. По результатам исследования были выявлены следующие особенности поведения высоковыгоревшего твэла:

**Гидрирование оболочки.** В сечениях 70, 850 и 900 мм на внутренней поверхности оболочки было обнаружено образование плотных гидридов (рис. 2). Такие гидриды наблюдались на участках выхода к оболочке радиальных трещин топливной таблетки.

В большинстве случаев на участках образования гидридов оксидная пленка на внутренней поверхности оболочки не имела разрывов, которые могли быть выявлены оптической микроскопией (рис. 2,б).

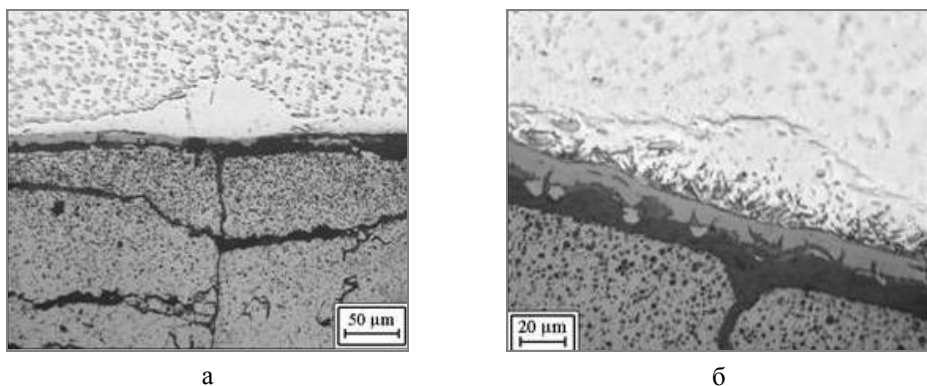


Рис. 2. Образование гидридов на внутренней поверхности оболочки (сечение 70 мм): а – с разрывами в оксидной пленке; б – с плотной оксидной пленкой

**Окисление и газовое распухание топлива.** В верхней части топливного сердечника (до сечения 850 мм) обнаружено окисление поверхности центрального отверстия и краев радиальных трещин (рис. 3,а).

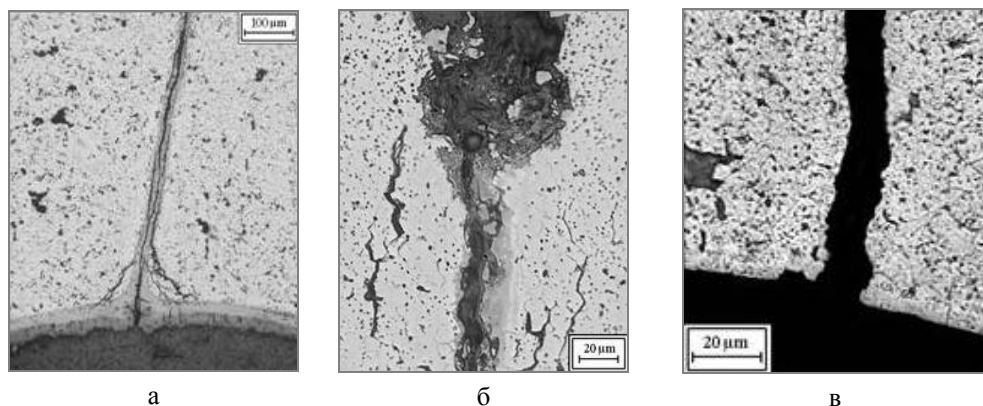


Рис. 3. Структура топлива после испытаний: а – окисление топлива на поверхности радиальной трещины и центрального отверстия (сечение 950 мм); б – окисление топлива на стыке топливных таблеток (продольное сечение 920–935 мм); в – неокисленное топливо на поверхности радиальной трещины и центрального отверстия (сечение 450 мм)

Также наблюдалось окисление поверхности стыка топливных таблеток от центрального отверстия до начала фаски (рис. 3,б). В центральном и нижнем исследованных сечениях (450 и 70 мм) окисления поверхности центрального отверстия и радиальных трещин таблеток не произошло (рис. 3,в). Во всех исследованных сечениях не обнаружено существенного газового распухания топлива.

### Обсуждение результатов

Образование плотных гидридов на внутренней поверхности оболочки указывает на начало процесса формирования вторичного дефекта. Этот процесс хорошо изучен на негерметичных твэлах различных АЭС, однако область их образования в исследованном твэле не согласуется с существующими представлениями о механизме зарождения вторичного дефекта. В твэлах ВВЭР с выгоранием до 50 МВт·сут/кгU, при котором еще сохраняется зазор топливо-оболочка, образование вторичного дефекта происходит на удалении около 2500–3500 мм от первичного дефекта.

В модели, разработанной по результатам исследований дефектных твэлов [1], процесс образования вторичного дефекта связывается с изменением состава среды в зазоре топливо-оболочка. Согласно этой модели при попадании воды через дефект в зазоре топливо-оболочка происходит окисление топлива, продуктов деления и внутренней поверхности оболочки. В результате этих реакций образуется водород, замещающий пар ( $H_2O$ ) в зазоре топливо-оболочка по мере удаления от дефекта (рис. 4).

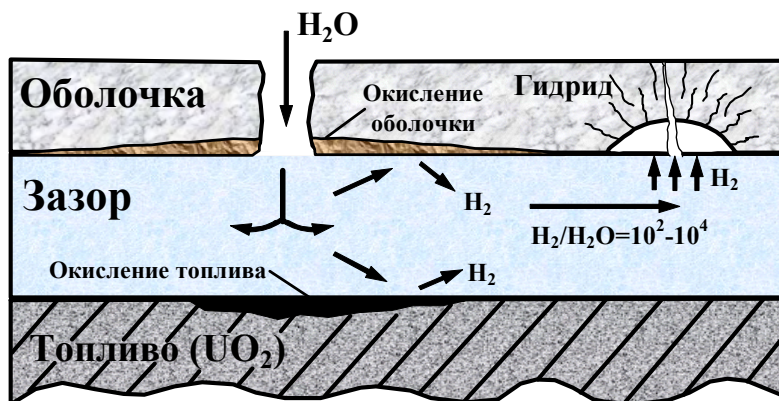


Рис. 4. Схема образования вторичного дефекта в оболочке твэлов с выгоранием до 60 МВт·сут/кгU

Образовавшийся водород может проникать в оболочку. Однако окисление внутренней поверхности оболочки паром даже на участках дефектов оксидной пленки создает плотный оксидный слой, через который проникновение водорода невозможно. По мере удаления от дефекта концентрация водорода в зазоре увеличивается, из-за недостаточной концентрации пара окисле-

ние оболочки прекращается, и водород может проникать в оболочку через трещины в оксидной пленке. Так начинается процесс локального гидрирования оболочки с образованием плотных гидридов на внутренней поверхности.

Развитие этого процесса приводит к охрупчиванию оболочки и ее разрушению (вторичный дефект). В работе [1] было определено, что для начала гидрирования оболочки содержание водорода в паре должно составлять  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} \sim 10^2 - 10^4$ . Именно постепенным замещением пара водородом в данной модели объясняется образование вторичного дефекта на значительном расстоянии от участка разгерметизации оболочки. В работе [2] было также показано, что образование вторичного дефекта в твэлах с выгоранием топлива до 60 МВт·сут/кгU зависит от размера первичного дефекта. Если размер дефекта превышает так называемый критический размер дефекта (до 1 мкм<sup>2</sup>), то пара в зазор топливо-оболочка будет поступать достаточно, чтобы на всей внутренней поверхности оболочки образовалась оксидная пленка, препятствующая поглощению водорода.

Результаты проведенных исследований выявили локальное гидрирование внутренней поверхности оболочки на малом расстоянии от первичного дефекта. Это показывает, что оксидная пленка, образующаяся на внутренней поверхности оболочки вследствие контакта с топливом при выгорании более 50 МВт·сут/кгU (рис. 2), не защищала ее от проникновения водорода, или дефекты в ней не «залечивались» вследствие окисления паром. В исследованном твэле при отсутствии зазора топливо-оболочка пар поступал к оболочке по радиальным трещинам и стыкам топливных таблеток из центрального отверстия, и его обогащение водородом могло происходить только за счет окисления топлива.

Как отмечалось выше, такое окисление наблюдалось на поверхности центрального отверстия и трещин таблеток в верхней части топливного сердечника. Однако в работах [3, 4] показано, что содержание водорода в паре при окислении топлива не может превышать  $1 \cdot 10^{-4}$ , которая по рассмотренной выше модели недостаточна для образования вторичного дефекта. Более того, термодинамический расчет [4] показывает, что в условиях окисления непроточным паром, с накоплением продукта реакции – водорода, невозможно образование высших оксидов урана –  $\text{U}_4\text{O}_9$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Их обнаружение в верхней части топливного сердечника (рис. 3) может быть объяснено проникновением воды или парокапельного потока из отверстия в переходной детали вследствие положения искусственного дефекта выше топливного сердечника, а отсутствие в нижней части – повышением концентрации водорода, что не противоречит результатам работ [3, 4]. Однако это не объясняет противоречия между максимальной концентрацией водорода в паре за счет окисления топлива и образованием плотных гидридов в оболочке.

Таким образом, существующая модель образования вторичного дефекта не объясняет явлений гидрирования оболочки, наблюдавшихся в исследованном твэле.

Можно предположить, что в данном случае на гидрирование оболочки влияют дополнительные факторы, одним из которых является облучение, приводящее к радиолузу пара с образованием более реактивных, чем  $\text{H}_2\text{O}$ , про-

дуктов, например,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , которые могут сместить равновесие реакции окисления топлива, однако оценка влияния радиолиза требует дополнительной экспериментальной проверки.

Следует также отметить, что эксперименты по определению предельной концентрации водорода при окислении  $\text{UO}_2$  паром [3] были проведены при давлении, не превышающем 70 МПа, тогда как давление теплоносителя при испытании исследованного твэла составляло 160 МПа. В работе [5] сделано предположение, что облучение может влиять на диффузию водорода в оксиде циркония, вследствие чего предельное для начала гидрирования оболочки отношение  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  может снизиться до  $1 \cdot 10^{-1}$ . Но и такая концентрация водорода не может быть достигнута при окислении топлива.

Образование вторичных дефектов по всей длине топливного сердечника может привести к разрушению твэла и существенному загрязнению теплоносителя продуктами деления и частицами топлива. Объяснение данного эффекта требует специальных экспериментов с моделированием условий облучения негерметичного твэла в реакторе. Для оценки динамики развития вторичных дефектов необходимы эксперименты с более продолжительным облучением негерметичного твэла, а также послереакторные исследования твэлов штатных ТВС, разгерметизировавшихся в активной зоне АЭС при выгорании более 50 МВт·сут/кгU.

Ввиду того, что диаметр искусственного дефекта в исследованном твэле составлял 1 мм, и это не повлияло на начало образования плотных гидридов, можно сделать вывод, что размер дефекта в твэлах с высоким выгоранием не влияет на зарождение вторичных дефектов.

Важным результатом является также то, что в испытанном твэле не было обнаружено признаков перегрева топлива до температуры интенсивного газового распухания топлива, обычно наблюдаемого в негерметичных твэлах с меньшим выгоранием. Это объясняется тем, что в отсутствие зазора топливо-оболочка состав газовой среды в твэле не оказывает существенного влияния на теплопередачу от топлива к оболочке.

## Заключение

Проведены послереакторные исследования экспериментального твэла с выгоранием 60 МВт·сут/кгU с искусственным дефектом оболочки, облученного в реакторе МИР в течение 20 суток при максимальной линейной мощности 150 Вт/см.

Выявлены следующие особенности в поведении высоковыгоревшего твэла:

1. Зарождение множественных вторичных дефектов оболочки происходит по всей длине топливного сердечника на участках выхода к оболочке радиальных трещин в таблетках. Оксидная пленка, образующаяся на внутренней поверхности оболочки при контакте с топливом, не защищает оболочку от гидрирования.

2. В твэлах с высоким выгоранием топлива размер первичного дефекта не является ограничивающим фактором для образования вторичных дефектов оболочки.

3. Разгерметизация твэла не приводит к существенному повышению температуры топлива.

4. Более точный прогноз поведения негерметичного твэла может быть сделан при увеличении длительности испытаний, а также по результатам исследования штатных твэлов, разгерметизировавшихся при выгорании более 50 МВт·сут/кгU.

### Список литературы

1. Locke D. H. The behaviour of defective reactor fuel // Nuclear Engineering and Design, 1972. Vol. 21. P. 318–330.

2. Lewis B. J., Macdonald R. D., Ivanoff N. V., Iglesias F. C. A review of fuel performance and fission product release studies for defected fuel elements // Proceeding of a technical committee meeting «Fuel failure in normal operation of water reactors: experience, mechanisms and management». Dimitrovgrad, 26–29 May, 1992, IAEA-TECDOC-709. P. 79–100.

3. Olander D. R., Yeon Soo Kim, Wei-E Wang, Suresh K. Yagnik. Steam oxidation of fuel in defective LWR rods // J. of Nuclear Materials. 1999. Vol. 270. P. 11–20.

4. Higgs J. D., Lewis B. J., Thompson W. T., He Z. A conceptual model for the fuel oxidation of defective fuel // Ibid. 2007. Vol. 366. P. 99–128.

5. Evdokimov I. A., Sorokin A. A., Kanukova V. D., Likhanskii V. V. A mechanistic approach to develop the secondary hydriding criteria. 8 th International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support. Helena Resort, Bulgaria, 26 September – 04 October, 2009.

## **Изучение процесса термического разложения мелкодисперсного порошка гидрида циркония в потоке инертного газа-носителя**

*Е. Ф. Искандарова, В. В Рудских, В. И. Капитонов*

ФГУП «ПО "Маяк"», г. Озерск, Челябинская область

В работе показана принципиальная возможность исследования закономерностей разложения твердых веществ весовым методом, изучена кинетика разложения мелкодисперсного порошка гидрида циркония в потоке инертного газа-носителя, модифицирована методика получения порошка циркония.

### **Введение**

Промышленная реализация любого технологического процесса требует знания его кинетических характеристик. Изучение кинетики гетерогенных химических реакций с участием твердой фазы связано с целым рядом трудностей. Зависимость активности исходных твердых веществ от методики приготовления, последующей обработки, степени дисперсности приводят к неудовлетворительной воспроизводимости результатов опытов, существенному несоответствию данных, опубликованных разными авторами.

В представленной работе предложена методика исследования закономерностей разложения твердых веществ весовым методом на примере порошка циркония, исследован процесс термического разложения мелкодисперсного порошка гидрида циркония в потоке инертного газа-носителя.

### **Объект исследования и задачи**

Объектом исследования выступал мелкодисперсный порошок гидрида циркония с исходным содержанием водорода, близким к стехиометрическому ( $238 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Порошок был получен измельчением насыщенного водородом электролитического циркония [1] в лабораторной планетарной мельнице МПЛ-01.

В работе была поставлена задача получить мелкодисперсный порошок циркония с остаточным значением массовой доли водорода менее 0,2 %.

### **Аппаратурное оформление**

Свойства системы цирконий – водород накладывают определенные ограничения на возможные варианты практической реализации процесса термического разложения гидрида циркония. При постоянной температуре равновесное давление газовой фазы над гидридом, по мере уменьшения содержания водорода в металле, резко падает [2]. Высокая степень разложения гидрида

циркония будет достигнута только в том случае, если обеспечен непрерывный отвод выделяющегося газа из реакционной зоны. Осуществляя процесс разложения в потоке инертного газа, можно добиться эффективного удаления газообразных продуктов реакции с поверхности твердой фазы. В данной работе в качестве газа-носителя выбрали аргон.

Для исследования особенностей кинетики процесса термического разложения мелкодисперсного порошка гидрида циркония в потоке инертного газа-носителя была использована лабораторная термогравиметрическая установка. Технологическая схема термогравиметрической установки изображена на рис. 1.

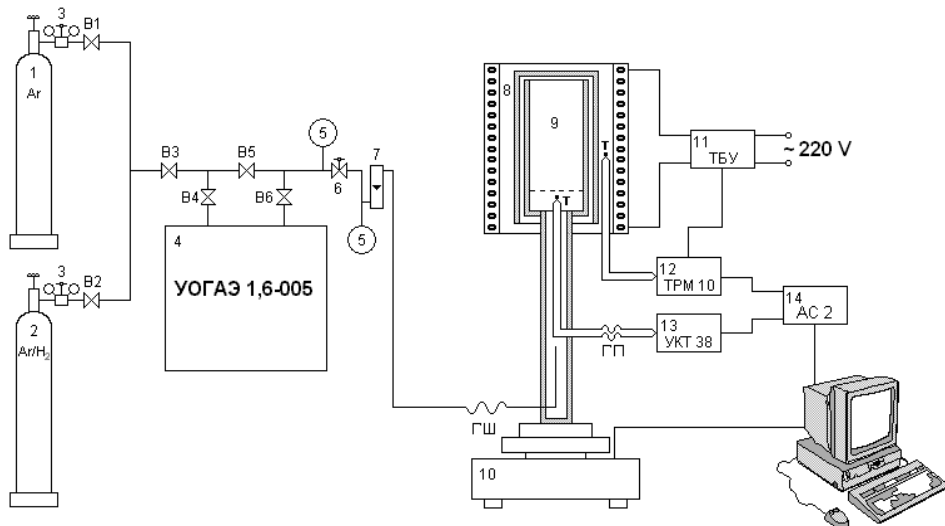


Рис. 1. Технологическая схема лабораторной термогравиметрической установки: В1 – В6 – вентили; Т – термopаpa; ГШ – гибкий шланг; ГП – гибкий провод; 1 – баллон с аргoном, 2 – баллон с аргoно-водородной смесью; 3 – редуктор; 4 – установка глубокой очистки газов УОГАЭ 1,6-0,005; 5 – манометр, 6 – вентиль тонкой регулировки; 7 – ротаметр; 8 – печь сопротивления; 9 – реактор; 10 – электронные весы «Sartorius»; 11 – тиристорный блок управления; 12 – измеритель-регулятор температуры ТРМ 10; 13 – измеритель температуры многоканальный УКТ 38; 14 – адаптер сети АС 2

Лабораторная термогравиметрическая установка позволяет не только исследовать кинетику гетерогенных химических реакций с участием твердой фазы, но и нарабатывать мелкодисперсные порошки гидридообразующих металлов.

Процесс разложения проводили в выполненном из коррозионностойкой стали проточном аппарате (реакторе) объемом  $\sim 100 \text{ см}^3$ , размещенном в шахтной печи сопротивления. Порошок гидрида циркония помещали в аппарат на четырех реакционных тарелках с сетчатым дном.

Компримированный аргон предварительно очищали от примесей кислорода и влаги на установке глубокой очистки газов УОГАЭ 1,6-005 и через вентиль тонкой регулировки и ротаметр подавался в реактор. Линейная скорость газа-носителя была установлена, исходя из минимизации пылеуноса, и составляла  $1 \text{ см/с}$ .

Аппарат дегидрирования подключали к газовым линиям посредством гибких тонких полимерных трубок, что позволило разместить его на платформе электронных прецизионных весов и проводить взвешивания по ходу процесса разложения. В работе использовали электронные прецизионные весы LP 3200 D фирмы «Sartorius» с верхним пределом взвешивания 2200 г и погрешностью измерения 0,001 г.

Температуру в печи сопротивления и реакторе контролировали с помощью хромель-алюмелевых термопар. Регулирующую термопару печи соединяли с цифровым микропроцессорным измерителем-регулятором температуры ТРМ 10. Требуемое значение рабочей температуры вводили в память регулятора, с помощью которого в автоматическом режиме разогревалась печь и поддерживалось выставленное значение температуры. Показания измерительной термопары, размещенной внутри реактора, контролировали многоканальным цифровым измерителем-регистратором температуры УКТ 38.

Измеритель-регистратор температуры и электронные весы посредством интерфейса RS-232C были связаны с персональным компьютером. Результаты измерений с помощью специального программного обеспечения считывались и протоколировались в файл данных. По завершении эксперимента накопленные данные обрабатывали в универсальном пакете математических программ SciLab.

Непрерывный контроль за ходом процесса разложения осуществляли, выполняя периодические взвешивания реактора. По достижении заданного значения содержания водорода в порошке гидрида циркония процесс дегидрирования прекращали. Содержание водорода в порошке гидрида циркония рассчитывали по формуле 1:

$$C_i = \frac{C_0 m_n - \frac{(m_0 - m_i)}{M_{H_2}} V_n}{m_n - m_0 + m_i}, \quad (1)$$

где  $C_i$  – содержание водорода в порошке в текущий момент времени, см<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/г порошка;  $C_0$  – начальное содержание водорода в порошке, см<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/г порошка;  $m_i$  – показания весов в текущий момент времени, г;  $m_0$  – показания весов в начальный момент времени, г;  $m_n$  – масса исходной навески порошка гидрида циркония, г;  $M_{H_2}$  – молярная масса водорода, г/моль;  $V_n$  – объем одного моля идеального газа при нормальных условиях, см<sup>3</sup>/моль.

## Выполнение эксперимента и обсуждение результатов исследования

### *Получение мелкодисперсного порошка циркония в потоке инертного газа-носителя*

Для получения за приемлемое время мелкодисперсных порошков циркония с малым содержанием водорода процесс дегидрирования необходимо проводить при температуре не менее 600 °С. Зависимость растворимости водорода в цирконии при атмосферном давлении показана на рис. 2.

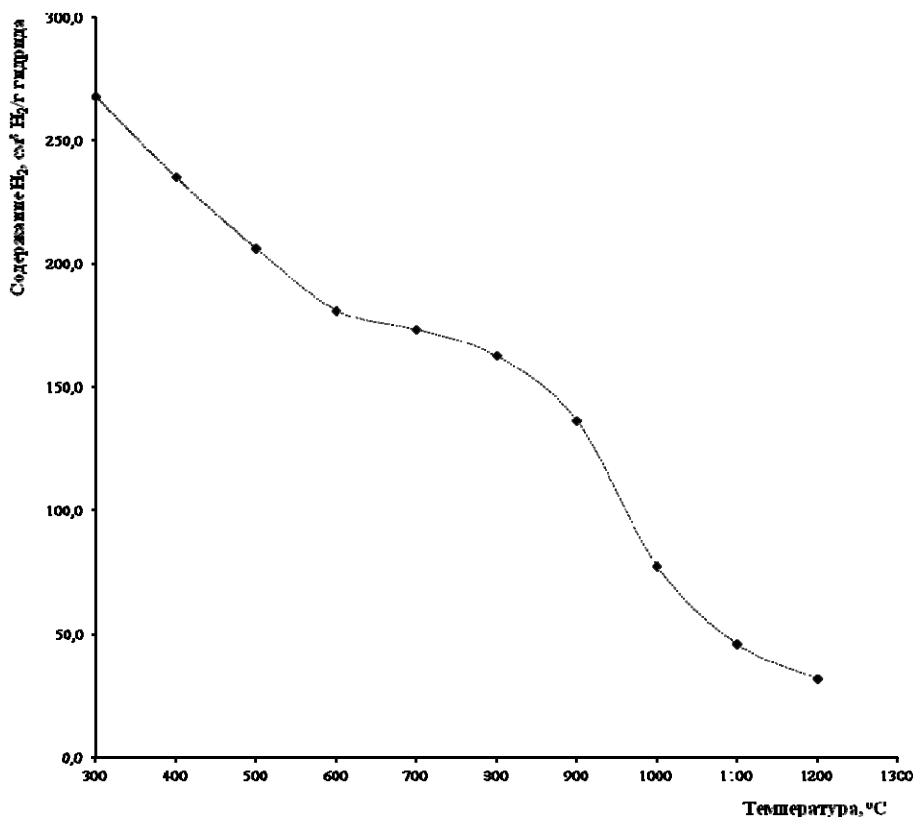


Рис. 2. Растворимость водорода в цирконии при атмосферном давлении [2]

Однако, мелкодисперсные порошки металлов при температуре, превышающей 500  $^{\circ}C$ , интенсивно спекаются и укрупняются. Для получения мелкодисперсного порошка циркония установку дегидрирования по ходу процесса разложения необходимо периодически останавливать, разгружать и измельчать образовавшийся спек.

Дегидрирование порошка гидрида циркония проводили при температуре около 700  $^{\circ}C$  в две стадии, с промежуточным измельчением образовавшегося спека в лабораторной планетарной мельнице МПЛ-01.

Навеску порошка загружали в реактор лабораторной термогравиметрической установки. После продувки реактора в течение 30 мин аргоном при комнатной температуре запускали процесс разложения. Содержание водорода в металле по ходу дегидрирования контролировали весовым методом.

Первую стадию дегидрирования провели в течение 9 ч и завершили при достижении содержания водорода 98  $см^3 H_2/г$  порошка. Термограмма разложения гидрида циркония на первой стадии дегидрирования представлена на рис. 3. После измельчения в планетарной мельнице (сначала в ступке до размера 1 мм) в течение 30 мин полученный порошок гидрида циркония направили на вторую стадию дегидрирования.

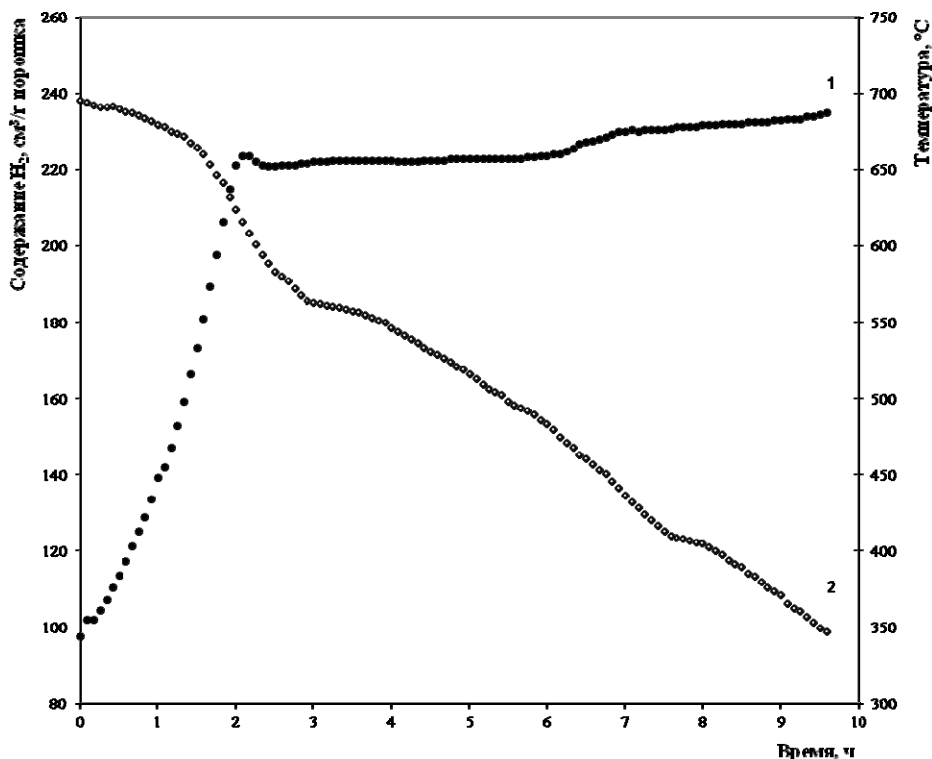


Рис. 3. Термограмма разложения гидрида циркония. Первая стадия дегидрирования:  
1 – Температура в реакторе, °C; 2 – Содержание водорода в цирконии,  $\text{см}^3 \text{H}_2/\text{г}$  порошка

Особенностью кинетики разложения мелкодисперсного порошка гидрида циркония в потоке инертного газа-носителя является существенное, от 2 до 6 раз, падение скорости газовыделения с уменьшением содержания водорода в металле. При этом спекание порошка не оказывает заметного влияния на скорость разложения – после измельчения спека скорость газовыделения возросла несущественно.

Вторую стадию провели в течение 8 ч и завершили при достижении содержания водорода  $49 \text{ см}^3 \text{H}_2/\text{г}$  порошка. Термограмма разложения гидрида циркония на второй стадии дегидрирования представлена на рис. 4. От полученного после измельчения в планетарной мельнице и просева через сито с размером ячеек 40 мкм порошка отобрали пробу на анализ массовой доли водорода.

Результаты анализа полученного продукта показали, что за две стадии дегидрирования общей продолжительностью 17 ч при температуре в аппарате разложения порядка  $700^\circ\text{C}$  получить порошок циркония с требуемым содержанием водорода не удалось. Значение массовой доли водорода в порошке составило 0,43 %. Кроме того, выход фракции порошка с размерами частиц менее 40 мкм не превысил 60 %. Интенсивное спекание мелкодисперсного порошка циркония при температуре  $700^\circ\text{C}$  затрудняет получение кондиционного продукта.

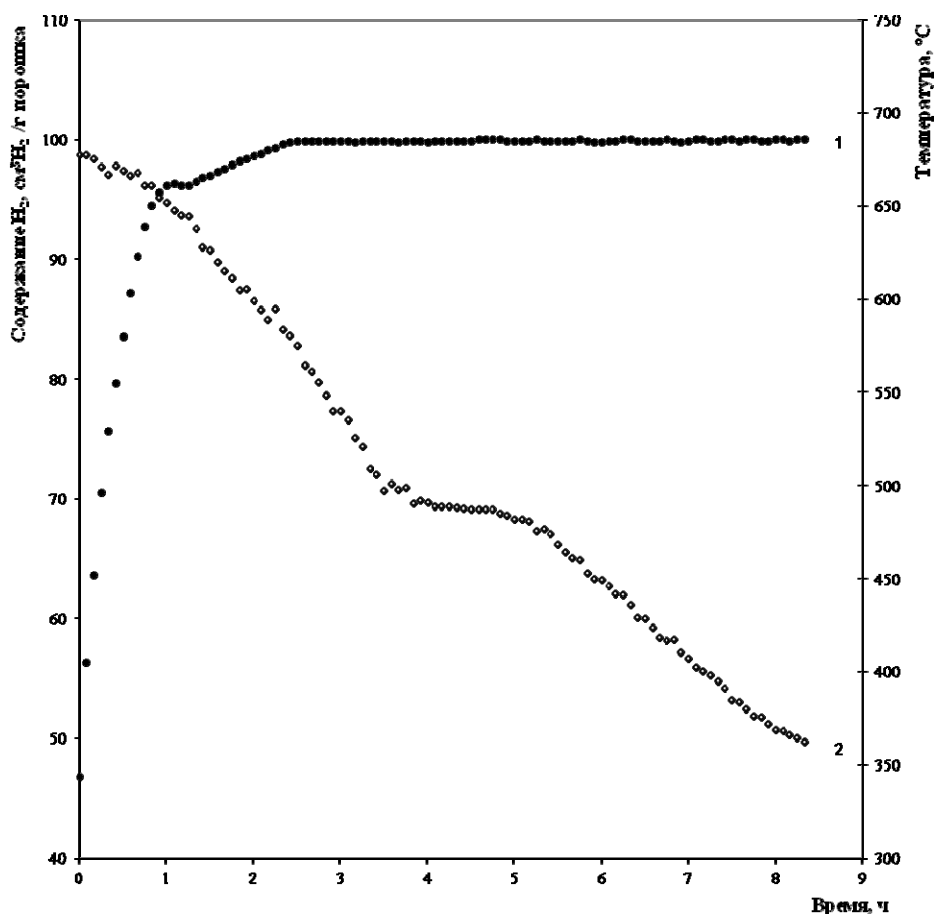


Рис. 4. Термограмма разложения гидрида циркония. Вторая стадия дегидрирования  
1 – Температура в реакторе, °C; 2 – Содержание водорода в цирконии, см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/г порошка

*Получение мелкодисперсного порошка циркония методом дегидрирования  
в присутствии вещества-разъединителя*

Для преодоления возникших затруднений было решено модифицировать методику получения порошка, воспользовавшись веществами-разъединителями.

В современной порошковой металлургии, при проведении высокотемпературных операций с мелкодисперсными порошками гидридов металлов, применяются специально подобранные вещества-разъединители, позволяющие уменьшить интенсивность спекания порошковых материалов и повысить температуру технологических процессов [3]. В таблице приведены вещества, используемые в качестве разъединителей.

## Свойства веществ-разъединителей [4, 5]

| Соединение        | Температура плавления, °С | Растворимость в воде при 20 °С, г/100 г H <sub>2</sub> O |
|-------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------|
| MgO               | Более 2800                | Не растворим                                             |
| CaO               | 2585                      | Взаимодействует с водой                                  |
| BaO               | 1923                      | 1,5                                                      |
| NaF               | 995                       | 4,2                                                      |
| NaCl              | 800                       | 36,0                                                     |
| KF                | 846                       | 95,0                                                     |
| KCl               | 770                       | 34,0                                                     |
| MgCl <sub>2</sub> | 718                       | 54,5                                                     |
| CaCl <sub>2</sub> | 772                       | 74,5                                                     |
| BaCl <sub>2</sub> | 962                       | 35,7                                                     |

Вещества-разъединители представляют собой мелкодисперсные порошки химически инертных веществ, способные в смеси с порошком гидрида сократить общую площадь взаимного контакта частиц. После завершения дегидрирования необходимо отделить готовый порошок от разъединителя. Сравнительно легко осуществить разделение порошков выщелачиванием. Поэтому в качестве разъединителей используют вещества, хорошо растворимые в воде или в слабых водных растворах минеральных кислот. Дополнительными требованиями, предъявляемыми к веществам-разъединителям, являются высокая (более 800 °С) температура плавления и низкая летучесть. Вещества-разъединители не должны быть гигроскопичны или способны образовывать кристаллогидрат (так как цирконий при повышении температуры реагирует с водой).

При выборе веществ-разъединителей, предназначенных для работы с порошками циркония, необходимо учитывать высокое сродство этого металла к кислороду. Как следствие, при работе с порошком циркония нельзя использовать разъединители – соли кислородсодержащих кислот.

Так, смеси мелкодисперсного порошка циркония с сульфатами способны гореть без доступа воздуха за счет кислорода, входящего в сульфат [6].

Из неорганических соединений с цирконием не взаимодействуют оксиды и галогениды щелочных и щелочноземельных металлов.

Для получения мелкодисперсного порошка циркония методом дегидрирования в присутствии веществ-разъединителей в качестве разъединителя был выбран оксид кальция. Схема получения мелкодисперсного порошка циркония методом дегидрирования в присутствии оксида кальция представлена на рис. 5.

Оксид кальция (CaO) был получен путем прокаливания оксалата кальция в лабораторной термогравиметрической установке при температуре 800 °С в течение 3 ч в потоке аргона.

Степень разложения оксалата кальция контролировали весовым методом, процесс проводили до достижения постоянной массы. Реактор разгружали в инертной атмосфере (аргон) перчаточного бокса. Полученный порошок просеивали через сито с размером ячеек 40 мкм. Подготовленный оксид кальция хранили в эксикаторе.

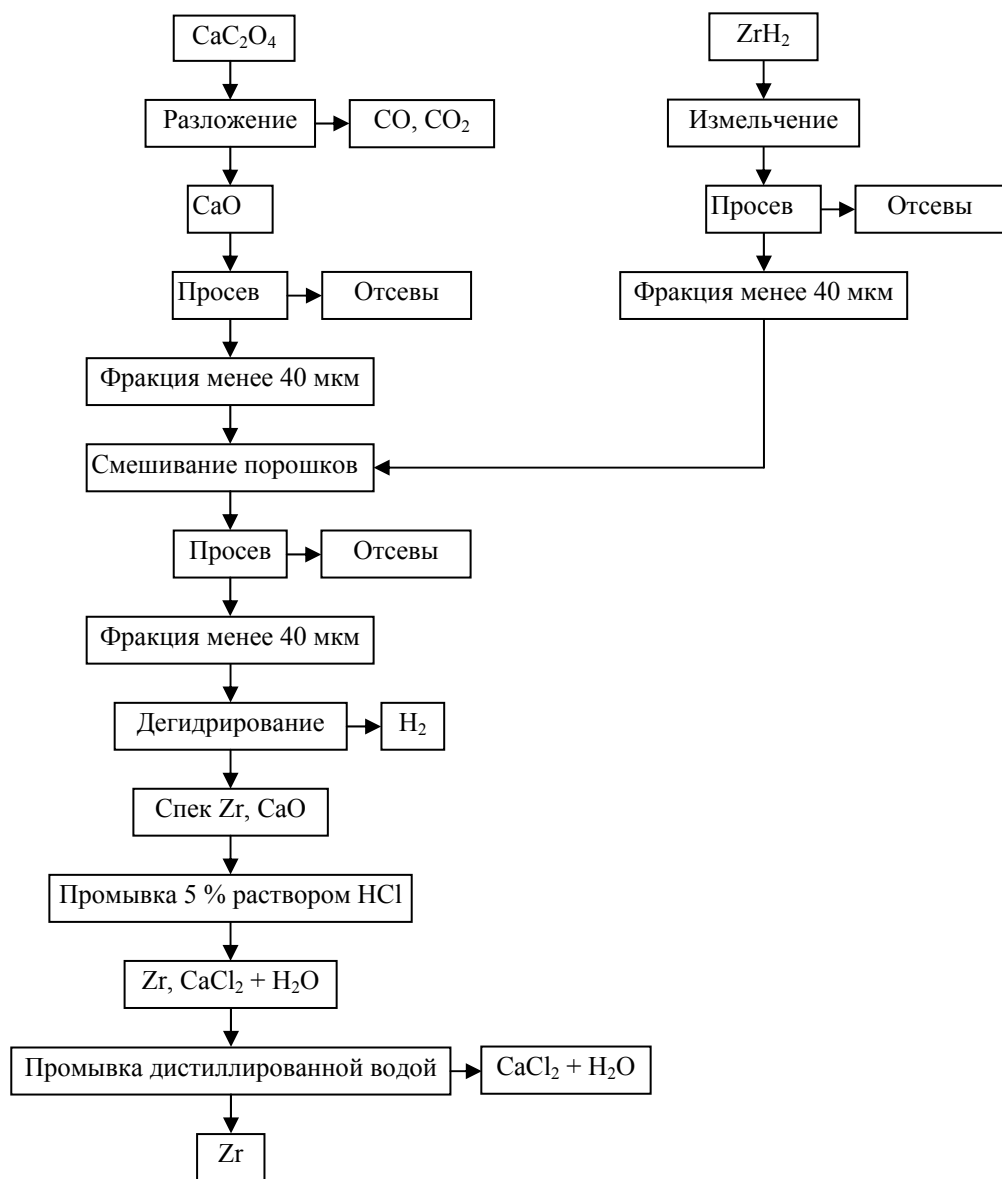


Рис. 5. Схема получения мелкодисперсного порошка циркония в присутствии оксида кальция

Перед дегидрированием в перчаточном боксе с инертной (аргон) атмосферой мелкодисперсный порошок циркония смешали с  $\text{CaO}$  (массовая доля оксида кальция в смеси 5 %) в латунной ступке и протерли полученную смесь через сито с размером ячеек 40 мкм. Процесс разложения провели в течение 7 ч на термогравиметрической установке в потоке аргона при температуре 800 °С в одну стадию. Термограмма разложения гидроксида циркония в присутствии оксида кальция представлена на рис. 6.

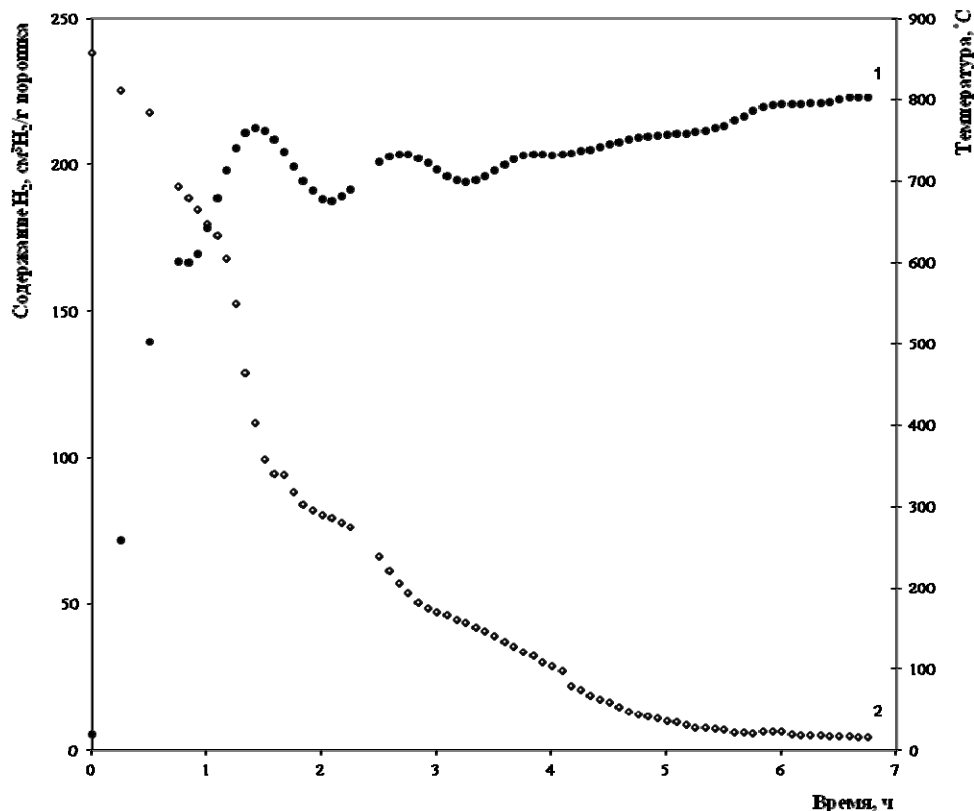


Рис. 6. Термограмма разложения гидрида циркония в присутствии оксида кальция: 1 – Температура в реакторе, °C; 2 – Содержание водорода в цирконии, см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/г порошка

Спек порошка циркония, выгруженный из реактора, был измельчен и промыт 5 % раствором соляной кислоты и дистиллированной водой. Несмотря на более высокую температуру процесса дегидрирования, с использованием вещества разъединителя спек порошка циркония получился более рыхлым, легко поддающимся измельчению и легко разрушающимся в растворе соляной кислоты.

Промывку порошка проводили в емкости из нержавеющей стали: порошок заливали водой, суспензию перемешивали в течение 30 мин с помощью перемешивающего устройства ПЭ-8100, и после отстаивания отделяли декантацией. Выполнили 3 промывки в растворе кислоты и 7 промывок в дистиллированной воде.

По окончании промывки порошок отфильтровали, высушили, просеяли в инертной (аргон) атмосфере перчаточного бокса через сито с размером ячеек 40 мкм и проанализировали на остаточное содержание водорода. Значение массовой доли водорода в порошке циркония составило 0,02 %.

Использование вещества-разъединителя позволило получить мелкодисперсный порошок циркония с требуемым содержанием водорода за приемлемое время дегидрирования.

## Выводы

1. Предложена методика исследования кинетики разложения мелкодисперсных порошков гидридов переходных металлов.
2. Исследована кинетика разложения порошка гидрида циркония в потоке инертного газа-носителя.
3. Показано, что применение веществ-разъединителей позволяет получать мелкодисперсные порошки циркония с массовой долей водорода 0,02 %.

## Список литературы

1. Цирконий. Порошок электролитический. ТУ 95 259-99.
2. Галактионова Н. А. Водород в металлах. М.: Metallurgizdat, 1959.
3. Антипин Л. Н., Дрозденко В. А., Олесов Ю. Г., Устинов В. С. Порошковая металлургия титана. М.: Металлургия, 1981.
4. Перельман Л. И. Краткий справочник химика. Л.: Госхимиздат, 1951.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1965.
6. Шидловский А. А. Основы пиротехники. М.: Государственное изд-во оборонной промышленности, 1954.

## СИНТЕЗ ГИДРИДОВ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

*Е. Ф. Искандарова, В. В. Рудских, В. И. Капитонов*

ФГУП «ПО "Маяк", г. Озерск, Челябинская область

В представленной работе показана принципиальная возможность гидрирования *d*-элементов IV группы взрывобезопасной смесью инертного газа и водорода, аргоно-водородной смесью, с содержанием водорода в инертном газе не более 7 об. % до содержания водорода, близкого к стехиометрическому.

### Введение

Традиционно гидриды металлов получают прямым гидрированием металла чистым водородом. Недостатками данного метода являются высокая пожаровзрывоопасность процесса гидрирования вследствие использования водорода под давлением выше атмосферного и большая погрешность при получении гидридов с заданным содержанием водорода.

В данной работе представлен способ получения гидридов *d*-элементов IV группы на примере циркония, исключающий необходимость работы с оборудованием под высоким давлением. В предложенном методе гидрирование ведется при атмосферном давлении пожаровзрывобезопасной смесью инертного газа и водорода — аргоно-водородной смесью с содержанием водорода не более 7 об. %, в протоке газа через аппарат с гидрируемым металлом, что позволяет упростить аппаратное оформление технологического процесса и не предъявлять специальных требований к помещению по пожаровзрывобезопасности.

### Объект исследования и задачи

Объектами исследования выступали порошок циркония электролитического марки ПЦЭ-ЗР [1] и сплав циркония с ниобием марки Э-110 [2] в виде металлической стружки толщиной 0,3–0,5 мм.

В работе была поставлена задача получить гидрид циркония с содержанием водорода близким к стехиометрическому.

### Аппаратурное оформление

Известно, что цирконий обратимо поглощает водород в количествах, уменьшающихся с повышением температуры при постоянном давлении водорода [3]. Изотермы абсорбции водорода цирконием изображены на рис. 1. Процесс заканчивается образованием соединений внедрения — гидридов, механические свойства которых существенно отличаются от свойства исходного металла.

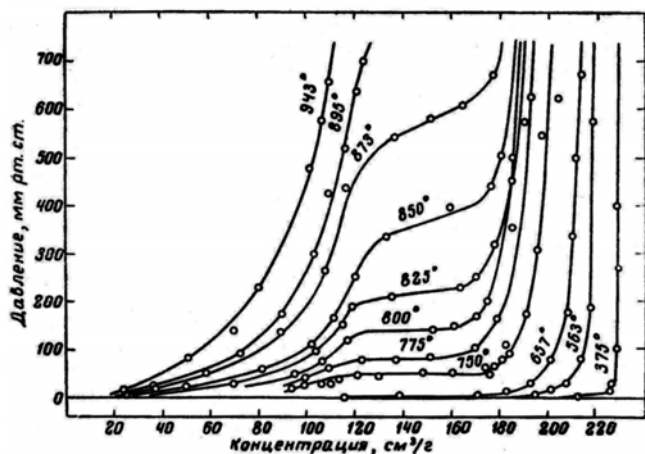


Рис. 1. Изотермы абсорбции водорода цирконием [3]

Для гидрирования порошка электролитического циркония и металлической стружки сплава циркония с ниобием марки Э–110 в потоке инертного газа-носителя была использована лабораторная термогравиметрическая установка. Технологическая схема термогравиметрической установки изображена на рис. 2.

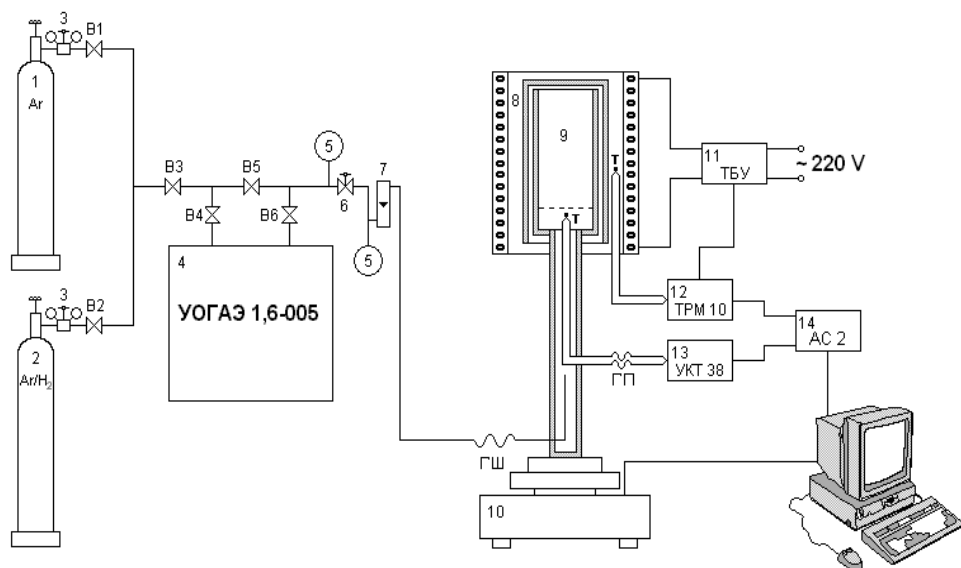


Рис. 2. Технологическая схема лабораторной термогравиметрической установки: В1 – В6 – вентили; Т – термopapa; ГШ – гибкий шланг; ГП – гибкий провод; 1 – баллон с аргоном, 2 – баллон с аргоно-водородной смесью; 3 – редуктор; 4 – установка глубокой очистки газов УОГАЭ 1,6-0,005; 5 – манометр, 6 – вентиль тонкой регулировки; 7 – ротаметр; 8 – печь сопротивления; 9 – реактор; 10 – электронные весы «Sartorius»; 11 – тиристорный блок управления; 12 – измеритель-регулятор температуры ТРМ 10; 13 – измеритель температуры многоканальный УКТ 38; 14 – адаптер сети АС 2

Процесс гидрирования проводили в выполненном из стали 12X18H10T проточном аппарате – реакторе «с проходным слоем» объемом  $\sim 100 \text{ см}^3$ , размещенном в шахтной печи сопротивления. При гидрировании электролитического порошка циркония материал помещали в аппарат на четырех реакционных тарелках с сетчатым дном, при гидрировании сплава циркония с ниобием стружку засыпали на  $\frac{2}{3}$  объема аппарата.

Компримированный аргон и аргоно-водородную смесь предварительно очищали от примесей кислорода и влаги на установке глубокой очистки газов УОГАЭ 1,6-005 и через вентиль тонкой регулировки и ротаметр подавали в реактор. Смесь продували при атмосферном давлении через слой металла при температуре образования гидрида. Линейная скорость газа была установлена, исходя из минимизации пылеуноса, и составила  $1 \text{ см/с}$ .

Аппарат гидрирования подключали к газовым линиям посредством гибких тонких полимерных трубок, что позволило разместить его на платформе электронных прецизионных весов и проводить взвешивания по ходу процесса гидрирования. В работе использовали электронные прецизионные весы LP 3200D фирмы «Sartorius» с верхним пределом взвешивания  $2200 \text{ г}$  и погрешность измерения  $0,001 \text{ г}$ .

Температуру в печи сопротивления и реакторе контролировали с помощью хромель-алюмелевых термопар. Регулирующую термопару печи соединяли с цифровым микропроцессорным измерителем-регулятором температуры ТРМ 10. Требуемое значение рабочей температуры вводили в память регулятора, с помощью которого в автоматическом режиме разогревалась печь и поддерживалось выставленное значение температуры. Показания измерительной термопары, размещенной внутри реактора, контролировали многоканальным цифровым измерителем-регистратором температуры УКТ 38.

Измеритель-регистратор температуры и электронные весы посредством интерфейса RS-232C были связаны с персональным компьютером. Результаты измерений с помощью специального программного обеспечения считывались и протоколировались в файл данных. По завершении эксперимента накопленные данные обрабатывали в универсальном пакете математических программ SciLab.

Непрерывный контроль за ходом процесса гидрирования осуществляли, выполняя периодические взвешивания реактора. По достижении заданного значения содержания водорода в цирконии процесс гидрирования прекращали. Содержание водорода в цирконии рассчитывали по формуле 1:

$$C_i = \frac{(m_i - m_0)V_n}{M_{H_2}(m_i - m_0 + m_{zr})}, \quad (1)$$

где  $C_i$  – содержание водорода в порошке в текущий момент времени,  $\text{см}^3\text{H}_2/\text{г}$  порошка;  $m_i$  – показания весов в текущий момент времени, г;  $m_0$  – показания весов в начальный момент времени (в момент переключения на аргоно-водородную смесь), г;  $m_{zr}$  – масса исходной навески порошка циркония или навески стружки сплава цирконий-ниобий, г;  $M_{H_2}$  – молярная масса водорода, г/моль;  $V_n$  – объем одного моля идеального газа при нормальных условиях,  $\text{см}^3/\text{моль}$ .

С целью исключения поступления газообразных примесей из воздуха в готовые порошки гидрида циркония, обладающие, благодаря своей активной поверхности, большой сорбционной способностью, все операции, связанные с загрузкой порошка в реакционный сосуд, его выгрузкой, просевом порошка через сито и отбором проб, проводили в боксе с инертной атмосферой аргона.

### Выполнение эксперимента и обсуждение результатов исследования

#### *Гидрирование порошка циркония электролитического марки ПЦЭ-ЗР*

Гидрирование электролитического циркония проводили при температуре 300–410 °С. Навеску исходного циркония загружали в предварительно взвешенный реактор лабораторной термогравиметрической установки. Реактор размещали на весах и осуществляли продувку чистым аргоном в течение 15–30 минут при комнатной температуре. Затем включали нагреватель печи и при достижении температуры в реакторе 450–550 °С линию подачи газа переключали на аргоно-водородную смесь. По ходу гидрирования температуру в реакторе постепенно снижали. Содержание водорода в цирконии контролировали весовым методом. Процесс гидрирования завершали при достижении содержания водорода в гидриде близкого к стехиометрическому.

Изменение параметров процесса гидрирования (содержания водорода в порошке, температура) для типичного эксперимента представлено на рис. 3. Непрерывная прямая на рис. 3 – суммарный объем водорода, поданный в реактор гидрирования к текущему моменту времени. Из рисунка видно, что кривая содержания водорода в порошке и прямая объема поданного водорода в начале эксперимента практически совпадают. В выбранном интервале температур порошок электролитического циркония активно поглощает водород.

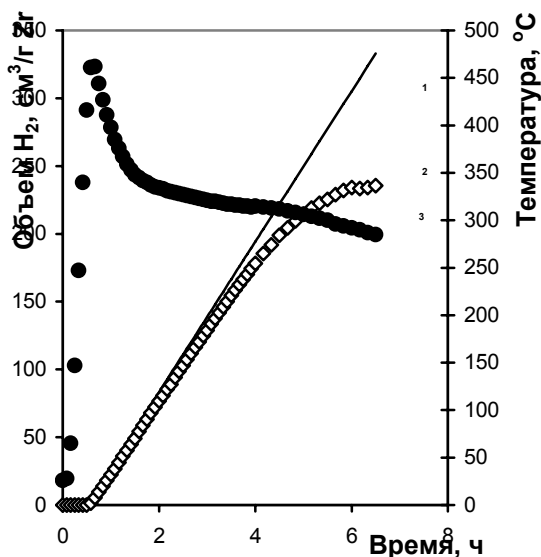


Рис. 3. Гидрирование порошка циркония: 1 – Объем водорода поданного в реактор, см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/г Zr; 2 – Содержание водорода в цирконии, см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/г Zr; 3 – Температура в реакторе, °С

В табл. 1 представлены результаты гидрирования порошка электролитического циркония, полученные при различных значениях рабочей температуры в реакторе гидрирования.

Таблица 1

Результаты гидрирования порошка электролитического циркония

| Номер партии                                           |                            | 1                   | 2                   | 3                   |
|--------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Температура гидрирования, °С                           |                            | 410                 | 350                 | 300                 |
| Масса исходной навески порошка циркония, г             |                            | 123,7               | 136,2               | 133,0               |
| Масса навески порошка циркония после гидрирования, г   |                            | 126,3               | 139,1               | 135,9               |
| Содержание водорода в цирконии                         | см <sup>3</sup> /г порошка | 227                 | 233                 | 235                 |
|                                                        | % масс                     | 2,04                | 2,08                | 2,11                |
| Стехиометрическая формула полученного гидрида циркония |                            | ZrH <sub>1,90</sub> | ZrH <sub>1,94</sub> | ZrH <sub>1,97</sub> |

В целом гидрирование порошка электролитического циркония в потоке инертного газа-носителя не вызвало технических затруднений. В экспериментах были получены гидриды циркония ZrH<sub>1,90</sub> – ZrH<sub>1,97</sub> с содержанием водорода близким к теоретическому пределу.

#### *Гидрирование сплава циркония с ниобием марки Э-110*

Способность циркония к поглощению водорода уменьшается, если в цирконии содержатся примеси ряда элементов. Для сплава Э-110 – это ниобий. Ниобий понижает склонность циркония к поглощению водорода и тем больше, чем выше содержание ниобия в сплаве [2, 4]. Этот сплав был специально разработан для нужд ядерной энергетики и является конструкционным материалом, устойчивым к воздействию водорода.

Гидрирование сплава цирконий – ниобий Э-110 проводили при температуре 280–390 °С при расходе аргоно-водородной смеси 65 ÷ 75 л/ч (1,5 л/ч-г циркония). Реактор с навеской стружки размещали на весах и осуществляли продувку аргоном в течение 15–30 минут при комнатной температуре. Затем нагревали печь до температуры 450 ÷ 550 °С, выдерживали при данной температуре в течение 10 мин с продувкой аппарата аргоном. По окончании выдержки выключали нагреватель печи. При снижении температуры в реакторе до 260–320 °С нагреватель печи включали, а линию подачи газа переключали на аргоно-водородную смесь. Стружку сплава нагревали до температуры 280–390 °С и выдерживали при этой температуре до прекращения изменения массы реактора.

Изменение параметров процесса гидрирования сплава цирконий-ниобий для одного из экспериментов представлено на рисунке 4 (за время начало эксперимента приняли время подачи аргоно-водородной смеси в аппарат гидрирования). Кривая 1 на рисунке показывает изменение температуры по ходу эксперимента, кривая 2 – объем водорода, поглощенный 1 г сплава цирконий ниобий к текущему моменту времени, прямая 3 – объем водорода, поданный в

аппарат гидрирования к текущему моменту времени. Видно, что кривая содержания водорода в цирконии и прямая объема поданного водорода в начале эксперимента практически совпадают. В выбранном интервале температур сплав цирконий-ниобий активно поглощает водород.

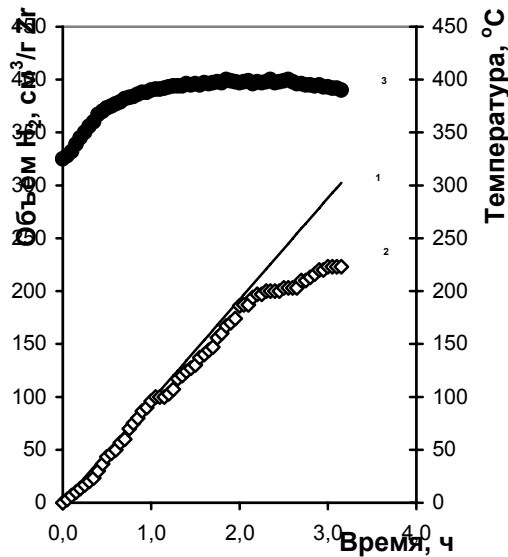


Рис. 4. Гидрирование сплава цирконий-ниобий: 1 – Объем водорода поданного в реактор, см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/г Zr; 2 – Содержание водорода в цирконии, см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/г Zr; 3 – Температура в реакторе, °C

В табл. 2 представлены результаты гидрирования сплава цирконий-ниобий, полученные при различных значениях рабочей температуры в реакторе гидрирования.

Таблица 2

Результаты гидрирования сплава цирконий-ниобий

| Номер партии                                               |                            | 1                   | 2                   | 3                   | 4                   | 5                   |
|------------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Температура гидрирования, °C                               |                            | 400                 | 360                 | 330                 | 300                 | 280                 |
| Масса исходной навески сплава цирконий-ниобий, г           |                            | 46,5                | 49,0                | 46,6                | 46,9                | 49,2                |
| Масса навески сплава цирконий-ниобий после гидрирования, г |                            | 47,4                | 50,0                | 47,5                | 47,9                | 50,2                |
| Содержание водорода в сплаве цирконий-ниобий               | см <sup>3</sup> /г порошка | 228                 | 227                 | 232                 | 237                 | 213                 |
|                                                            | % масс                     | 2,01                | 2,00                | 2,04                | 2,09                | 1,88                |
| Стехиометрическая формула полученного гидрида циркония     |                            | ZrH <sub>1,87</sub> | ZrH <sub>1,87</sub> | ZrH <sub>1,91</sub> | ZrH <sub>1,95</sub> | ZrH <sub>1,76</sub> |

Из таблицы видно, что с ростом температуры гидрирования от 300 до 400 °C, количество водорода, поглощенного сплавом цирконий-ниобий

СЕКЦИЯ 4

**АППАРАТУРА  
И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

---

## **ПРОБЛЕМЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ, РАБОТАЮЩЕГО В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ**

*Посвящается памяти профессора Ю. И. Арчакова*

*А. М. Добротворский*

Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета

В докладе дается краткое описание основных технологических установок нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), объединенных сетью трубопроводов водородсодержащего газа, а также основных видов оборудования и конструкционных сталей, используемых для его изготовления. Приводятся примеры крупных аварий, произошедших на НПЗ в последние годы. Рассмотрены некоторые вопросы контроля состояния металла оборудования взрывоопасных установок, а также основные научные и инженерные проблемы в области исследования водородостойкости конструкционных сталей.

### **Роль водорода в нефтеперерабатывающей промышленности**

Водород является важнейшим химическим агентом, играющим ключевую роль в процессах переработки природных углеводородов. Особое значение имеет проблема использования водорода на предприятиях нефтепереработки. Управление потоками водорода, организация его производства и вовлечения в технологические процессы нефтепереработки и нефтехимии составляют задачу водородного менеджмента (hydrogen management) предприятий отрасли [1, 2].

Современные НПЗ включают комплексы крупнотоннажных установок первичной и вторичной переработки нефти.

Установки первичной переработки предназначены для предварительного обезвоживания и обессоливания нефти, поставляемой для нефтеперерабатывающих предприятий, дальнейшего ее разделения на фракции, кипящие при различных температурах путем ректификации с использованием атмосферной (установки АТ) или атмосферно-вакуумной (установки АВТ) перегонки. В настоящее время на отечественных заводах эксплуатируются установки АТ и АВТ с производительностью до 6 млн. тонн в год по сырью [3].

На установках вторичной переработки углеводороды нефтяных фракций претерпевают дальнейшие превращения. Наиболее важными, с точки зрения экономики переработки нефти, являются технологические процессы, связанные со светлыми, наиболее низкокипящими нефтепродуктами. Большинство из этих химических процессов протекает с участием водорода, причем в некоторых из них водород производится, а в других поглощается.

К технологическим установкам первого типа относятся, прежде всего, установки каталитического риформинга (рис. 1), в процессе которого проте-

кают реакции циклизации углеводородов бензиновой фракции и последующее их дегидрирование, в результате производится высокооктановый бензин.



Рис. 1. Установка каталитического риформинга Московского НПЗ [4]

Выделившийся водород в составе водородсодержащего газа поступает на установки гидроочистки дизельного топлива и керосина, а также на установки изомеризации углеводородов. В процессе гидроочистки происходит поглощение водорода за счет его взаимодействия с содержащимися в нефти сероорганическими соединениями, в результате которого они разрушаются с образованием сероводорода и алифатических углеводородов. В процессах изомеризации и некоторых других процессах водород используется для подавления нежелательных побочных реакций. Еще одним важным процессом, требующим вовлечения большого объема водорода является гидрокрекинг, в процессе которого происходит превращение (расщепление) углеводородов высококипящих фракций, имеющих большой молекулярный вес, в низкокипящие «светлые» углеводороды, являющиеся компонентами наиболее ценных топлив и сырьем для синтеза нефтехимических продуктов (полимеров, растворителей, взрывчатых веществ и т. д.). Строительство установок гидрокрекинга началось в России относительно недавно и они имеются лишь на нескольких из трех десятков крупнейших нефтеперерабатывающих заводах (рис. 2).

В настоящее время на всех крупных нефтеперерабатывающих заводах России имеются установки каталитического риформинга и гидроочистки дизельных топлив максимальной производительностью по сырью до 1 млн. тонн в год и 2 млн. тонн в год соответственно. Баланс водорода по предприятию в целом определяется многими факторами: составом сырья, эффективностью катализаторов, сезонными требованиями к ассортименту нефтепродуктов. До введения в эксплуатацию установок гидрокрекинга и изомеризации он, в основном, обеспечивался функционированием комплекса двух основных процессов вторичной переработки. Однако возрастающая потребность в водороде делает необходимым его дополнительное производство.



Рис. 2. Строящийся завод глубокой переработки нефти с установкой гидрокрекинга ООО «КИНЕФ» [5]

Поэтому многие заводы за рубежом оснащены установками производства водорода методом конверсии легких газообразных углеводородов, начиная с метана, с водяным паром. В результате этого процесса, который также называют паровым риформингом, образуются водород и диоксид углерода.

### **Проблемы безопасности оборудования, работающего в водородсодержащих средах**

Особенности физико-химических свойств водорода ставят целый ряд технических задач, которые необходимо решать при проектировании, строительстве и эксплуатации установок НПЗ. Эти задачи связаны с совершенствованием и оптимизацией технологических процессов, созданием новых типов оборудования, выбором материального исполнения технических устройств, обеспечением безопасности производства [6]. Прежде всего следует отметить, что водород является горючим газом, образующим с кислородом воздуха взрывоопасные смеси. Пределы взрываемости водорода: с кислородом 4–5 % об., с воздухом 4,1–96 % об. [7]. Объемные взрывы водорода в результате разгерметизации оборудования нефтеперерабатывающих предприятий приводят к тяжелым авариям, зачастую со смертельными исходами. Примером таких аварий являются взрыв водорода из-за разгерметизации трубопровода на установке гидроочистки дизельного топлива на заводе Silver Eagle Refinery в штате Юта 04.11.2009 [8, 9] и разрушение теплообменника на аналогичной установке завода Tesoro Refinery в штате Вашингтон (США) [10, 11]. К сожалению, такие аварии происходят и на отечественных предприятиях.



Рис. 3. Взрывы водорода на нефтеперерабатывающих заводах в штате Юта (слева) [8] и в штате Вашингтон (справа) [10]

С момента зарождения нефтепереработки одной из главных задач конструирования оборудования НПЗ становится выбор конструкционных материалов для его изготовления с учетом условий эксплуатации. Эта проблема со всей очевидностью проявилась в связи с открытием и изучением явлений водородной коррозии и водородного охрупчивания сталей. Во многом она является общей для ряда отраслей промышленности, в первую очередь, для тепловой и атомной энергетики.

Водородная коррозия стали является результатом химического взаимодействия водорода с карбидом железа – цементитом по реакции:  $\text{Fe}_3\text{C} + 2 \text{H}_2 = 3 \text{Fe} + \text{CH}_4$ . Обезуглероживание стали за счет водородной коррозии приводит к сильному снижению прочности металла без заметного разрушения поверхности. Водородная коррозия может сопутствовать многим технологическим процессам, протекающим при температурах от 200 °С и давлениях от 300 МПа в средах, содержащих водород [12–15].

Водородная хрупкость связана с образованием и накоплением молекул водорода в объеме стали, в основном в областях дефектов структуры, в том числе и на границах зерен. Водород может накапливаться в стали при ее выплавке, т. е. в металлургическом процессе, при выполнении сварки в процессе изготовления оборудования и монтажа трубопроводов, а также в процессе эксплуатации оборудования в среде водорода и сероводорода. Водородное охрупчивание развивается уже при достаточно низких температурах, начиная с комнатной. Ему в большей степени подвержены аустенитные стали и сплавы на основе никеля, в которых растворимость водорода значительно выше, чем в углеродистых сталях ферритного и феррито-перлитного классов [16, 17].

Для нефтепереработки, учитывая роль в ней процессов вторичной переработки, наибольшее значение имеют отрицательные последствия водородной коррозии аппаратуры установок каталитического риформинга и гидроочистки. Ряд крупных аварий на нефтеперерабатывающих заводах произошел в результате разрушения оборудования, подвергшегося водородной коррозии. Примером такой аварии является взрыв водорода на заводе Tesoro Refinery в результате разрушения теплообменника установки гидроочистки нефти [19]

(рис. 3, 4). Те же проблемы могут возникнуть и при эксплуатации установок гидрокрекинга, о чем свидетельствует зарубежный опыт [18].



Рис. 4. Разрушение теплообменника в результате водородной коррозии металла корпуса [19]

### **Влияние водорода на конструкционные стали оборудования НПЗ**

Наиболее уязвимыми по отношению к водородной коррозии являются реакторы, теплообменное оборудование и технологические трубопроводы обвязки реакторных блоков, а также змеевики нагревательных трубчатых печей установок вторичной переработки нефти. При разработке конструкторской документации на оборудование расчеты на прочность (при работе под внутренним давлением) выполняются исходя из допускаемых напряжений конструкционных сталей при расчетной температуре без учета возможного влияния водорода на механические свойства металла, так как в отрасли в настоящее время не разработаны инженерные методы расчета, учитывающие фактор воздействия водорода. Поэтому, помимо расчетных пределов оборудования реакторных блоков, необходимо вводить дополнительные ограничения по температуре, при которой разрешена его эксплуатация. Основанием для введения таких ограничений являются экспериментальные данные по зависимости водородостойкости конструкционных сталей от температуры и давления, которые могут быть представлены кривыми Нельсона. Такие кривые показывают границу по температуре, выше которой при данном давлении водорода начинает развиваться водородная коррозия. Современный вид кривых Нельсона представлен на рис. 5, на котором приведены данные для углеродистых сталей, низколегированных и среднелегированных хромомолибденовых сталей, по химическому составу и механическим свойствам соответствующих отечественным сталям 20, 09Г2С, 16ГС, 12ХМ, 12МХ, 10Х2М1, 15Х5М. Перечисленные стали обладают разной степенью устойчивости по отношению к воздействию водорода. Наименее устойчивы углеродистые стали (нижняя кривая на рис. 4). При легировании стали хромом и молибденом, связывающими углерод в устойчивые карбиды, водородостойкость сталей повышается.

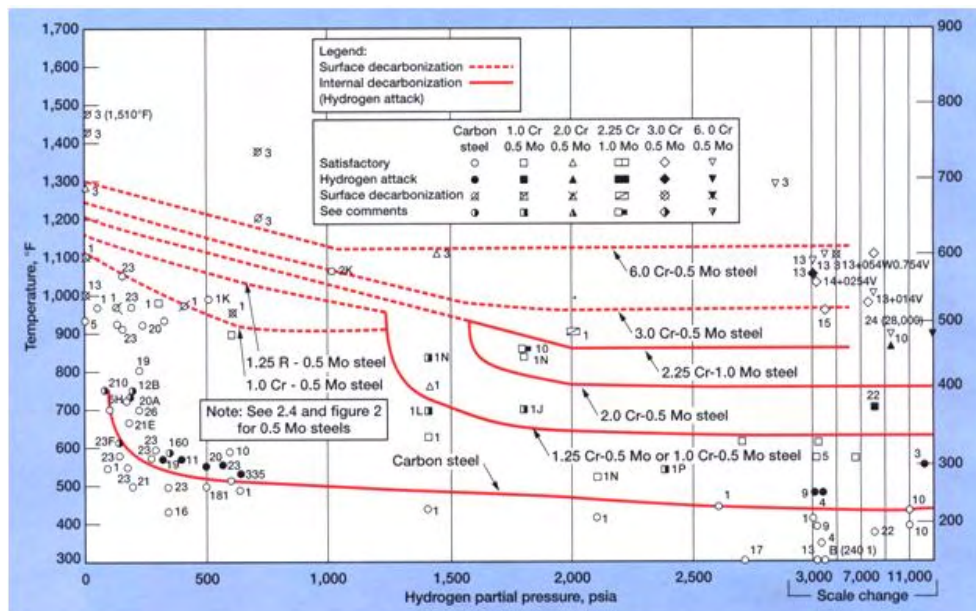


Рис. 5. Пределы применимости сталей для нефтезаводского оборудования, работающего в водородсодержащих средах [20]

Для отечественных сталей, применяемых в химическом машиностроении, основные данные по водородостойкости были получены профессором Юрием Ивановичем Арчаковым [12–14]. Именно они легли в основу «Технических указаний-регламента по эксплуатации и обследованию оборудования установок каталитического риформинга и гидроочистки, работающих в водородсодержащих средах при повышенных температуре и давлении» [21]. В табл. 1 приведены сводные данные по допустимым температурам стенок футерованных ректоров, выполненных из разных классов и типов сталей. Такие реакторы широко используются в промышленности и представляют собой толстостенные аппараты с диаметром 2,5–3 м, имеющие внутреннюю теплоизоляцию из специального бетона и загруженные катализатором (рис. 6). Разработанные под руководством Ю. И. Арчакова технические указания-регламент в настоящее время являются одним из важных документов, регламентирующих эксплуатацию технологических установок вторичной переработки нефти.

Помимо сталей, приведенных в табл. 1, для изготовления оборудования реакторных блоков, работающего в водородсодержащих средах при повышенных температуре и давлении, используются среднелегированные стали типа 15X5M и стали аустенитного класса типа 08X18N10T (печные змеевики, наиболее горячие трубопроводы обвязки блоков, корпуса горячих теплообменников).

Таблица 1

Допустимые режимы эксплуатации реакторов с торкретбетонной футеровкой: максимальные температуры стенки корпуса ( $t_{ст}$ ) и максимальное время превышения регламентной температуры за весь срок эксплуатации ( $t_{макс}$ )

| Класс стали                                | Марки сталей     | Расчетное давление, МПа | Расчетная температура, С° | $t_{ст}, С^{\circ} / \tau_{макс}, \text{ тыс. час}$ |         |         |               |
|--------------------------------------------|------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------|---------|---------|---------------|
|                                            |                  |                         |                           |                                                     |         |         |               |
| Углеродистые стали                         | 20, 22К и др.    | 2.5                     | 300                       | —                                                   | 260/180 | 280/60  | 300/45        |
|                                            |                  | 4.5                     | 300                       | 240/180                                             | 260/60  | 280/24  | 300/6         |
| Кремнемарганцовые стали                    | 9Г2С, 16ГС и др. | 2.5                     | 300                       | —                                                   | —       | 280/180 | 300/60        |
|                                            |                  | 4.5                     | 300                       | —                                                   | 260/180 | 280/60  | 300/48        |
| Низколегированные хромомолибденовые стали* | 12ХМ, 12МХ и др. | $P_{расч}$              | $t_{расч}$                | —                                                   | 260/180 | —       | $t_{расч}/60$ |

\*Расчетные давления ( $P_{расч}$ ) футерованных реакторов каталитического риформинга и гидроочистки, выполненных из низколегированных хромомолибденовых сталей, лежат в диапазоне 2.9–6.5 МПа, расчетные температуры стенки ( $t_{расч}$ ) — в диапазоне 300–400 С°.



Рис. 6. Реактор установки каталитического риформинга ООО «КИНЕФ»

Материаловедческий аспект создания и эксплуатации технических устройств НПЗ приобретает особую остроту в настоящее время. Имеющиеся экспериментальные данные по водородостойкости конструкционных сталей химического машиностроения получены многие годы назад. Они нуждаются в серьезном обновлении ввиду появления новых материалов, новых технологий их изготовления и последующих обработок. Значительно возрастают требования к материалам для оборудования, работающего в особо жестких условиях установок гидрокрекинга, гидродепарафинизации и гидроочистки тяжелых фракций нефти. Встает задача исследования водородостойкости новых марок стали, уточнения пределов применения используемых в настоящее время сталей (кривых Нельсона). С инженерной точки зрения, большое значение имеет научное обоснование коэффициентов запаса прочности сталей, работающих в водороде.

Еще одной важной задачей является обеспечение безопасности эксплуатации оборудования НПЗ, работающего в водородсодержащих средах. Решение этой задачи требует расширения арсенала методов периодического контроля и мониторинга, прежде всего методов неразрушающего контроля оборудования [22]. В настоящее время для этих целей используются методы радиографического, ультразвукового, капиллярного, магнитопорошкового, токовых, тепловизионного и акустико-эмиссионного контроля, твердометрии и др. В случае оборудования гидрогенизационных процессов, работающего при повышенных температурах и давлениях водорода, учитывая специфику воздействия водорода на стали эти методы в обязательном порядке дополняются металлографическими исследованиями. Такие исследования проводятся как с использованием переносных приборов (шлифовальных устройств, малогабаритных оптических микроскопов), позволяющих проводить исследования на действующем оборудовании безобразцовым методом, так и в лабораторных условиях на образцах металла, вырезанных из аппаратов и трубопроводов.

Вместе с тем, наиболее достоверную информацию о состоянии металла дают исследования вырезок металла в лабораторных условиях, включающие комплекс механических испытаний и химических анализов. Такие исследования сопряжены со значительными трудностями, так как требуют проведения сложных ремонтных операций, обеспечивающих сохранение работоспособности оборудования после вырезки, но дают прямую информацию о состоянии металла и позволяют сделать обоснованный прогноз его остаточного ресурса. Так, например, исследования вырезок металла реактора Р-1 установки Л-35-11/600 ООО «КИНЕФ», проведенные после 30 лет (1996 г.) и 38 лет (2007 г.) эксплуатации выявили отчетливый тренд снижения предела прочности стали в процессе длительной эксплуатации (рис. 7) [23]. При этом, несмотря на изменения, механические характеристики стали на момент последнего исследования оставались в пределах требований ГОСТ 19282 [24].

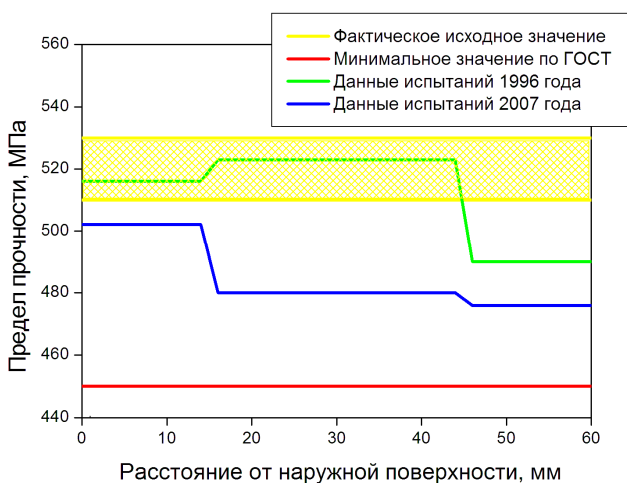


Рис. 7. Результаты послойных (по толщине стенки) механических испытаний металла реактора Р-1. Наибольшее снижение прочности выявлено на внутренней стороне корпуса

Наиболее ценную информацию о состоянии металла оборудования, отработавшего длительный срок в водородсодержащих средах, можно получить в результате исследования основного металла и сварных соединений аппаратов при их замене после исчерпания остаточного ресурса (рис. 8).



Рис. 8. Подготовка к вырезке образца металла для лабораторных исследований из реактора гидроочистки

Лабораторные исследования, помимо стандартных методов металловедения, позволяют использовать такие современные физические методы, как растровая электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом, просвечивающая микроскопия, фотоэлектронная спектроскопия и др., применить которые в полевых условиях не представляется возможным [23]. В последние годы лабораторные методы исследования пополнились сканирующей микроскопией, прежде всего атомно-силовой микроскопией (АСМ), которая находит расширяющееся применение в металлографии [23, 25]. Данный вид микроскопии имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с оптической микроскопией, поскольку позволяет существенно увеличить диапазон увеличений, исследовать структуру материалов как на микроуровне, так и на наноуровне (рис. 9), тем самым – построить целостную картину, определяющую совокупность эксплуатационных свойств металлов и сплавов.

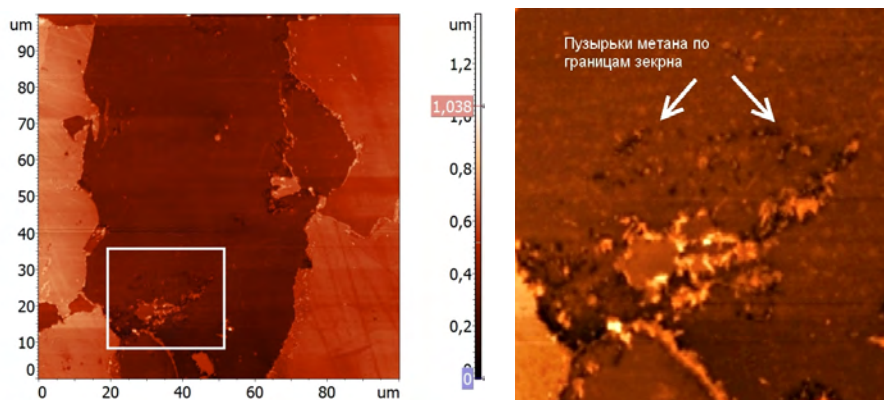


Рис. 9. АСМ-изображение микроструктуры углеродистой стали, подвергшейся водородной коррозии. По границе зерна перлита после распада цементита образовались пузырьки выделившегося метана

Говоря о фундаментальной научной стороне технических проблем, поднятых в настоящем докладе, следует отметить необходимость продолжения и углубления работ по теории взаимодействия водорода с металлами и сплавами. Отдельными задачами теории являются: математическое моделирование растворения и диффузии водорода, а также влияния водорода на образование и динамику точечных и линейных дефектов; исследование микроскопических механизмов потери пластичности металла при наводороживании; изучение влияния водорода на фазовые превращения в металлах и ряд других.

### Выводы

Эксплуатация нефтехимического оборудования, работающего в водородсодержащих средах, связана с разноплановыми многоуровневыми проблемами как технического, так и научного характера. Одной из них является проблема влияния водорода на механические свойства конструкционных сталей, которая остается актуальной в настоящее время. Она останется актуальной и в будущем, так внедрение передовых технологических процессов, создание новых конструкционных материалов, повышение требований к надежности и безопасности оборудования неизбежно потребует как новых инженерных решений, так и расширения и углубления знаний в области физического материаловедения.

### Список литературы

1. Письмен М. К. Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Химия, 1976. С. 208.
2. [www.eqpt.com](http://www.eqpt.com) R. A. D. Davis, N. M. Patel. Refinery hydrogen management. PTQ Spring 2004. P. 29–35.
3. Баннов П. Г. Процессы переработки нефти. Ч. 1. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2000. С. 224.
4. <http://auto.fishki.net/comment.php?id=40232>.
5. <http://sdelanounas.ru/blogs/13942>.
6. Mohamed A. Fahim, Taher A. Al-Sahhaf, Amal Elkilani. Fundamentals of Petroleum Refining – Elsevier, 2010. С. 485.
7. ГОСТ 3022-80. Водород технический. Технические условия.
8. <http://popularlogistics.com/2009/11/utah-refinery-blast>
9. <http://www.teslamotorsclub.com/showthread.php/3496-massive-hydrogen-explosion-at-Utah-oil-refinery>
10. <http://feww.wordpress.com/tag/oil-refinery-explosion>
11. Naphtha Hydrotreater E-6600E Failure. Anacortes Refinery, Washington. TOP Investigation Team – Anacortes NHT Investigation Report – July 21, 2011. С. 52.
12. Арчаков Ю. И. Водородоустойчивость стали. М.: Металлургия, 1978. С. 152.
13. Арчаков Ю. И., Гребешкова И. Д. Конструкционные материалы. Коррозия и борьба с ней // В кн. «Справочник нефтехимика». В двух томах. Т. 1. Л.: Химия, 1978. С. 174–271.

14. Арчаков Ю. И. Водородоустойчивость стали. М.: Metallurgy, 1985. С. 192.
15. Craig B. Hydrogen Damage /ASM-Handbook. ASM International. Vol. 13. Corrosion, 2004. P. 360–379.
16. Калачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. М.: Metallurgy, 1985. С. 216.
17. Oriani R. A. Hydrogen Embrittlement of Steels // Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking / Ed by R. Gibala, R. F. Hehemann – American Society for Metals, Metals Park, Ohio. 2002. P. 43–59.
18. Goel A. Refinery reliability Through Advanced NDT Methodologies // Proc. National Seminar on Non-Destructive Evaluation. Dec. 7–9, 2006, Hyderabad. P. 337–394.
19. Naphtha Hydrotreater E-6600E Failure. Anacortes Refinery, Washington. TOP Investigation Team Report Report, 2011.
20. API 941. Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants.
21. Технические указания-регламент по эксплуатации и обследованию оборудования установок каталитического риформинга и гидроочистки, работающих в водородсодержащих средах при повышенных температуре и давлении. Санкт-Петербург, 1998.
22. Добротворский А. М., Соколов В. Л., Ульянов П. Г. и др. О совершенствовании инструментальных средств диагностики конструкционных материалов действующего нефтезаводского оборудования // Материалы отраслевого совещания главных механиков нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий (30 ноября – 4 декабря 2010 г., Москва). Москва, 2010. С. 117–125.
23. Добротворский А. М., Соколов В. Л., Ульянов П. Г. и др. Перспективы применения современных физических методов для оценки состояния конструкционных материалов оборудования нефтеперерабатывающих производств // Актуальные задачи нефтехимии и нефтепереработки. СПб.: НПО «Профессионал», 2010.
24. ГОСТ 19282-73: Сталь низколегированная толстолистовая и широкополосная универсальная. Технические условия.
25. Ульянов П. Г., Добротворский А. М., Усачев Д. Ю. и др. Применение микроскопа атомных сил для исследования наноструктуры металлов и сплавов, подвергнутых механическим и температурным воздействиям // Изв. РАН. Сер. Физическая, 2012. Т. 76, № 2. С. 176–179.

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ НИЗКИХ И СВЕРХНИЗКИХ ДАВЛЕНИЙ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

*Е. А. Денисов*

Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург

Задача измерения давления в вакуумных системах является не менее важной, чем получение вакуума. Практически все вакуумные системы, от низковакуумных до сверхвысоковакуумных, содержат датчики для регистрации в них давления. Однако в силу того, что диапазон давлений, применяемых в науке и технике, чрезвычайно широк (от атмосферного давления до менее чем  $10^{-12}$  Торр), на настоящий момент не существует методики и физических принципов, которые позволили бы создать идеальный универсальный датчик давления «на все случаи жизни». В связи с этим, при выборе способа и аппаратуры для измерения низких давлений необходимо принимать во внимание целый ряд моментов, которые могут быть существенны в конкретном приложении. Например, температурная и временная стабильность, воспроизводимость показаний, зависимость показаний от состава газа и т. д.

В обзоре рассматриваются физические принципы работы, характеристики, достоинства и ограничения различных датчиков полного давления, применяемых в вакуумной технике. Особое внимание уделяется вопросам прецизионных измерений давления и калибровки датчиков.

### Введение

Для того, чтобы представить себе, насколько широко вакуумные технологии вошли в современное производство, науку, технику, можно попробовать ответить на вопрос: а где они не используются? Полагаю, что ответ на этот вопрос потребует заметных умственных усилий. Скорее всего, вы его найдете, но это будут технологии позапрошлого века и ранее. Сейчас же вакуумная техника прочно вошла практически во все сферы человеческой деятельности. Среди них сельское хозяйство, пищевая промышленность, фармакология, медицина, металлургия, строительство, научная аппаратура, ускорители элементарных частиц, прототипы термоядерных реакторов и многие другие.

Различные сферы применения вакуумной техники имеют специфические требования к вакууму (см. табл. 1). Соответственно, приборы для измерения вакуума в каждом конкретном приложении также должны обладать характеристиками, необходимыми и достаточными в данном случае. Например, для измерения разрежения в доильном аппарате применение прибора с погрешностью 0,1 Торр будет избыточным, дорогостоящим и неоправданным решением.

Таблица 1

## Вакуум в науке, технике и природе

|                                     |                              |
|-------------------------------------|------------------------------|
| Доильные аппараты:                  | 360–400 Торр                 |
| Вакуумная упаковка                  | 1–3 Торр                     |
| Вакуумная сушка:                    | ~1 Торр                      |
| Вакуумное напыление:                | $10^{-1}$ – $10^{-3}$ Торр   |
| Вакуумная плавка:                   | $10^{-3}$ – $10^{-6}$ Торр   |
| Источники синхротронного излучения: | $10^{-9}$ – $10^{-10}$ Торр  |
| Адронный коллайдер:                 | $10^{-11}$ – $10^{-12}$ Торр |
| Космическое пространство            | до $10^{-16}$ Торр           |

К важным параметрам вакуумметров можно отнести следующие:

- диапазон измерений,
- принцип измерения давления, заложенный в вакуумметре,
- точность измерений,
- воспроизводимость показаний,
- наличие эффекта гистерезиса,
- разрешение,
- стабильность показаний (во времени и в зависимости от температуры),
- зависимость показаний от типа газа,
- возможность измерения давления химически активных газов,
- наличие откачного эффекта,
- требования к материалам вакуумного датчика, контактирующих с вакуумом,
- наличие аналогового и(или) цифрового (RS232, RS485, USB) выхода,
- уровень максимально допустимого давления,
- прочность конструкции и узлов вакуумного датчика,
- чувствительность к магнитным и электромагнитным полям,
- тип присоединяемого фланца (CF, NW, tube),
- надежность вакуумметра,
- наличие сертификата о внесении вакуумметра в Реестр средств измерений РФ,
- необходимость и сложность калибровки вакуумметра,
- стоимость вакуумметра.

Принцип работы вакуумметра является одним из наиболее важных его параметров, поскольку он во многом определяет подавляющее большинство других его характеристик. Принцип работы прибора напрямую связан с тем, какой параметр объекта (в данном случае газа) непосредственно измеряется датчиком. По этому критерию все вакуумметры можно разделить на 4 группы:

- Приборы, измеряющие гидростатическое давление газа. К ним относятся:
  - жидкостные манометры;
  - деформационные манометры и вакуумметры;
- Приборы, основанные на зависимости теплопроводности газов от давления:

- вакуумметр Пирани;
- термопарный вакуумметр;
- Приборы, основанные на зависимости вязкости газов от давления:
  - ротационный вакуумметр;
- Приборы, основанные на зависимости ионизации в газе от давления:
  - термоэмиссионные вакуумметры;
  - вакуумметры с холодным катодом;
  - экстракторные вакуумметры.

Ниже будут рассмотрены физические явления и принципы, лежащие в основе функционирования перечисленных приборов для определения полного давления в разреженных газах.

### Жидкостные вакуумметры

Жидкостные (гидростатические) вакуумметры – одни из первых приборов для измерения давления разреженных газов. Они имеют крайне простую и надежную конструкцию, представленную на рис. 1. U-образная трубка частично заполняется жидкостью с низким давлением насыщенных паров и одним из концов соединяется с вакуумной системой. Второй конец прибора может оставаться открытым на атмосферу или быть запаянным. Во втором случае, как правило, запаянное колено исходно полностью заполняется жидкостью.

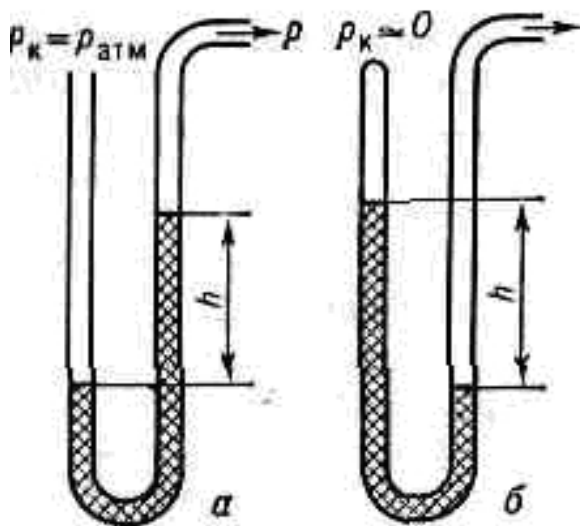


Рис. 1. Устройство жидкостного (гидростатического) U-образного вакуумметра:  
а – с открытым коленом, б – с закрытым коленом.

Величина давления в системе определяется на основе законов гидростатики исходя из разницы высот уровней в левом и правом колене вакуумметра:  
а)  $p = p_{\text{атм}} - \rho gh$  – для конструкции с открытым коленом,

б)  $p = p_{\text{нп}} + \rho gh$  – для конструкции с запаянным коленом, где  $p_{\text{атм}}$  – атмосферное давление,  $p_{\text{нп}}$  – давление насыщенных паров жидкости в запаянном колене.

Диапазон давлений, измеримых жидкостными вакуумметрами, определяется их конструкцией и применяемой жидкостью. Используя специальные вакуумные масла с низкой плотностью и давлением насыщенных паров, можно измерять давления в диапазоне 1000–1 Торр. С применением специальной оптики этот диапазон может быть расширен до  $10^{-3}$  Торр.

К достоинствам данного типа вакуумметров можно отнести их простоту, надежность, независимость показаний от состава газа. Их можно использовать для градуировки и поверки других вакуумметров.

Недостатками гидростатических вакуумметров является их громоздкость, малый динамический диапазон, сложность преобразования показаний в электрический сигнал. Кроме этого, применяемые масла могут растворять газы, а применение ртути затруднено из-за ее токсичности.

### Компрессионные вакуумметры

Изобретение компрессионных вакуумметров позволило расширить диапазон измерений давлений в область низких давлений до  $10^{-5}$  Торр. Наиболее известным прибором этого типа является вакуумметр Мак–Леода, схематическое изображение которого представлено на рис. 2. Он состоит из баллона известного объема  $V$ , двух капилляров одинаковых диаметров, трубки, соединяющей вакуумметр с вакуумной системой, и резервуара с ртутью, снабженного напускным клапаном. Перед измерением давления уровень ртути должен лежать ниже уровня А (рис. 2).

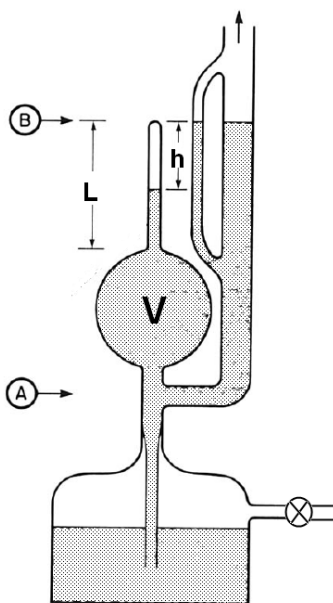


Рис. 2 Вакуумметр Мак–Леода

Давление в баллоне равно давлению в вакуумной системе  $p$ . Процедура измерения давления сводится к напуску ртути из резервуара с помощью клапана до момента достижения уровня ртути в правом капилляре положения В (уровня конца запаянного капилляра). При этом объем газа  $V$ , отсеченный в точке А от вакуумной системы, сжимается (компрессируется) до объема  $h \cdot S$ , где  $h$  – высота столба газа в закрытом капилляре,  $S$  – площадь сечения капилляра. В силу закона Бойля-Мариотта для изотермического сжатия:

$$pV = (p + \rho gh)Sh,$$

где  $\rho$  – плотность ртути,  $g$  – ускорение свободного падения. Поскольку  $p \ll \rho gh$ , данное равенство может быть переписано в виде

$$pV = \rho g Sh^2.$$

Описанная процедура позволяет нанести квадратичную шкалу, проградуированную непосредственно в единицах давления, рядом с закрытым капилляром. В силу принципа работы вакуумметр Мак-Леода не подходит для непрерывного измерения давления. Также имеются сложности в измерении с его помощью давления легко конденсируемых паров. Использование данного вакуумметра требует значительных трудозатрат и опыта работы. Для его функционирования требуется большое количество токсичной ртути (5–10 кг). Перечисленные негативные моменты привели к тому, что в последнее время данный тип вакуумметра на практике используется крайне редко.

Тем не менее вакуумметры компрессионного типа все же находят свое применение в лабораториях, например, для калибровки других вакуумметров. Они, как правило, требуют заметно меньшее количество ртути и гораздо более удобны в эксплуатации, чем вакуумметр Мак-Леода. К таким приборам относятся, например, вакуумметр Мозера и Vacustat, имеющие сходный принцип действия и требующие всего от 80 до 300 г ртути (см. рис. 3).

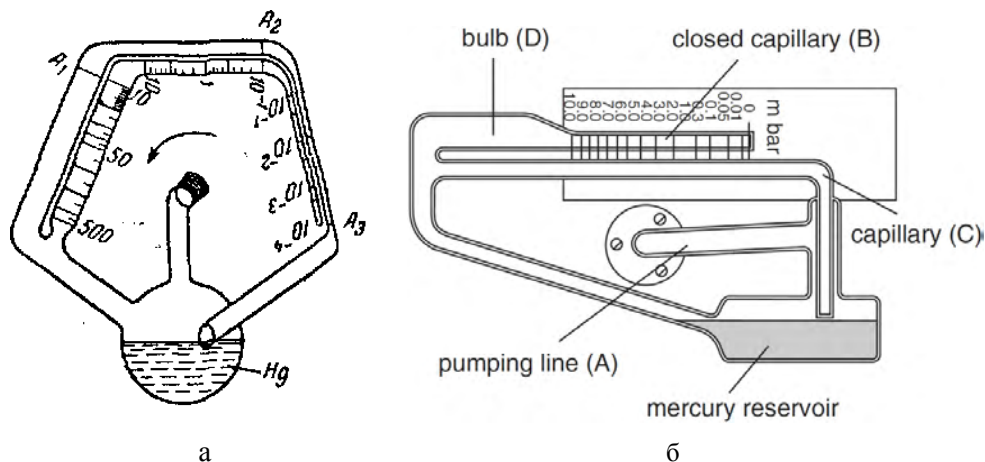


Рис. 3. Вакуумметр Мозера (а) и Vacustat (б)

Они соединяются с вакуумной установкой при помощи шлифа, вокруг которого прибор может поворачиваться. Перед началом измерений прибор

располагают таким образом, чтобы резервуар со ртутью оказался в нижнем положении. Измерения проводят проворачивая прибор на шлифе против часовой стрелки, пока измерительный капилляр не окажется в вертикальном положении. При этом давление определяется по уровню ртути в капилляре с помощью шкалы, проградуированной в единицах давления. Нижний предел давления, доступный для измерения вакуумметром Мозера составляет  $10^{-4}$  мбар, а Vacustat –  $10^{-2}$  мбар.

### Деформационные вакуумметры

Действие деформационных вакуумметров основано на определении упругой деформации чувствительного элемента, в качестве которого могут выступать сильфон, мембрана, спиральная трубка и др. Регистрация степени деформации производится с помощью механических связей, соединяющих чувствительный элемент со стрелкой прибора (такие приборы называются, как правило, манометрами), либо при помощи электронных преобразователей (пьезоэлектрических, емкостных). Как и жидкостные, деформационные вакуумметры определяют непосредственно величину гидростатического давления и их показания не зависят от состава газа, что является их важным достоинством.

Среди механических манометров широкое распространение получили приборы на основе трубки Бурдона – трубки овального сечения, запаянной с одного конца и согнутой в виде дуги окружности или спирали. Открытый конец трубки соединяется с объемом, в котором производится измерение давления. Под действием внешнего и внутреннего давления, а также сил упругих деформаций в самой трубке, она меняет свою форму, слегка распрямляясь при увеличении давления в трубке. Перемещение запаянного конца трубки передается на стрелку, расположенную напротив шкалы (см. рис. 4).

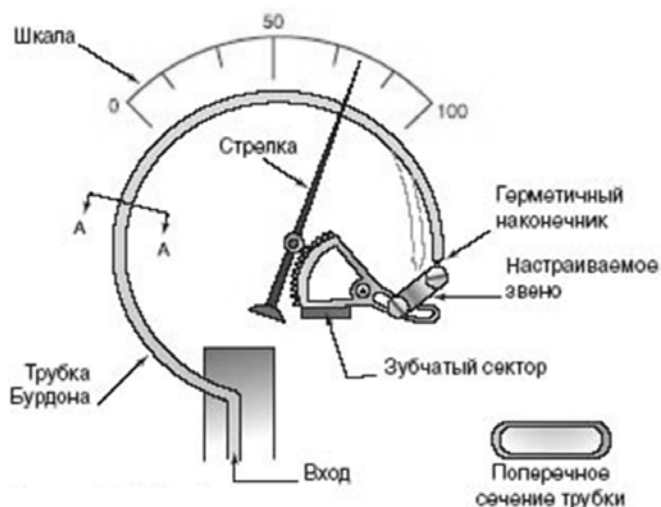


Рис. 4. Манометр на основе трубки Бурдона

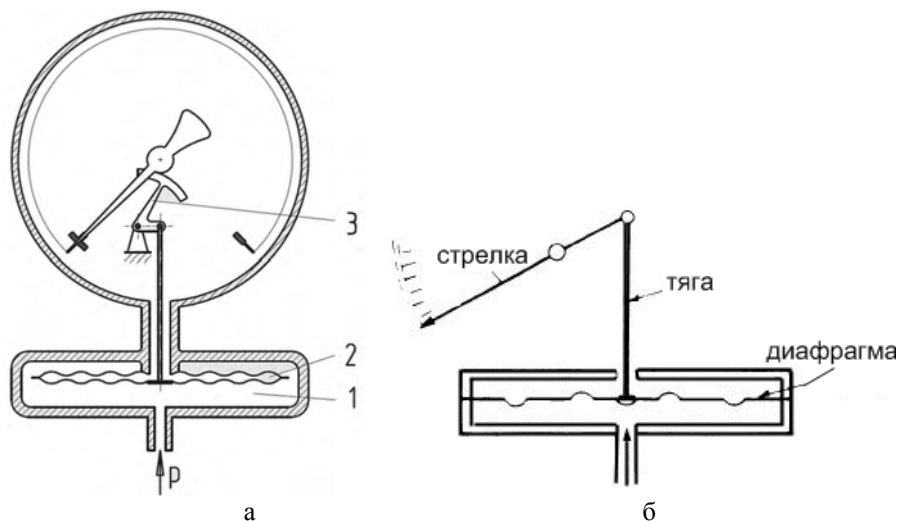


Рис. 5. Устройство капсульного (а) и мембранного (б) манометра: 1 – измерительная камера, 2 – капсульный элемент, 3 – механизм передачи движения на стрелку

Также для измерения низких давлений применяются капсульные (рис. 5,а) и диафрагменные (рис. 5,б) деформационные манометры. К достоинствам механических деформационных манометров можно отнести также их сравнительно низкую стоимость, отсутствие жидкости и критичных стеклянных деталей, высокую надежность прибора. С их помощью можно производить измерения давления в диапазоне от единиц миллибар до атмосферного давления.

Среди деформационных вакуумметров с электронной системой регистрации давления наиболее широкое распространение получили емкостные датчики, в которых перемещение чувствительной мембраны регистрируется по изменению электрической емкости между неподвижным электродом и мембраной (см. рис. 6). Данный тип вакуумных датчиков обладает высокой точностью и чувствительностью, а также высокой скоростью измерений. К сожалению, емкостные датчики, как правило, обладают значительным температурным дрейфом, поэтому модели, предназначенные для прецизионных измерений, снабжаются устройством температурной стабилизации, что приводит к увеличению и без того весьма высокой стоимости прибора. Как правило, диапазон измерений датчика составляет 4 декады измеряемого давления. То есть, если верхний предел составляет 10 Торр, то нижний предел чувствительности равен 1 мТорр. В настоящий момент нижний предел измерений, обеспечиваемый емкостными датчиками, составляет  $10^{-1}$  мТорр.

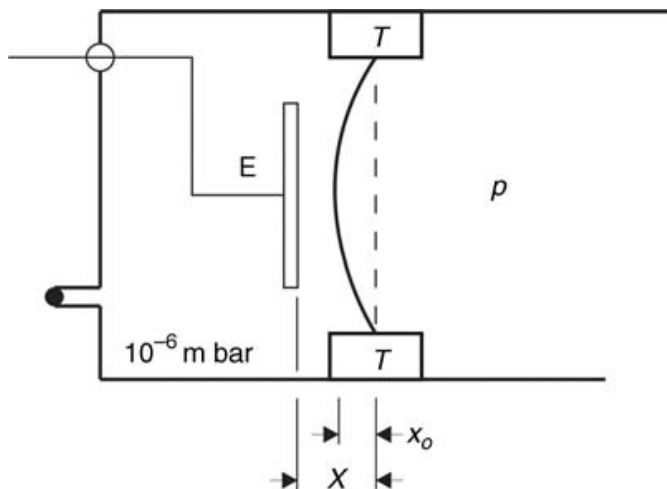


Рис. 6. Устройство емкостного деформационного датчика

Пьезоэлектрические деформационные вакуумметры по сравнению с емкостными имеют меньшую чувствительность (1–1000 Торр), но при этом более компактны, просты в изготовлении и их стоимость ниже.

### Датчики теплопроводности газа

Датчики давления, основанные на зависимости тепловых потерь нагретых тел в зависимости от давления газа, в настоящее время являются, пожалуй, самыми распространенными для определения давления от атмосферного и до  $10^{-3}$  Торр. Причина их популярности кроется в простоте изготовления и эксплуатации, высокой надежности и низкой стоимости.

Вакуумметр Пирани – самый ранний из датчиков косвенного измерения вакуума, применяющийся по сей день. Он представляет собой колбу с заключенной в нее платиновой или титановой проволокой, нагреваемой проходящим током до температуры 320 °С. Изменение теплоотвода от проволоки, связанное с изменением давления, приводит к изменению температуры проволоки и, следовательно, ее сопротивления. Сопротивление проволоки определяется с помощью электронной схемы, входящей в состав контроллера. Диапазон измеряемых давлений составляет  $10^{-3}$ –100 Торр, а с учетом конвективных потерь тепла – до 760 Торр.

Термопарный вакуумметр имеет сходный принцип действия, отличающийся от вакуумметра Пирани лишь способом измерения температуры. В данном случае температура проволоки 1 определяется с помощью приваренной к ней термопары 2 (см. рис. 7).

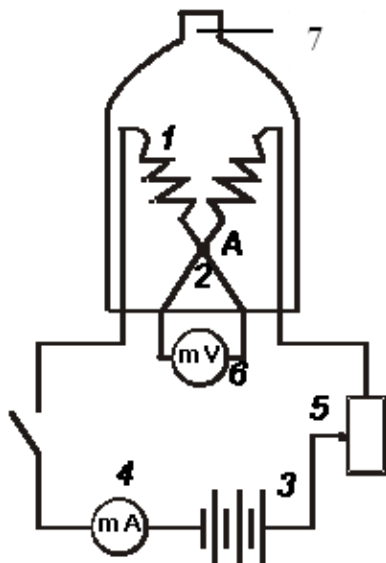


Рис. 7. Устройство термопарной лампы и схема ее включения:

- 1 – нить накала; 2 – термопара; 3 – источник питания;
- 4 – измеритель тока накала; 5 – регулятор тока накала;
- 6 – измеритель термо-ЭДС; 7 – соединительный патрубков

Типичный диапазон измеримых давлений для термопарного датчика составляет  $10^{-3}$ –1 Торр.

Вакуумметры, основанные на определении теплопроводности газов чувствительны к составу газовой смеси, поскольку разница в теплопроводности различных газов может составлять до 20 раз. Поэтому на их численные показания можно полагаться лишь в случае измерения давления газовой смеси, по которой датчик прокалиброван (заводские установки соответствуют калибровке по сухому воздуху). В противном случае такие вакуумметры могут быть использованы для мониторинга изменения давления в вакуумной системе.

### Ионизационные вакуумметры

Для повседневного измерения высокого и сверхвысокого вакуума вакуумметры данного типа являются практически незаменимыми. В настоящее время используются ионизационные вакуумметры двух основных видов. В приборах с горячим катодом электроны, эмитированные с нагретой поверхности и ускоренные электрическим полем, ионизируют молекулы газа. Под действием электрического поля ионы собираются на коллекторе, вызывая появление ионного тока. Величина ионного тока в определенном интервале давлений линейно зависит от концентрации молекул и может служить для определения давления. В датчиках с холодным катодом ионный ток создается за счет процессов в самостоятельном газовом разряде, образующемся под действием электрического и магнитного полей. И так же, как в датчиках с горячим катодом, величина тока в разряде служит для определения давления в вакуумной системе.

### Датчики с горячим катодом

Датчики этого типа представляют собой трехэлектродную лампу, включенную по схеме, представленной на рис. 8. Электроны, эмитируемые раскаленным катодом, ускоряются под действием положительного потенциала сетки и, пролетая сквозь нее, попадают в пространство между сеткой и коллектором. В результате электронного удара нейтральные молекулы ионизируются и увлекаются отрицательным потенциалом к коллектору (аноду), ток на котором служит для определения давления газа. Первоначально конструкция датчика имела цилиндрическую симметрию (рис. 9,а). При этом катод размещался на оси цилиндра, а коллектор представлял собой внешнюю сплошную цилиндрическую поверхность. Такое расположение электродов позволяет проводить измерение давления не ниже  $10^{-7}$  Торр. Основным фактором, ограничивающим снизу диапазон измеримых давлений, является появление токов, не связанных с ионизацией молекул электронным ударом. Главным механизмом появления паразитного тока является следующий фактор. В результате столкновения электронов с сеткой образуются рентгеновские кванты с энергией до 180 эВ, которые, попадая на поверхность коллектора, приводят к образованию фотоэлектронов, вносящих заметный вклад в ток коллектора.

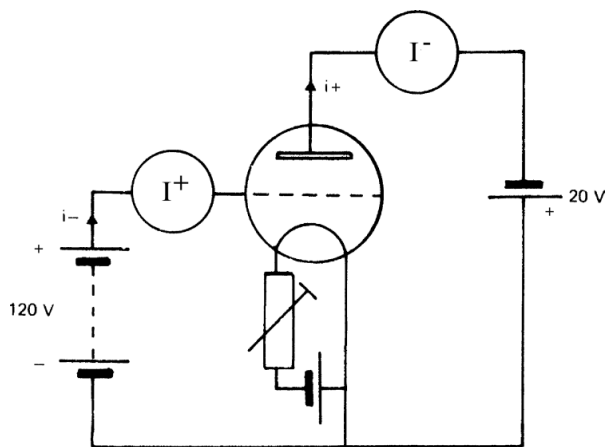


Рис. 8. Схема включения ионизационного датчика с горячим катодом

В лампе Байярда–Альперта (рис. 9,б) этот эффект существенно уменьшен за счет того, что коллектор представляет собой тонкий проводник, расположенный на оси цилиндрической сетки. Катод при этом располагается снаружи сетки. Поскольку площадь коллектора намного меньше, чем в традиционной ионизационной лампе, то вероятность выбивания фотоэлектронов ниже, а, следовательно, ниже паразитный ток, вызываемый рентгеновским излучением. Диапазон давлений, измеримых при помощи лампы Байярда–Альперта, составляет  $10^{-3}$ – $10^{-10}$  Торр. Применение горячего катода приводит к заметному газовыделению из лампы, особенно в начале работы. Поэтому для измерения сверхнизких давлений рекомендуется проводить предварительную дегазацию датчика при температуре до 250 °С. Зачастую контроллер вакуумметра позволяет проводить дегазацию коллектора и сетки электронным ударом. Для

уменьшения термического влияния катода часто применяются катоды с низкой работой выхода электронов. Например, с покрытием из гексаборида лантана. Тем не менее, катоды с покрытием следует применять с осторожностью, поскольку испарение материалов с малой работой выхода и осаждение их на коллекторе может приводить к существенному увеличению паразитного тока.

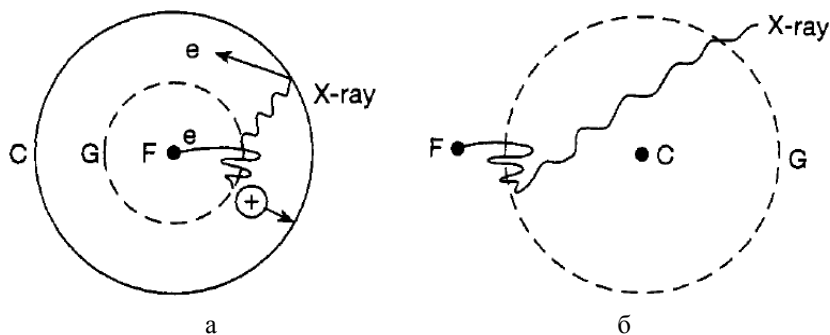


Рис. 9. Традиционный ионизационный датчик – а, лампа Байярда–Альперта – б

Измерение давлений ниже  $10^{-10}$  Торр с помощью лампы Байярда–Альперта невозможно из-за описанного влияния рентгеновского излучения и требует использования специальных приборов. К ним относятся, в частности, экстракторные вакуумметры, принцип действия которых основан на извлечении (экстракции) ионов, образованных в результате электронного удара, из зоны ионизации и влияния рентгеновского излучения. Благодаря специальной ионной оптике, поток ионов передается на коллектор, расположенный в зоне тени для рентгеновских лучей. Одна из возможных конструкций экстракторного вакуумметра была предложена Хелмером и Хайвардом и представлена на рис. 10. В этом датчике поток ионов отклоняется на  $90^\circ$  в цилиндрическом конденсаторе и попадает на коллектор ионов. Перед коллектором также расположена дополнительная сетка, подавляющая появление тока вторичных и фотоэлектронов с коллектора.

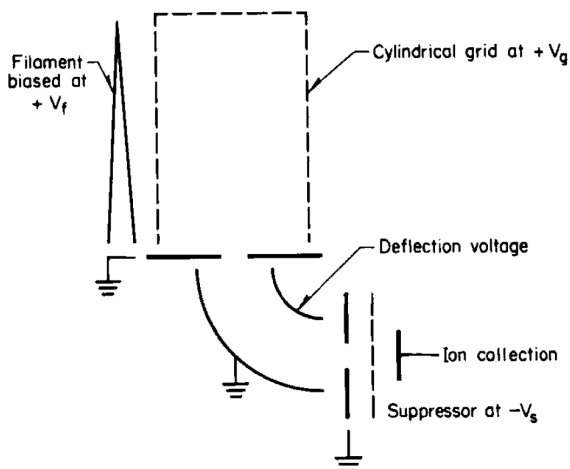


Рис. 10. Датчик экстракторного вакуумметра

Нижний предел измерений экстракторных вакуумметров составляет около  $10^{-12}$  Торр. Однако стоимость таких приборов весьма высока, а изготовление и эксплуатация весьма трудоемка и требует высокой квалификации персонала, что препятствует их широкому применению.

### *Датчики с холодным катодом*

К данному классу датчиков относятся приборы на основе ячейки Пеннинга и инверсно-магнетронные датчики.

Датчики Пеннинга могут иметь несколько различающуюся конструкцию, один из вариантов которой представлен на рис. 11. Анод в виде короткой трубки под потенциалом 2–3 кВ располагается между двумя заземленными круговыми катодами. Для увеличения длины пробега электронов и, следовательно, уменьшения давления, при котором возможен самостоятельный газовый разряд, применяется сильное магнитное поле  $\sim 0,1$  Тл, направленное вдоль оси симметрии датчика. Датчик Пеннинга позволяет проводить измерения давления в диапазоне от  $10^{-2}$  до  $10^{-6}$  Торр. Однако при давлении ниже  $10^{-5}$  Торр загорание разряда нестабильно. Вообще вакуумметр считается в большей мере индикатором давления и не подходит для прецизионных измерений. Тем не менее, благодаря своей простоте и надежности он находит применение во многих научных лабораториях и на производстве.

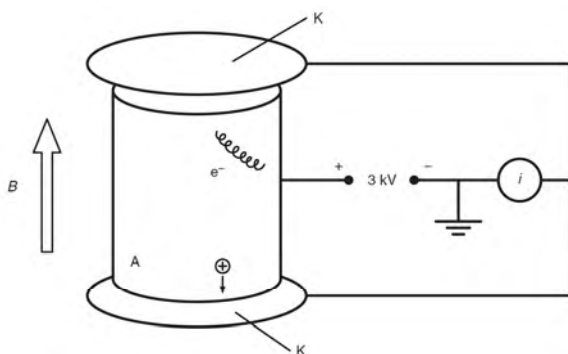


Рис. 11. Вакуумметр Пеннинга

### *Инверсно-магнетронный вакуумметр*

Инверсно-магнетронный вакуумметр, схематически изображенный на рис. 12, позволяет проводить измерение намного более низких давлений (до  $10^{-10}$  Торр), чем это позволяет сделать вакуумметр Пеннинга. Датчик этого вакуумметра, обладающий цилиндрической симметрией, помещается в сильное продольное магнитное поле, направленное вдоль его оси. Центральный электрод А в виде стержня играет роль анода и находится под положительным потенциалом порядка нескольких киловольт. Электрод С в виде полого цилиндра находится под нулевым потенциалом и выступает в роли катода. Дополнительный электрод Г, находящийся под потенциалом катода, предотвращает появление на катоде паразитного тока, вызванного автоэлектронной эмиссией, расположенного на оси. В описанной конфигурации заряженные частицы движутся в радиальном электрическом и аксиальном магнитном поле.

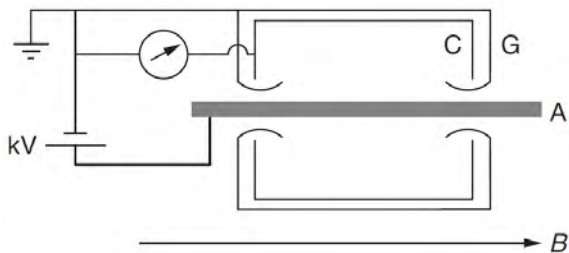


Рис. 12. Инверсно-магнетронный вакуумметр

Вакуумметры с холодным катодом имеют точность сравнимую с вакуумметрами с горячим катодом, но более надежны в эксплуатации благодаря отсутствию раскаленного катода, способного перегорать.

Основными недостатками датчиков с холодным катодом являются следующие:

- Высокая скорость откачки датчиком ( $\sim 0,1\text{--}1$  л/с), что приводит к появлению разности давлений в датчике и вакуумной системе.
- При малых давлениях большое время установления тока (около 30 с при давлении  $10^{-9}$  Торр).
- Наличие магнитного поля, способного влиять на электронные токи в вакууме.

Кроме этого, в силу различия в сечениях ионизации молекул различных газов, все датчики, принцип работы которых основан на ионизации молекул, выдают показания, зависящие от состава газа. Все ионизационные вакуумметры для проведения абсолютных измерений требуют проведения калибровки.

### Вакуумметр с вращающимся ротором

Принцип действия данного прибора основан на зависимости вязкости газа от давления. Впервые конструкция такого вакуумметра была предложена в 1962 году. Устройство вакуумного датчика схематично представлено на рис. 13.

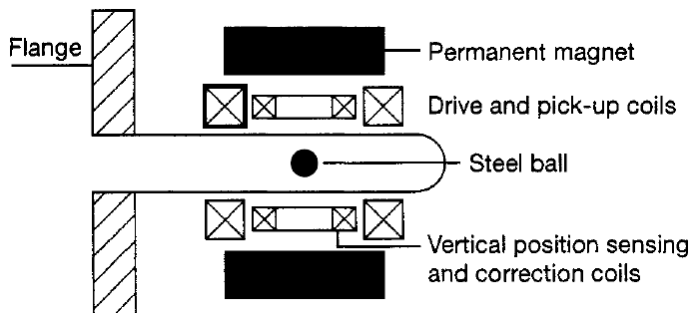


Рис. 13. Устройство датчика давления с вращающимся ротором

В качестве вращающегося ротора в нем выступает стальной шарик диаметром около 4,5 мм, подвешенный в магнитном поле в горизонтальной немагнитной трубе из нержавеющей стали, соединенной с вакуумной установкой. Для измерения давления шарик сначала раскручивается вращающимся магнитным полем до частоты  $\sim 400$  Гц, после чего оно отключается. Скорость вращения шарика, регистрируемая катушками по частоте переменного магнитного поля шарика, постепенно снижается из-за сил трения между поверхностью шарика и газом. Давление газа вычисляется контроллером на основании следующей формулы:

$$p = \frac{\rho d}{10\sigma} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M} \left( -\frac{\omega'}{\omega} \right)} - p_0,$$

где  $\rho$  – плотность материала шарика,  $\sigma$  – коэффициент эффективности передачи импульса молекулам газа от поверхности шарика,  $\omega$  – угловая скорость шарика,  $\omega'$  – его угловое ускорение,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура газа,  $M$  – молярная масса газа,  $p_0$  – член, учитывающий ненулевое ускорение шарика при нулевом давлении газа.

На настоящий момент вакуумметры с вращающимся ротором являются наиболее высокоточными и стабильными приборами для измерения давлений в диапазоне от  $10^{-1}$  до  $10^{-7}$  Торр. Их датчики химически инертны, отсутствует откачной эффект и эффект газовыделения. Недостатками является высокая чувствительность к вибрациям, зависимость показаний от молекулярной массы газа, высокая стоимость.

### Методы калибровки вакуумметров

Как было отмечено выше, большинство типов вакуумметров для определения давления в абсолютных единицах требует проведения процедуры их калибровки.

Для давлений от атмосферного до 0,1 Торр применяется метод сравнения показаний калибруемого вакуумметра и эталонного вакуумметра, в качестве которого выступают, как правило, жидкостные вакуумметры.

При давлениях до  $10^{-6}$  Торр применяется метод сравнения показаний калибруемого вакуумметра и уже откалиброванного вакуумметра (вторичного эталона с высокой точностью и воспроизводимостью показаний). В качестве такого эталона могут выступать емкостные вакуумметры или вакуумметры с вращающимся ротором.

Градуировка вакуумметров при давлениях ниже  $10^{-6}$  Торр проводится обычно с использованием специальных поверочных установок, позволяющих создать в вакуумной камере известное давление газа. На практике применяются статический и динамический вариант генерации заданного давления.

Статический вариант применяется для создания заданного давления в диапазоне от 10 до  $10^{-7}$  Торр. Суть метода заключается в использовании закона Бойля–Мариотта для определения конечного давления после нескольких последовательных процедур выпуска газа с известным начальным давлением

при известных соотношениях объемов. Схема установки, в которой реализован данный подход, изображена на рис.14.

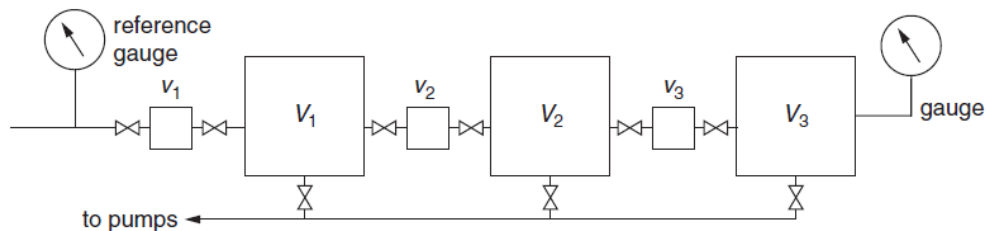


Рис. 14. Схема установки для калибровки статическим методом.

Исходно все объемы  $v_1$ ,  $V_1$ ,  $v_2$ ,  $V_2$ ,  $v_3$ ,  $V_3$  (предварительно измеренные) должны быть откачаны с помощью насоса до давления намного ниже предела измерений калибруемого вакуумметра. Затем объем  $v_1$  заполняется газом с известным давлением, определяемым по эталонному вакуумметру и изолируется от линии напуска. Далее  $v_1$  соединяется с объемами  $V_1$ ,  $v_2$ , после чего  $v_2$  изолируются. Аналогичная процедура повторяется еще два раза, в результате чего в объеме  $V_3$  создается известное давление  $p_3$ :

$$p_3 = p_1 \frac{v_1}{v_1 + V_1 + v_2} \frac{v_2}{v_2 + V_2 + v_3} \frac{v_3}{v_3 + V_3}.$$

Однако данный метод больше подходит для калибровки с использованием инертных или химически неактивных газов (азот, аргон и др.). Калибровка по химически активным газам, таким как кислород, представляет определенные сложности из-за возможных реакций на поверхности вакуумной камеры.

Для генерации давлений от  $10^{-6}$  до  $10^{-10}$  Торр применяется динамический метод. Схема установки, используемой для калибровки этим методом, представлена на рис. 15.

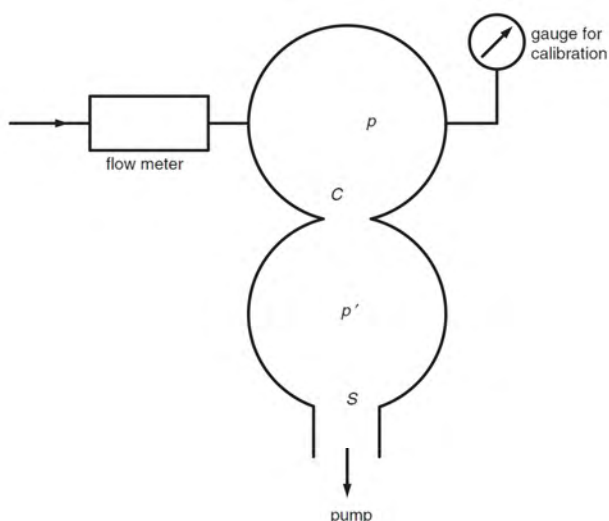


Рис. 15. Схема установки для калибровки динамическим методом

Она состоит из двух сферических камер, соединенных круглым отверстием, одна из которых откачивается насосом со скоростью откачки  $S$ , а во вторую, соединенную с калибруемым датчиком, подается газ с заданной величиной потока  $Q$ . В стационарном режиме величина  $Q$  может быть выражена через разницу давлений в камерах  $(p-p')$  и проводимость отверстия  $C$ , либо через давление  $p'$  и скорость откачки  $S$ :

$$Q = C(p - p') = Sp'.$$

Тогда давление  $p$  в камере, соединенной с калибруемым прибором, равно

$$p = Q(1/C + 1/S).$$

При условии если скорость откачки намного превышает проводимость отверстия, вторым слагаемым в этом выражении можно пренебречь. Выражение для проводимости отверстия определяется площадью отверстия и формой камер и может быть получено из законов газовой динамики. В результате задача калибровки сводится к проблеме измерения входного потока газа  $Q$ . Устройство для определения потока может быть основано на измерении падения давления в закрытом объеме, либо уменьшения объема с постоянным давлением.

**Заключение**

В заключении приведем сводную таблицу с перечислением рассмотренных в обзоре вакуумметров, с диапазонами измеряемых давлений, основными достоинствами и недостатками, а также их ориентировочной стоимостью. Надеемся, она поможет вам сориентироваться при выборе прибора, наиболее подходящего для ваших целей.

Т а б л и ц а 2

Характеристики различных типов вакуумметров

| Вид датчика    | Измеряемые давления, Торр | Точность % | Цена, руб   | Достоинства                                                        | Недостатки                                                                                    |
|----------------|---------------------------|------------|-------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Жидкостной     | $10^3 - 1$                | 5–10       | <2500       | Простота, абсолютные показания                                     | Возможное загрязнение вакуума парами                                                          |
| Мак Леода      | $10^3 - 5 \cdot 10^{-6}$  | 5–10       | 10000–20000 | Широкий диапазон измеряемых давлений, использовался для калибровки | Невозможность непрерывных измерений и измерения давления паров легко конденсируемых жидкостей |
| Трубка Бурдона | $10^3 - 1$                | 10         | <2500       | Простота и надежность                                              | Высокая погрешность ниже 1 мбар                                                               |
| Диафрагменный  | $10^3 - 10^{-1}$          | 10         | 2500–10000  | Датчик общего назначения                                           | Заметный дрейф нуля                                                                           |

Окончание табл. 2

|                       |                        |       |             |                                                                |                                                                                 |
|-----------------------|------------------------|-------|-------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Термопарный           | $10^{-10}$ – $10^{-3}$ | 20    | 2500–10000  | Простой, надежный, недорогой                                   | Инерционность, зависимость показаний от сорта газа                              |
| Пирани                | $10^{-3}$ – $10^{-3}$  | 10    | 10000–20000 | надежность                                                     | Дрейф нуля при загрязнении. Зависимость показаний от сорта газа                 |
| Традиционный ИВ       | $1$ – $10^{-7}$        | 10–30 | 20000–30000 | Чувствительность, линейная шкала                               | Горячий катод, зависимость показаний от сорта газа                              |
| Байярда-Альперта      | $10^{-2}$ – $10^{-10}$ | 10–30 | 20000–30000 | –/– + более низкие измеряемые давления                         | –/–                                                                             |
| Ёмкостной             | $10^{-3}$ – $10^{-4}$  | <5    | 50k–200k    | Высокая точность, независимость показаний от сорта газа        | Непригоден для измерения сверхвысокого вакуума                                  |
| С вращающимся ротором | $10^{-1}$ – $10^{-7}$  | 1–2   | 350k–500k   | Высокая точность и стабильность. Не нарушает вакуумных условий | Высокая стоимость, малая частота измерений, зависимость показаний от сорта газа |

### Список литературы

1. Chambers A. Modern vacuum physics, CRC Press Company, 2005.
2. Yoshimura N. Vacuum Technology, Springer, 2008.
3. Chambers A., Fitch R. K., Halliday B. S. Basic Vacuum Technology, Institute of Physics Publishing, 1998.
4. Ашкинази Л. А. Вакуум для науки и техники, Библиотечка «Квант». М.: Наука, 1987. Вып. 58.

## ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ТРИТИЯ

*Л. Ф. Беловодский, А. С. Ханов<sup>1</sup>*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики,  
г. Москва

Представлен обзор методов и аппаратуры для очистки газов от трития, его оксида и тритийсодержащих аэрозолей. Рассмотрены:

- физические методы очистки (диффузия через металлические и металлокерамические мембраны);
- химические методы очистки;
- каталитические процессы, включая технологические схемы каталитической очистки.

Каталитическая очистка газов от трития с последующей адсорбцией образовавшегося оксида (НТО, DTO, T<sub>2</sub>O) наиболее распространена в промышленной практике. Это обусловлено простотой метода, высокой эффективностью очистки и большой производительностью. Представлены характеристики катализаторов (алюмоплатиновых и алюмопалладиевых) и результаты экспериментальной проверки их эффективности. Рассмотрено практическое применение каталитических процессов для очистки газов от трития в различных странах (Германии, США, России, Швейцарии).

### Введение

Эксплуатация установок по получению и переработке трития, ядерных и термоядерных реакторов и устройств, заводов по регенерации отработавших ТВЭЛов, нейтронных генераторов с тритиевыми мишенями и др. неизбежно связана с поступлением в вентиляционную систему и выбросом в окружающую среду определенного количества трития и его соединений. В табл. 1 в качестве примера приведены некоторые данные по выбросам трития в атмосферу американскими заводами по переработке трития и исследовательскими центрами.

По предварительным расчетам загрузка трития в термоядерном реакторе мощностью 600 МВт составляет от 1830 до 4800 г. При указанных нагрузках выход трития в рабочие помещения реакторного здания и во внешнюю среду может достигать  $3,6 \cdot 10^5$  Ки/год, что сравнимо с выбросом завода по производству и разделению трития.

Поэтому одной из проблем атомной промышленности, ядерной, а в перспективе и термоядерной энергетики является очистка газообразных выбросов от трития. Эта проблема возникает также при получении гелия-3, образующегося в результате распада трития.

В общем случае в очищаемых газах присутствуют газообразный тритий, пары его оксида и тритийсодержащие аэрозоли. Поэтому проблема очистки

выбросов от трития сводится к очистке газов от газообразных изотопов водорода, паров воды и аэрозольных частиц. В лабораторной и промышленной практике широко используют физические и химические методы очистки газов от изотопов водорода [1-4] и паров воды [1-5]. Для улавливания аэрозольных частиц применяют различные фильтры [6]. Те же методы и фильтры могут быть использованы для извлечения трития и его соединений из газообразных выбросов. Однако, применительно к тритию, каждая специальная проблема очистки чаще всего может быть решена только одним методом, наиболее эффективным для конкретных условий [2].

Т а б л и ц а 1

Выбросы трития в атмосферу из атомных центров

| Наименование и назначение производства                            | Выброс трития в атмосферу |                  |                                                          |
|-------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------|----------------------------------------------------------|
|                                                                   | Ки/год                    | % от глобального | максимальный аварийный, Ки                               |
| 1. Завод по производству и разделению трития (саванна Ривер, США) | $8,0 \cdot 10^5$          | 42,0             | $5,0 \cdot 10^5$ (1974 г.)<br>$1,7 \cdot 10^5$ (1987 г.) |
| 2. Завод по переработке ядерного горючего (Буффало, США)          | $1,8 \cdot 10^4$          | 0,95             | —                                                        |
| 3. Ливерморская лаборатория им. Лоуренса (США)                    | $2,0 \cdot 10^2$          | —                | $2,9 \cdot 10^5$ (1970 г.)                               |

### 1. Общие вопросы газоочистки

Основными показателями эффективности работы газоочистной системы являются: коэффициент проскока  $K_{\text{пр}}$ , определяемый отношением активности радиоактивного вещества, прошедшего через очистную систему,  $A_{\text{к}}$  к общему содержанию активности в газе  $A_{\text{н}}$  до очистки:

$$K_{\text{пр}} = A_{\text{к}}/A_{\text{н}}; \quad (1.1)$$

коэффициент очистки  $K$  – величина, обратная  $K_{\text{пр}}$ :

$$K = 1/K_{\text{пр}} = A_{\text{н}}/A_{\text{к}}; \quad (1.2)$$

эффективность очистки  $\mathcal{E}$ , определяемая активностью, уловленной в газоочистной системе:

$$\mathcal{E} = (1 - K_{\text{пр}}) \cdot 100 \%. \quad (1.3)$$

Газоочистная система должна обеспечивать улавливание вредных примесей в течение периода эксплуатации, поэтому  $K_{\text{пр}}$ ,  $K$  и  $\mathcal{E}$  рассчитывают относительно определенного промежутка времени  $t_1 - t_2$ . В этом случае

$$K = \int_{t_1}^{t_2} A_{\text{н}} dt / \int_{t_1}^{t_2} A_{\text{к}} dt = \int_{t_1}^{t_2} C_{\text{н}} \omega_{\text{н}} dt / \int_{t_1}^{t_2} C_{\text{к}} \omega_{\text{к}} dt, \quad (1.4)$$

где  $C_n$  и  $C_k$  – концентрация вредных примесей до и после очистной системы соответственно;  $\omega_n$  и  $\omega_k$  – расход газа до и после очистной системы соответственно,  $\omega_n = \omega_k$  – при отсутствии разбавления газа после очистки.

В соответствии с требованиями к выбору и проектированию газоочистных установок улавливание вредных примесей необходимо осуществлять с помощью устройств, смонтированных таким образом, чтобы очистное устройство составило единое целое с технологическим оборудованием (бокс, камера, установка). Помимо необходимой эффективности очистки требуется также, чтобы выбранный способ наиболее целесообразно «вписывался» в технологическую схему производства (лаборатории) и был бы достаточно удобным в эксплуатации.

Для некоторых работ с тритием целесообразна рециркуляционная схема очистки [1]. В этом случае газ после очистки возвращается в очищаемый объем, а не выбрасывается в вентиляционную систему.

Дифференциальное уравнение, в общем виде описывающее процесс рециркуляционной очистки (изменение во времени  $t$  активности трития  $A_T$  в объеме  $V_\delta$  при постоянной скорости обмена среды в объеме –  $\omega$ ), имеет следующий вид:

$$dA_T/dt = -\omega A_T/V_\delta + \omega A_T/(KV_\delta), \quad (1.5)$$

где  $\omega A_T/V_\delta$  – удаляемая из бокса (камеры) объемом  $V_\delta$  активность трития;  $\omega A_T/KV_\delta$  – поступающая в бокс активность после очистки с коэффициентом  $K$ .

При начальных условиях  $t = 0$ ,  $A_T = A_1$ ,  $K = \text{const}$  уравнение имеет следующее решение:

$$A_T = A_1 \exp \{ -(\omega t/V_\delta) ([K - 1]/K) \}. \quad (1.6)$$

Решая уравнение (1.6) относительно  $t$  для  $A_T = A_2$ , получим

$$t = [K / [K - 1]] (V_\delta/\omega) \ln(A_1/A_2). \quad (1.7)$$

Из анализа выражения (1.7) следует, что для больших значений  $K$  время, необходимое для уменьшения количества трития в боксе до величины  $A_2$ , практически не зависит от коэффициента очистки, а определяется только скоростью обмена среды в боксе  $\omega$ . Однако следует учитывать, что при больших величинах  $\omega$  эффективность очистки может ухудшиться.

Обычно в лабораторной практике выбросы трития происходят периодически и в небольших количествах. Поэтому при наличии значительного количества лабораторных установок, расположенных рядом, оборудовать каждую из них газоочистной системой нецелесообразно. Практичнее осуществлять сбросы газов из лабораторного оборудования в вакуумируемые емкости-накопители (ресиверы). После наполнения ресивера собранный в нем газ очищают от трития по рециркуляционной схеме очистки. В этом случае используют одну газоочистную установку на несколько единиц лабораторного оборудования. Количество трития в ресивере может быть уменьшено до требуемого значения и затем выброшено в атмосферу.

В общем случае, если в очищаемых газах присутствует тритий, его оксид и аэрозоли, установка для очистки должна состоять из нескольких основ-

ных узлов: аэрозольного фильтра, узла для очистки от трития и узла для очистки от НТО (рис. 1.1). Очистку газа от аэрозолей необходимо осуществлять на входе установки газоочистки (в начале процесса).



Рис. 1.1. Схема очистки газообразных выбросов от трития

К установкам очистки газообразных выбросов от трития предъявляются такие же требования, что и к газоочистным устройствам для других радиоактивных веществ: герметичность, надежность, простота и безопасность обслуживания, экономичность, небольшое гидравлическое сопротивление, длительный срок эксплуатации без замены узлов и коммуникаций.

## 2. Очистка газов от аэрозольных частиц

Воздух, поступающий в вентиляционную систему, очищают от радиоактивных аэрозольных частиц тканевыми и волокнистыми фильтрами. Реже применяют электрические и зернистые фильтры (рис. 2.1).

В фильтрах для очистки газов от аэрозолей используют различные фильтрующие материалы: стекловолно из ультратонких волокон диаметром 1–1,5 мкм, специальный картон, различные ткани. Особенно широкое применение нашли ткани марок ФПП и ФПА на основе перхлорвинила и ацетилцеллюлозы соответственно. Фильтрующие ткани ФПП – слой ультратонких волокон перхлорвинила, нанесенных на марлевую подложку.

Ткани ФПП гидрофобны (не смачиваются водой), их используют при температуре не более 60 °С. При более высокой температуре (до 150 °С) и при влажности

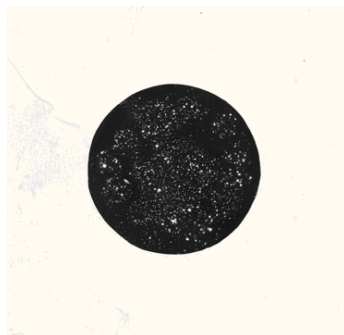


Рис. 2.1. Авторадиография аэрозольных частиц  $\text{Li}_2\text{DT}$ , отобранных на фильтр в вентиляционных выбросах

до 80 % применяют ткань ФПА. Она состоит из ультратонких волокон ацетилцеллюлозы и в отличие от ткани ФПП гидрофильна.

Средний диаметр волокон у тканей ФПП составляет 1,5 и 2,5 мкм, а у ткани ФПА – 1,5 мкм. В зависимости от диаметра волокон ткани маркируются: ФПП – 15, ФПП – 25 и ФПА – 15. Ткани ФПП стойки по отношению к кислотам и щелочам, но нестойки к маслам и органическим растворителям (типа пластификаторов, хлорированных водородов и др.). Ткань ФПА стойка против масел, но нестойка по отношению к кислотам, щелочам и органическим растворителям типа дихлорэтана, ацетона и др. Фильтрующие ткани различаются не только толщиной волокон, но и толщиной слоя; более толстые обладают лучшим коэффициентом очистки и повышенным сопротивлением. Фильтрующие ткани в зависимости от толщины слоя классифицируют по сопротивлению чистой ткани в единицах килограмм на квадратный метр при скорости воздуха 1 см/с, т. е. при удельной нагрузке, равной 36 м<sup>3</sup>/(ч·м<sup>2</sup>). Промышленно выпускаются ткани сопротивлением 1,5; 3,0; 4,5 и 6,0 кг/м<sup>2</sup>. Из-за высокой фильтрующей способности тканей ФПП и ФПА фильтры, в которых их используют, называют фильтрами тонкой очистки.

Удельные нагрузки по воздуху *q* (см. табл. 2.1) используют при расчете фильтрующей поверхности *F* для объема очищаемого воздуха *L* (м<sup>3</sup>/ч):

$$F = L/q.$$

(2.1)

Недостаток тканевых фильтров тонкой очистки - их сравнительно малая пылеемкость. Для тканей ФПП и ФПА пылеемкость составляет 70–80 г/м<sup>2</sup>. По мере работы на фильтрующей ткани накапливается пыль, содержащаяся в очищаемом воздухе. Сопротивление фильтра будет при этом расти, а пропускная способность фильтров и прокачных устройств (воздуходувок, вентиляторов) падать. Поэтому при подборе воздуходувок следует учитывать не первоначальное сопротивление чистых фильтров, а конечное, которое принято считать равным удвоенному первоначальному.

Таблица 2.1

Зависимость параметров фильтрующего материала  
и удельной нагрузки от назначения фильтра

| Назначение фильтра                                                                                                                               | Марка и стандартное сопротивление ФП, кг/м <sup>3</sup> | Ориентировочная удельная нагрузка по воздуху, м <sup>3</sup> /(ч·м <sup>2</sup> ) | Эффективность очистки, % |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Очистка вентиляционных выбросов, содержащих радиоактивные или токсичные аэрозоли, стерилизация воздуха и газов                                   | ФПП-15-3<br>ФПП-25-3<br>ФПА-15-А                        | До 150                                                                            | 99,99–99,90              |
| Очистка приточного воздуха и нетоксичных вентиляционных выбросов; очистка воздуха в системах рециркуляционного обеспыливания и кондиционирования | ФПП-15-1,5                                              | До 150                                                                            | 99,90–99,00              |
| Очистка вентиляционных выбросов из специальных камер и боксов                                                                                    | ФПП-15-4,5                                              | До 150                                                                            | 99,995–99,900            |
| Очистка технологических сдувок                                                                                                                   | ФПП-25-6<br>ФПП-15-6<br>ФПА-15-6                        | До 72                                                                             | 99,995–99,990            |

Примечание:

1. Технологическими сдвками называют газовые или воздушные выбросы от технологических аппаратов, в том числе и от вакуум-насосов. Технологические сдвки содержат наибольшее количество радиоактивных аэрозолей.

2. Приведенные данные по эффективности относятся к тонкодисперсным, наиболее проникающим аэрозолям размером 0,1–0,2 мкм.

### 3. Очистка газов от оксида трития

Пары тритиевой воды, как и протиевой, могут быть абсорбированы гигроскопическими жидкостями, химикатами, сконденсированы охлаждением или сжатием, адсорбированы твердыми осушителями. Для осушки газов в промышленности используют большое число жидких абсорбентов:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , растворы  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , глицерин, едкие щелочи, диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ). Наиболее широко применяют две жидкостные системы: ТЭГ и  $\text{LiCl}$ . Осушка газов жидкими абсорбентами экономична и обеспечивает непрерывность процесса, однако имеет сравнительно низкую глубину осушки. Гликолевые установки обеспечивают осушку до точки росы – минус  $5^\circ\text{C}$ . Поэтому жидкие абсорбенты применяют для неглубокой осушки газов.

Пары тритиевой воды могут быть абсорбированы протиевой водой пропусканьем (барботажем) газа, содержащего НТО, через слой воды. На этом принципе основана установка, предназначенная для очистки воздуха от паров НТО в Исследовательском центре Австралийской комиссии по атомной энергии (рис. 3.1) [20].

Фильтрующий слой 030 Meracell представляет собой сложный эфир (эстер) типа пенополиуретана, имеющего 97 % пустого объема и 3 % структурной скелетной решетки в виде прядей, что гарантирует хороший контакт воздуха и воды в слое.

Водопроводная вода из 26 сопл разбрызгивается в камере (расход воды 3,5 л/мин) на фильтрующий слой из материала 030 Meracell площадью  $0,75 \text{ м}^2$ . Воздух пропускается через этот слой со скоростью  $25 \text{ м}^3/\text{мин}$ . При прохождении через насыщенный водой фильтрующий слой НТО адсорбируется водой. Содержание влаги в воздухе перед подачей его в установку уменьшается с помощью охлаждаемого теплообменника.

При концентрации НТО в очищаемом воздухе до  $10^{-11} \text{ Ки/л}$  установка обеспечивает ее снижение почти в 300 раз. При более высокой начальной концентрации ( $> 3 \cdot 10^{-11} \text{ Ки/л}$ ) коэффициент очистки уменьшается до 100. Для повышения эффективности очистки создается двухступенчатая установка.

Химическими поглотителями влаги (осушителями) служат  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и другие вещества в гранулированном или порошкообразном виде. Они обеспечивают глубокую осушку до точки росы – от минус  $85$  до минус  $95^\circ\text{C}$ . Недостатком ряда химикатов является их хорошая растворимость при поглощении влаги, что приводит к большому гидравлическому сопротивлению очищаемому потоку газов.

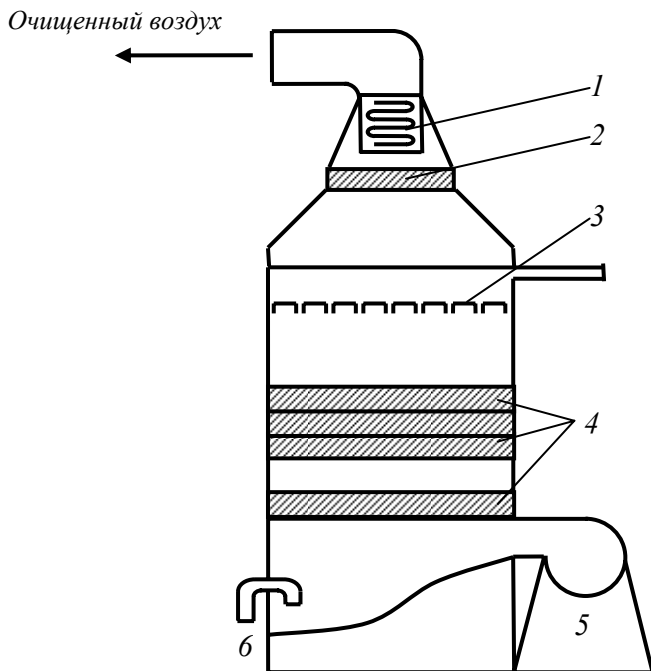


Рис. 3.1. Схема установки для очистки воздуха от паров тритиевой воды:  
 1 – охлаждающий элемент; 2 – слой для задержки тумана (030 Meracell);  
 3 – 26 распылителей воды; 4 – слой для поглощения паров (030 Meracell);  
 5 – подача воздуха; 6 – удаление воды

Наиболее широко в промышленной осушке газов распространены твердые адсорбенты (бокситы, глиноземы, силикагели, алюмогели, активированный уголь, цеолиты) [3, 5]. Адсорбенты позволяют достичь глубокой осушки газа (до точки росы от минус 40 до минус 90°C) при высокой скорости газового потока, обладают простотой эксплуатации и высокой надежностью работы оборудования. Выбор типа адсорбента определяется требуемой степенью осушки газов при определенном содержании влаги в очищаемом газе, адсорбционной емкостью, температурой очищаемых газов и др.

При работе с тритием и его соединениями содержание влаги в технологическом оборудовании, как правило, невелико и составляет 0,1–1,0 г/м<sup>3</sup>. Поэтому выбор адсорбента должен определяться его адсорбционной емкостью при низком содержании влаги. Силикагель, окись алюминия и цеолиты обладают практически одинаковой адсорбционной емкостью, составляющей 15–20 г H<sub>2</sub>O на 100 г адсорбента. Однако в области малых концентраций паров воды цеолиты обладают несравненным преимуществом перед другими типами адсорбентов, так как проявляют значительную адсорбционную способность по воде.

Время непрерывной работы (защитного действия) слоя цеолита  $\Theta$  определяется соотношением

$$\Theta = a_0 V_A / (C \omega_0 S), \quad (3.1)$$

где  $a_o$  – динамическая активность, мг/см<sup>3</sup>;  $V_A$  – объем цеолита насыпной плотности, см<sup>3</sup>;  $S$  – площадь сечения колонки с цеолитом, см<sup>2</sup>;  $C$  – содержание влаги в очищаемом газе, мг/л;  $\omega_0$  – расход газа, л/(см<sup>2</sup>·мин).

При содержании влаги в очищаемой смеси, равной 1 г/м<sup>3</sup>, и скорости газового потока 5 м<sup>3</sup>/ч 1 л цеолита NaA насыпной плотности обеспечивает непрерывную осушку в течение 28 ч.

Цеолиты обеспечивают самую высокую степень осушки: точка росы осушенного газа может достигать – 80 °С и даже ниже. Они жадно поглощают влагу, но и трудно отдают ее при регенерации. В промышленных адсорберах адсорбент, как правило, регенерируют продувкой слоя горячим воздухом. Остаточное содержание влаги в цеолите после регенерации определяется температурой слоя в конце стадии и влажностью продувочного газа.

Скорость процесса регенерации цеолитов в промышленном адсорбере определяется в основном скоростью разогрева адсорбента, причем выделение основного количества влаги при заданной конечной температуре происходит за относительно короткий промежуток времени.

Результаты испытаний цеолитов показали, что их сорбционная способность за 200 циклов регенерации снижается на 15–30 %, затем остается постоянной до 2000 циклов. Это позволяет многократно использовать цеолиты в процессах осушки газов. Отечественной промышленностью выпускается широкий класс цеолитов типа А и X, отличающихся размером пор. Для глубокой осушки газов, как правило, применяют цеолиты KA и NaA.

В процессе очистки газов от НТО целесообразно применять вакуумную регенерацию цеолитов с вымораживанием НТО, которая позволяет предотвратить выход НТО в атмосферу в процессе регенерации. Для регенерации в вакууме может быть использована установка, схема которой показана на рис. 3.2. На указанной установке авторами исследовано выделение НТО из адсорбера объемом 2,2 л, содержащего 200 см<sup>3</sup> НТО с концентрациями трития в ней  $7,5 \cdot 10^3$  Ки/л.

Интегральная кривая выделения воды при температуре 600 °С показана на рис. 3.3. По ходу кривой видно, что скорость выделения НТО из цеолита изменяется в процессе регенерации. В первые 0,5 ч, когда происходит нагрев цеолита, вода выделяется медленно, затем скорость выделения резко возрастает. За первый час выделяется 60 % содержащейся в цеолите НТО. Остальная часть НТО выделяется с уменьшающейся во времени скоростью, и за 4 ч регенерации выделяется не менее 97 % сорбированной цеолитом воды, что соответствует остаточной влажности цеолита, равной примерно 1,4 % по массе. При такой остаточной влажности цеолиты при температуре 25 °С обеспечивают осушку до точки росы минус 90 °С.

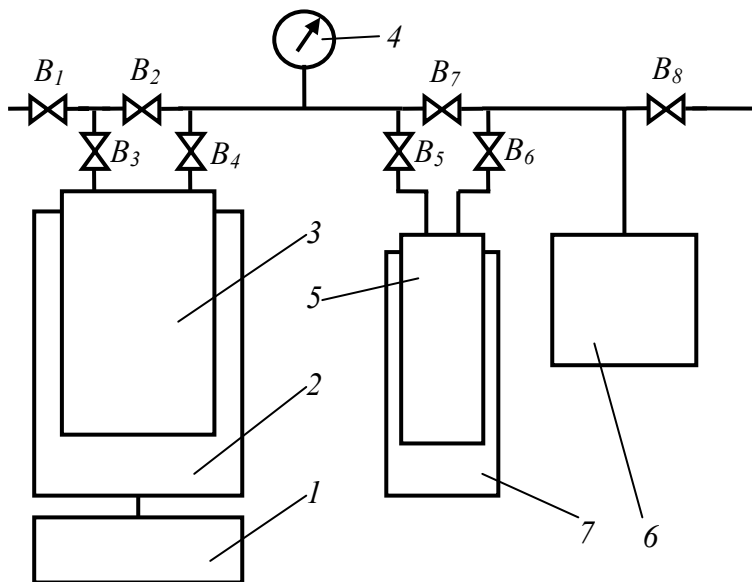


Рис. 3.2. Схема установки для вакуумной регенерации цеолитов: 1 – терморегулятор; 2 – шахтная электропечь; 3 – адсорбер; 4 – мановакуумметр; 5 – вымораживающая ловушка; 6 – форвакуумный насос; 7 – сосуд Дьюара;  $B_1 - B_8$  – вентили

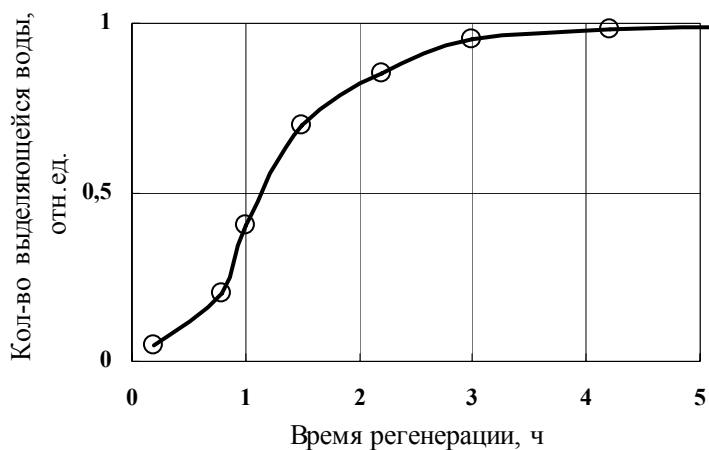


Рис. 3.3. Интегральная кривая выделения НТО из цеолита при регенерации в вакууме

## 4. Очистка газов от изотопов водорода

### 4.1. Физические методы очистки

Один из широко применяемых физических методов очистки газов от изотопов водорода – диффузия через металлические или металлокерамические мембраны, избирательно пропускающие водород [7].

Чаще всего для избирательной диффузии водорода используют палладий и его сплавы. Коэффициент водородопроницаемости палладия при 25 °С составляет  $(5-8) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{см} / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{МПа})$ . При повышении температуры, уменьшении толщины мембраны и увеличении ее поверхности скорость диффузии водорода через палладий возрастает. Пластина из палладия толщиной 1 мм способна пропускать около  $42 \text{ мм}^3 / (\text{см}^2 \cdot \text{мин})$  водорода при температуре 240 °С и  $400 \text{ мм}^3 / (\text{см}^2 \cdot \text{мин})$  – при температуре 1060 °С. При толщине фольги 13 мкм и температуре 500 °С скорость диффузии достигает  $300 \text{ см}^3 / (\text{см}^2 \cdot \text{мин})$  [2, 21]. Существуют способы выделения  $\text{H}_2$  из газов с использованием мембран из сплавов палладия с рутением и серебром, а также мембран из никеля и платины. Для повышения стойкости мембраны из платины и серебра в состав сплава вводят 5–10 % никеля [7].

Простой палладиевый фильтр для удаления водорода и дейтерия сконструирован на основе манометрической лампы ЛМ-2 [22]. В работе [23] описан диффузионный фильтр для изотопов водорода, который в отличие от уже известных образцов может быть использован для получения сверхчистого водорода и его изотопов из газовых смесей. Ниже приведены основные технические характеристики диффузионного фильтра:

|                                                        |                                           |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Производительность.....                                | 2 л/ч,                                    |
| Рабочая температура.....                               | 773 К,                                    |
| Давление газа на входе в аппарат и выходе из него..... | 0,2 МПа,                                  |
| Габаритные размеры.....                                | $0,1 \times 0,1 \times 0,6 \text{ м}^3$ , |
| Степень чистоты.....                                   | 99,9999 %,                                |
| Коэффициент извлечения.....                            | 99,0 %,                                   |
| Содержание примесей в исходной фракции.....            | 90,0 %                                    |
| Материал диффузионных элементов.....                   | Сплав В-2,                                |
| Рабочая поверхность диффузионных элементов.....        | $14 \text{ см}^2$ ,                       |
| Масса используемых драгоценных металлов.....           | 1 г,                                      |
| Объем рабочей камеры.....                              | $71 \text{ см}^3$ .                       |

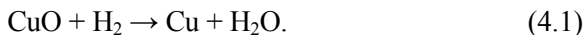
Для отделения трития от гелия-3 используется низкотемпературная дистилляция, позволяющая уменьшить содержание трития с  $10^{-6}$  до  $4,7 \cdot 10^{-11} \%$ . В двухступенчатой схеме дистилляции при температуре  $\sim 1 \text{ К}$  содержание трития в гелии-3 может быть уменьшено с  $2,5 \cdot 10^{-1}$  до  $7,0 \cdot 10^{-9} \%$  [24]. Низкотемпературная дистилляция обеспечивает непрерывность процесса очистки газов, однако требует сложного и громоздкого оборудования (компрессоры, теплообменники, блок разделения).

Изотопы водорода могут быть выделены из газов методом сорбции на металлах или других сорбентах. При этом изотопы водорода поглощаются значительно лучше инертных газов, но хуже других газов. Отделение трития от инертных газов может быть осуществлено с использованием порошка урана, который хорошо адсорбирует водород при комнатной температуре. Этот метод применяют для отделения трития от гелия-3. С помощью урана он позволяет уменьшить содержание трития с  $10^{-9}$  до  $1,5 \cdot 10^{-10} \%$ . Титан, цирконий, палладий и другие металлы также могут служить абсорбентами изотопов водорода.

Хорошей абсорбционной способностью по водороду обладает палладиевая губка, которую получают нагреванием  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2$ .

## 4.2. Химические методы очистки

Классический метод удаления водорода состоит в применении оксида меди при температуре не ниже 270 °С:



Скорость поглощения водорода достаточно велика уже при температуре 350 °С, однако процесс следует проводить до температуры 500 °С. При полном превращении 1 кг CuO связывает 322 л водорода, однако действительная емкость поглотителя не превышает 30 % максимальной и в производственных условиях 1 кг CuO связывает лишь 100 л водорода.

Обычно используют комковую окись меди или таблетки с насыпной массой  $(1,5\text{--}1,7) \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. При объемной скорости 2000 ч<sup>-1</sup> и начальной концентрации водорода около 1 % к моменту, когда степень насыщения поглотителя достигает 65 л H<sub>2</sub> на 1 кг CuO, содержание H<sub>2</sub> в очищенном газе снижается до 0,0001 %. Регенерируют поглотитель продувкой слоя смесью воздуха с азотом или аргоном (содержание O<sub>2</sub> в смеси составляет примерно 10 %) при 350–400 °С и объемной скорости до 2000 ч<sup>-1</sup>.

Для очистки газов от изотопов водорода применяют также окислы палладия, платины и других металлов. При этом окись палладия эффективна при комнатной температуре. Согласно химической реакции



1 г PdO может связать (окислить) 183 см<sup>3</sup> изотопов водорода. Возможность использования PdO для окисления дейтерия и трития исследовали в статическом и динамическом режимах. В этих целях применяли алюмопалладиевый катализатор марки АП с содержанием примерно 1,0 % по массе Pd на активной окиси алюминия. Предварительно палладий окисляли в токе кислорода при температуре 600 °С в течение 20 ч. Окись палладия помещали в цилиндрический патрон диаметром 106 мм и высотой 200 мм. В патрон засыпали около 700 г окисленного катализатора АП.

При испытании в динамическом режиме смесь D<sub>2</sub> и He из одной герметичной емкости через патрон с PdO пропускали в другую, предварительно откачанную, емкость. При этом контролировали давление в емкостях в зависимости от времени и определяли количество дейтерия, пропущенного через патрон, и количество дейтерия, прошедшего через патрон (проскок) в другую емкость при различных скоростях газового потока (табл. 4.1).

Результаты, приведенные в табл. 4.1, свидетельствуют о возможности использования оксида палладия, нанесенного на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, для окисления D<sub>2</sub> и одновременного связывания образовавшейся D<sub>2</sub>O носителем (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В динамических испытаниях установлено, что слой PdO (на носителе) высотой 200 мм улавливает практически 90 % D<sub>2</sub> при скорости газового потока не выше 38 см<sup>3</sup>/с и давлении D<sub>2</sub> на входе в окислительную колонку 13,3–26,6 гПа (см. табл. 4.3). При увеличении скорости газового потока эффективность улавливания снижается и при скорости прокачки  $\omega = 170$  см<sup>3</sup>/с составляет 55,5 %.

Таблица 4.1

Окисление дейтерия окисью палладия в динамическом режиме

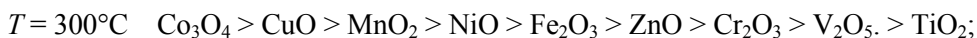
| Давление,<br>D <sub>2</sub> над PdO,<br>гПа | Скорость<br>газового потока,<br>см <sup>3</sup> /с | Количество D <sub>2</sub> , л |                            | Количество<br>окисленного<br>D <sub>2</sub> , см <sup>3</sup> на<br>1 г PdO | Эффективность<br>улавливания<br>D <sub>2</sub> , % |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
|                                             |                                                    | пропущенного<br>через патрон  | прошедшего<br>через патрон |                                                                             |                                                    |
| 13,3                                        | 3,9                                                | 1,80                          | 0,09                       | 239                                                                         | 95,0                                               |
| 13,3                                        | 12,4                                               | 2,39                          | 0,14                       | 313                                                                         | 94,1                                               |
| 26,6                                        | 17,5                                               | 2,17                          | 0,15                       | 281                                                                         | 92,9                                               |
| 26,6                                        | 38,4                                               | 2,04                          | 0,24                       | 250                                                                         | 88,2                                               |
| 279                                         | 170                                                | 5,22                          | 2,32                       | 267                                                                         | 55,5                                               |

### 4.3. Каталитические процессы

Если в очищаемом газе присутствует кислород или его можно добавить в стехиометрическом (относительно H<sub>2</sub>) соотношении, очистку от водорода целесообразно проводить в присутствии катализатора.

Процесс каталитического окисления изотопов водорода может осуществляться непрерывно при невысокой температуре и большой объемной скорости (5000–10000 ч<sup>-1</sup>) без смены катализатора в течение длительного времени [1–3].

В качестве катализаторов реакции взаимодействия H<sub>2</sub> с O<sub>2</sub> могут служить как металлы, так и окислы металлов. Однако удельная каталитическая активность окисных катализаторов гораздо ниже, чем у металлов. Поэтому при использовании окисных катализаторов (окислы марганца, никеля, меди, железа и др.) для обеспечения высокой скорости процессов необходимо создать повышенную температуру (300–400 °С). По удельной каталитической активности в отношении окисления H<sub>2</sub> окислы располагаются в такой последовательности:



Наибольшей каталитической активностью в отношении окисления водорода обладают металлы восьмой группы Периодической системы элементов: никель, палладий, платина. На этих металлах взаимодействие H<sub>2</sub> с O<sub>2</sub> протекает с большой скоростью уже при температуре 20 °С и даже при отрицательной температуре.

Металлические катализаторы часто наносят на носитель для увеличения поверхности металла. В качестве носителя применяют керамические шарики, асбест, активированный уголь, силикагель, окись алюминия, цеолиты и др. При этом роль носителя не ограничивается развитием поверхности металла, а способствует повышению каталитической активности. Для приготовления таких катализаторов растворимые соединения металлов наносят пропиткой или распылением на зерна носителя с последующим восстановлением металла. Поверхность каталитически активного металла достигает 20–100 м<sup>2</sup> на 1 г металла. Содержание металла на носителе обычно составляет от 0,1 до 3,0 %:

Кинетика реакции взаимодействия  $H_2$  с  $O_2$ , вследствие влияния состава реакционной смеси на свойства катализатора, сложна и не может быть выражена единым кинетическим уравнением в широком интервале изменения концентрации компонентов. В настоящее время надежно установлены лишь частные уравнения для ограниченных областей изменения концентрации реагирующих веществ и температуры.

Для платиновых и палладиевых катализаторов при большом избытке водорода и температуре выше  $50^\circ C$ , а также для никелевых катализаторов при содержании  $O_2$  в  $H_2$  не более 0,1 % и температуре выше  $180^\circ C$  скорость реакции прямо пропорциональна концентрации  $O_2$  и не зависит от концентрации  $H_2$ .

Для платиновых и палладиевых катализаторов при стехиометрическом соотношении компонентов и значительном разбавлении инертным газом скорость реакции прямо пропорциональна концентрации гремучей смеси.

Для платиновых катализаторов при большом избытке кислорода и температуре выше  $100^\circ C$  скорость реакции прямо пропорциональна концентрации водорода. Скорость процесса определяется не скоростью химического превращения, а скоростью переноса реагирующего вещества из газового потока к наружной поверхности зерен катализатора. В этом случае концентрация компонента, находящегося в газовой смеси в недостатке, у поверхности катализатора близка к нулю. При этом каталитический процесс протекает в так называемой области внешней диффузии [8, 9].

Реакцию взаимодействия  $H_2$  с  $O_2$  следует осуществлять на катализаторах, достаточно активных для того, чтобы при температуре газа  $30 - 40^\circ C$  процесс протекал в области внешней диффузии.

Расчет количества катализатора, необходимого для достижения требуемой степени очистки, основывается на условии, что реакция взаимодействия  $H_2$  и  $O_2$  осуществляется в области внешней диффузии, когда скорость процесса определяется скоростью массопередачи из газового потока к наружной поверхности зерен катализатора того из компонентов реакции, которого меньше по сравнению со стехиометрическим отношением.

Скорость массопередачи определяется уравнением

$$G = \beta S \Delta C = \beta S \Delta P / (RT), \quad (4.3)$$

где  $G$  – количество удаляемого компонента (водорода), кг·моль/ч;  $\beta$  – коэффициент массопередачи, м/ч;  $S$  – наружная поверхность зерен катализатора,  $m^2$ ;  $\Delta C$  – средняя логарифмическая концентрация удаляемого компонента в газовом потоке и у поверхности зерен катализатора в начале и конце слоя катализатора, кг·моль/ $m^3$ ;  $\Delta P$  – средняя логарифмическая разность парциальных давлений удаляемого компонента, кг/ $m^2$ ;  $R$  – газовая постоянная, равная 848 кгм/кг·моль·град

$$\Delta P = RT \Delta C = (P_H - P_K) / \ln(P_H / P_K), \quad (4.4)$$

где  $P_H$  и  $P_K$  – парциальные давления удаляемого компонента до и после слоя катализатора, кг/ $m^2$ . Необходимый объем катализатора

$$V_K = S / \alpha; \quad (4.5)$$

здесь  $V_K$  – объем катализатора,  $\text{м}^3$ ;  $a$  – наружная поверхность зерен в единице объема катализатора,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ :

$$a = (1 - F)S_0/V_0;$$

здесь  $F$  – доля свободного объема;  $S_0$  – поверхность одного зерна,  $\text{м}^2$ ;  $V_0$  – объем одного зерна,  $\text{м}^3$ . Для зерен сферической формы и цилиндра с высотой, равной диаметру,

$$a = (1 - F)6/d,$$

где  $d$  – диаметр зерна.

Исключая  $S$  из (4.3) и (4.5), приходим к следующему выражению для определения количества катализатора:

$$V_K = RTG \ln(P_H/P_K)/[\beta a(P_H - P_K)]. \quad (4.6)$$

Значения  $G$ ,  $P_H$  и  $P_K$  содержатся в условиях расчета,  $a$  – определяется размером и формой зерен катализатора.

Коэффициент массопередачи  $\beta$  зависит от свойств газа и турбулентности газового потока в слое катализатора, определяемой критерием Рейнольдса:

$$\text{Re} = \omega \gamma d_g / (F \mu) = 4 \omega_g / (a \mu), \quad (4.7)$$

где  $\omega$  – линейная скорость газа, отнесенная к полному сечению слоя катализатора,  $\text{м}/\text{ч}$ ;  $\omega_g = \omega \gamma$  – массовая скорость газа, отнесенная к полному сечению слоя катализатора,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ;  $d_g = 4F/a$  – эквивалентный диаметр зернистого слоя,  $\text{м}$ ;  $\mu$  – коэффициент вязкости газа,  $\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{ч})$ .

Характер зависимости определяется экспериментально и обычно выражается в критериальной форме. Искомый коэффициент массопередачи  $\beta$  входит в определяемый критерий Нуссельта  $\text{Nu}$ , являющийся функцией определяющих критериев Рейнольдса  $\text{Re}$  и Шмидта  $\text{Sc}$ :

$$\text{Nu} = \beta d_g / D = 4F\beta / (aD), \quad (4.8)$$

$$\text{Sc} = \mu / (\gamma D), \quad (4.9)$$

где  $\gamma$  – масса 1  $\text{м}^3$  газа,  $\text{кг}$ ;  $D$  – коэффициент диффузии удаляемого газа в очищаемой смеси,  $\text{м}^2/\text{ч}$ . Для  $\text{Re} > 30$

$$\text{Nu} = 0,395 \text{Re}^{0,64} \text{Sc}^{0,33}, \quad (4.10)$$

отсюда

$$\beta = 0,395 a D \text{Re}^{0,64} \text{Sc}^{0,33} / (4F). \quad (4.11)$$

Для  $\text{Re} < 30$

$$\text{Nu} = 0,725 \text{Re}^{0,47} \text{Sc}^{0,33}, \quad (4.12)$$

$$\beta = 0,725 \text{Re}^{0,47} \text{Sc}^{0,33} / (4F). \quad (4.13)$$

Подставив значения  $\beta$ , найденные из (4.11) или (4.13), в уравнение (4.6), определим необходимое количество катализатора  $V_K$ . Рассчитанный таким путем объем катализатора целесообразно увеличить в 1,5–2 раза для обеспечения длительной устойчивой работы [8].

Необходимый объем катализатора зависит не только от скорости газового потока, требуемой степени очистки и температуры катализатора, но и от свойств очищаемого газа. Количество катализатора, согласно уравнению (4.6), пропорционально коэффициенту массопередачи  $\beta$ . Из уравнений (4.7), (4.9) и (4.13) получаем

$$\beta = kD(\omega\gamma/\mu)^{0,64}[\mu/(\gamma D)]^{0,33} = k\omega^{0,64}D^{0,67}(\mu/\gamma)^{-0,31} = k\omega^{0,64}D^{0,67}\nu^{-0,31},$$

где  $\nu = \mu/\gamma$  – кинематическая вязкость,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $k$  — фактор пропорциональности, не зависящий от свойств газа.

При одинаковой линейной скорости объем катализатора, необходимый для достижения определенной степени очистки различных газов, обратно пропорционален  $D^{0,67}\nu^{-0,31}$  (табл. 4.2) [8].

Таблица 4.2

Относительный объем катализатора, необходимый для очистки различных газов от изотопов водорода (кислорода) при одинаковой линейной скорости и степени очистки

| Очищаемый газ         | $D, \text{м}^3/\text{ч}$ | $\nu, \text{м}^3/\text{с}$ | $D^{2/3}/\nu^{1/3}$ | Относительный объем катализатора |
|-----------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------------|
| Азот                  | 0,140                    | 0,118                      | 0,517               | 1,000                            |
| Гелий                 | 0,453                    | 0,865                      | 0,620               | 0,835                            |
| Аргон                 | 0,115                    | 0,103                      | 0,475               | 1,100                            |
| Водород               | 0,537                    | 0,785                      | 0,702               | 0,740                            |
| Водяной пар (0,1 МПа) | 0,184                    | 0,124                      | 0,364               | 1,420                            |
| Кислород              | 0,537                    | 0,116                      | 1,040               | 0,500                            |

С помощью химических методов очистки (реакций восстановления и каталитических процессов) изотопы водорода превращают в их оксиды, которые значительно лучше, чем водород, адсорбируются различными осушителями. Поэтому эти методы обеспечивают большую степень очистки по сравнению с физическими методами очистки газов от водорода. Химические методы очистки часто применяют в сочетании с физическими на последних ступенях очистки. Образующиеся при химических методах очистки окислы изотопов водорода могут быть поглощены с помощью любых методов, изложенных выше. Однако при необходимости высокой степени очистки предпочтение следует отдать твердым адсорбентам, в частности синтетическим цеолитам.

## 5. Технологические схемы каталитической очистки газов от изотопов водорода

При небольшом содержании водорода в очищаемом газе процесс каталитической очистки может быть осуществлен по одноступенчатой схеме, изображенной на рис. 5.1. К очищаемому газу добавляют кислород в количестве, несколько превышающем половинное содержание водорода. Избыток кислорода необходим для того, чтобы при всех возможных колебаниях соотношения компонентов количество  $\text{O}_2$  было достаточным для полного протекания

реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Чем точнее и равномернее осуществляется дозировка, тем меньше необходимый избыток  $\text{O}_2$  [8]. Смесь очищаемого газа с кислородом поступает в теплообменник, где нагревается до температуры 50–100 °С и затем направляется в контактный аппарат.

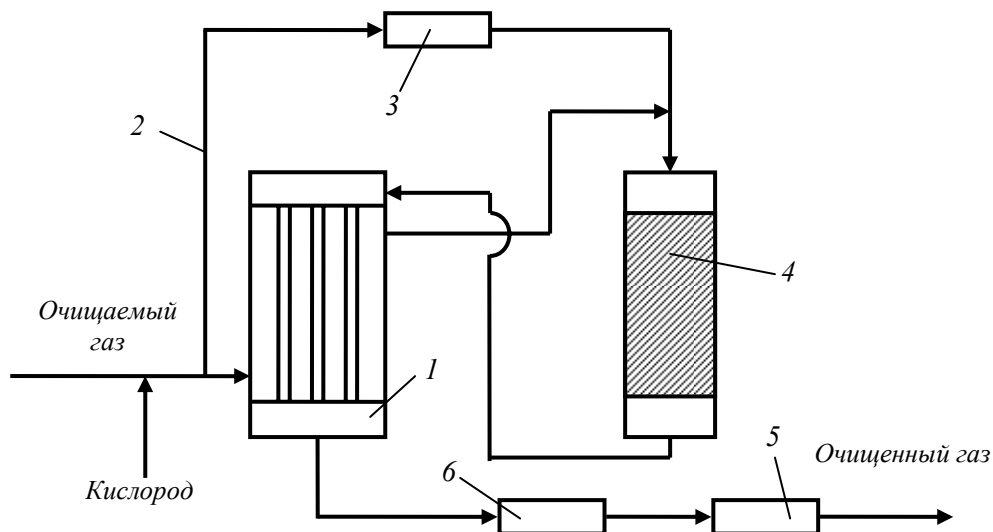


Рис. 5.1. Схема одноступенчатой каталитической очистки газа: 1 – теплообменник; 2 – байпас; 3 – электроподогреватель; 4 – контактный аппарат; 5 – осушитель; 6 – холодильник

Температура перед контактным аппаратом регулируется подачей холодного газа через байпас. Для пуска системы на байпасе устанавливается электроподогреватель. Из контактного аппарата горячий газ поступает в теплообменник, а затем в холодильник и осушитель. В случае глубокой очистки газа от водорода (меньше  $10^{-8}$  %) одноступенчатая схема ненадежна, так как при наличии пропусков газа в трубах теплообменника возможно загрязнение очищенного газа. Поэтому для достижения высокой степени очистки целесообразно установить дополнительно небольшой контактный аппарат после теплообменника.

При высокой начальной концентрации  $\text{H}_2$  добавка к очищаемому газу всего необходимого количества  $\text{O}_2$  может привести к образованию взрывчатой смеси. Газовая смесь не взрывается при любых соотношениях  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ , если содержание  $\text{O}_2$  менее 5 %. Это означает, что при содержании гремучей смеси в инертном газе меньше 15 % газовая смесь безопасна [8]. Предельно допустимое содержание водорода в кислороде составляет примерно 4 %. Однако еще раньше, чем содержание  $\text{O}_2$  станет опасным, вступает в силу ограничение, связанное с предельным разогревом реакционной смеси. В табл. 5.1 приведены значения допустимой температуры реакционной смеси и соответствующего содержания кислорода при очистке различных газов [8].

Таблица 5.1

Допустимые концентрации кислорода (водорода) в реакционной смеси при одноступенчатой схеме очистки

| Очищаемый газ                                         | Адиабатическое повышение температуры на 1% кислорода, °С | Температура в результате реакции, °С | Допустимая концентрация кислорода, % |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Водород (от O <sub>2</sub> )                          | 165                                                      | 350                                  | 2,1                                  |
| Азот (от H <sub>2</sub> )                             | 160                                                      | 450–550*                             | 2,8–3,4*                             |
| Инертные газы (гелий, аргон и др. от H <sub>2</sub> ) | 233                                                      | 450–550*                             | 1,9–2,4*                             |
| Кислород (от H <sub>2</sub> )                         | 153<br>(на 2% H <sub>2</sub> )                           | 240                                  | 3,2<br>(водород в кислороде)         |

\* Нижний предел соответствует палладиевым катализаторам, верхний – платиновым.

Если в очищаемом газе H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> находятся в предельном количестве, очищаемый объем может быть защищен от взрыва (распространение реакции H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> из контактного аппарата) с помощью огнепреградителей. Роль огнепреградителя сводится к прерыванию движущегося потока горящего газа вследствие охлаждения его до такой температуры, при которой соседние слои уже не могут воспламениться.

Возможная конструкция огнепреградителя показана на рис. 5.2. Огнепреградитель – слой (пакет) дисков из латунной сетки (размер ячеек 2×2 мм<sup>2</sup>, толщина 1,5 мм), общая толщина пакета 100 мм. Параметры указанного огнепреградителя допускают его использование при содержании изотопов водорода в воздухе и аргоне до 10 % по объему при скорости газового потока до 6 м<sup>3</sup>/ч. В корпус огнепреградителя (рис. 5.2) вмонтирован также аэрозольный фильтр из двух слоев ткани ФПП-15-2,5 диаметром 100 мм. Огнепреградитель с фильтром устанавливают на входе очищаемой смеси, т. е. перед контактным аппаратом.

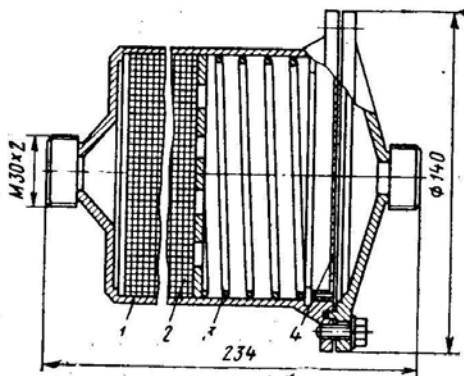


Рис. 5.2. Схема фильтра – преградителя: 1 – корпус; 2 – пакет латунных сеток; 3 – пружина; 4 – фильтр из ткани ФПП-15-2,5

В процессе эксплуатации газоочистных устройств необходимо осуществлять контроль концентрации изотопов водорода на входе и выходе установки газоочистки, оперативно определять скорость газового потока, давление газа, температуру катализатора, степень отработки слоя адсорбента и другие параметры.

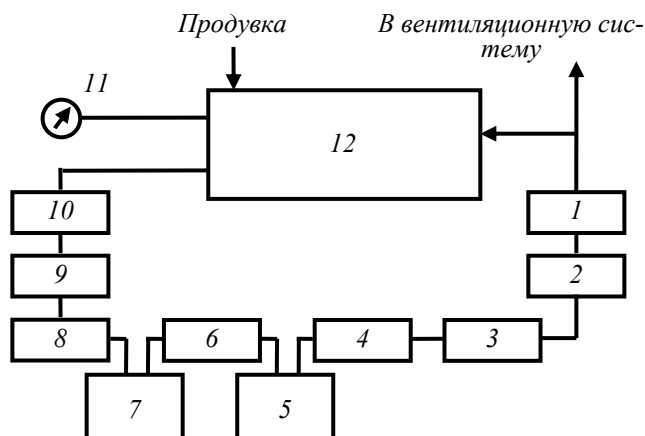


Рис. 5.3. Структурная схема установки для очистки газов от трития: 1 – воздуходувка; 2 – расходомер; 3 – прибор контроля концентрации на выходе; 4 – прибор контроля отработки адсорбера; 5 – адсорбер; 6 – теплообменник; 7 – конвертер; 8 – огнепреградитель; 9 – прибор контроля концентрации на входе; 10 – аэрозольный фильтр; 11 – манометр; 12 – очищаемый объем (бокс, ресивер)

При очистке газов от трития концентрацию на входе и выходе установки газоочистки контролируют проточными ионизационными камерами, работающими с усилителями постоянного тока. Скорость газового потока может быть определена с помощью ротаметров, газовых счетчиков и других стандартных устройств. Степень отработки слоя адсорбента определяют по проскоковой концентрации влаги, например по точке росы, или другими чувствительными влагомерами.

Структурная схема установки для очистки газообразных технологических выбросов от трития будет более сложной (рис. 5.3), чем показанная на рис. 5.1, так как она включает контрольно-измерительную аппаратуру.

При компоновке установки такие узлы, как расходомеры, воздуходувки, манометры следует располагать после адсорбера для уменьшения уровней радиоактивного загрязнения. Прокачными устройствами могут быть герметичные ротационные воздуходувки типов ГР-А5-4 и ГР-А5-5, обеспечивающие скорость газового потока до 6 и 80 м<sup>3</sup>/ч соответственно.

## 6. Эффективность каталитической очистки газов от трития

Известные образцы промышленных устройств для каталитической очистки газов от изотопов водорода позволяют снизить содержание водорода с 1–2

до  $10^{-4}$  % по объему при строгом соблюдении стехиометрического соотношения  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ .

Концентрация трития в газах, отходящих (воздух, азот, аргон) из активной зоны или помещений ядерных и термоядерных реакторов, а также из технологических камер (боксов) заводов по регенерации ТВЭЛов и переработке трития колеблется в широких пределах от  $10^{-5}$  до 20 Ки/л, что соответствует содержанию изотопов водорода от  $4 \cdot 10^{-7}$  до  $8 \cdot 10^{-1}$  % по объему. Эффективность каталитической очистки инертных газов и многокомпонентных смесей (воздух) при очень низком содержании водорода недостаточно исследована и не поддается теоретической оценке. Поэтому промышленные установки рассчитывают на основании данных испытаний опытных (пилотных) установок с аналогичными катализаторами и составами газовых смесей [3].

Для получения исходных данных при расчете промышленных установок в [10, 11] исследована эффективность каталитической очистки газов (воздух, аргон и их смесь) от незначительных примесей трития с последующей адсорбцией образовавшейся НТО. Данный способ позволяет также одновременно улавливать окись трития, присутствующую в очищаемых газах. В этом случае система очистки состоит из двух основных узлов: каталитического (конвертер) и адсорбционного (адсорбер). Коэффициент очистки системы  $K$  определяется эффективностью работы этих узлов. Эффективность работы катализатора определяется каталитической активностью, т. е. процентом превращения (конверсии) трития в НТО. Если в конвертер поступает только тритий (без НТО), а полученная НТО на выходе из конвертера прочно связывается адсорбентом, эффективность очистки будет определяться только каталитической активностью, которую целесообразно оценивать коэффициентом активности катализатора ( $K_K$ ). Тогда при отсутствии НТО на входе и выходе системы очистки  $K_K = K$ . При наличии НТО в очищаемом газе  $K_K$  можно определить, если известны не только  $C_H$  и  $C_K$ , но и концентрация НТО на входе и выходе ( $C_{OH}$  и  $C_{OK}$ ). Тогда  $K_K$  определяется соотношением

$$K_K = \int_{t_1}^{t_2} (C_H - C_{OH}) \omega_H dt \bigg/ \int_{t_1}^{t_2} (C_K - C_{OK}) \omega_K dt. \quad (6.1)$$

Эффективность работы адсорбента характеризуется осушающей способностью, т. е. количеством  $\text{H}_2\text{O}$  в единице объема после адсорбера при подаче на вход фиксированного количества влаги. При осушке газов от НТО эффективность адсорбента целесообразно оценивать коэффициентом адсорбции ( $K_A$ ), т. е. по отношению концентраций НТО на входе и выходе адсорбера. Тогда в реальных условиях коэффициент очистки системы  $K = f(K_K, K_A)$ .

Если в уравнении (1.4) выразить  $A_H$  и  $K_K$  через активность газа (трития) и окиси (НТО), получим  $A_H = A_{ГН} + A_{ОН}$  – на входе установки, а на выходе  $A_K = A_{ГК} + A_{ОК}$ . С учетом  $K_K$  и  $K_A$

$$A_{ГК} = A_{ГН} / K_K, \quad (6.2)$$

$$A_{ОК} = (A_{ГН} - A_{ГН} / K_K) / [K_A + A_{ОН} / K_A], \quad (6.3)$$

где  $A_{ГН}$ ,  $A_{ОН}$ ,  $A_{ГК}$ ,  $A_{ОК}$  – начальная (до очистки) и конечная активность трития и НТО соответственно.

Подставив выражения  $A_H$  и  $A_K$  в формулу (1.4) и обозначив  $A_{OH}/A_{TH} = \xi$ , получим выражение для коэффициента каталитической очистки при наличии трития и НТО

$$K = K_K K_A (1 + \xi) / [K_A + K_K (1 + \xi) - 1]. \quad (6.4)$$

Единицей в знаменателе (6.4) можно пренебречь, если  $K_A$  и  $K_K \gg 1$ . Из выражения (6.4) видно, что при неизменных значениях  $K_K$  и  $K_A$   $K$  растет с увеличением  $\xi$ , т. е. с ростом  $A_{OH}$ . При  $A_{OH} = 0$  ( $\xi = 0$ )

$$K = K_K K_A / (K_K + K_A).$$

Значение  $K_A$  зависит от типа адсорбента и содержания влаги в очищаемой смеси. Если адсорбентом служат синтетические цеолиты, то при содержании влаги в очищаемой смеси, равном  $0,1 \text{ г/м}^3$ , может быть получен  $K_A > 10^2$ . Значение  $K_K$  зависит от типа катализатора, объемной скорости газового потока, состава очищаемых газов и др. Поэтому порядок величины  $K_K$  для рассматриваемых условий оценить нельзя, ее определяют экспериментально.

Для проведения экспериментальных исследований использовались конвертер и адсорбер, выполненные из стали X18H10T в виде цилиндров диаметром 117 мм и высотой 280 мм (объем 2,2 л). Вход и выход в этих узлах отделены коаксиально расположенным внутренним цилиндром, площадь сечения которого ( $38 \text{ см}^2$ ) равна площади кольца между наружным и внутренним цилиндрами (рис. 6.1). Конвертер заполняли платиновым катализатором на силикагеле марки КСК с содержанием Pt, равным 1,3 % по массе. Катализатор получали пропиткой силикагеля (размер гранул 4 мм) раствором платинохлористоводородной кислоты с последующим восстановлением Pt в токе водорода. Адсорбер наполняли цеолитом NaA. Регенерацию цеолита проводили в вакууме при давлении  $\sim 0,13 \text{ Па}$  и температуре  $500^\circ \text{C}$  за 4 часа.

Исследована зависимость активности катализатора от скорости газового потока, а также концентрации трития при различном объеме катализатора от расчетного объема 0,7 до 2,2 л [11]. Проведено две серии экспериментов. В первой серии концентрация трития в очищаемой смеси изменялась от  $10^{-5}$  до  $10^{-3} \text{ Ку/л}$ , при этом содержание НТО не превышало 0,1 %. Содержание влаги достигало 0,05 и  $0,30 \text{ г/м}^3$  в аргоне и воздухе при содержании кислорода 0,03 и 20 % соответственно.

Во второй серии экспериментов концентрация трития составляла  $10^{-4}$ – $2,6 \cdot 10^{-1} \text{ Ку/л}$  при содержании НТО от 1 до 90 %. В этом случае моделировали реальные условия, т. е. присутствие НТО в выбрасываемых газах. Дозировку НТО в емкость осуществляли испарением тритиевой воды с известной удельной активностью. Содержание влаги составляло 0,1–0,4  $\text{г/м}^3$ , а кислорода 0,2–2,0 % в аргоне и 20 % в воздухе. Влажность газов измеряли по точке росы, а кислород в аргоне определяли прибором Орса. Скорость газового потока изменялась от 10 до 60 л/мин.

Эффективность работы адсорбера оценивали коэффициентом  $K_A$ , определяемым по отношению концентрации НТО на входе и выходе узла А. Были получены значения  $K_A = 10^2$  –  $2 \cdot 10^3$ , при этом  $K_A$  увеличивается с ростом количества влаги и концентрации трития в очищаемой смеси.

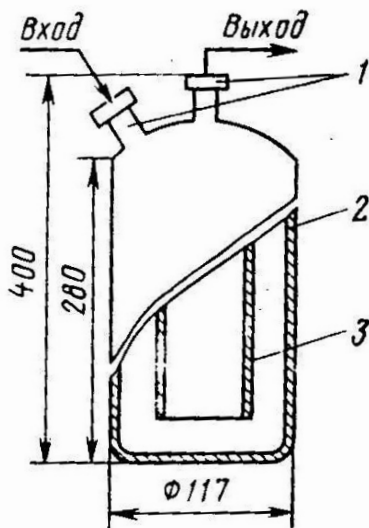


Рис. 6.1. Схема конвертера и адсорбера: 1 – входной и выходной патрубки; 2 – внешний цилиндр; 3 – внутренний цилиндр

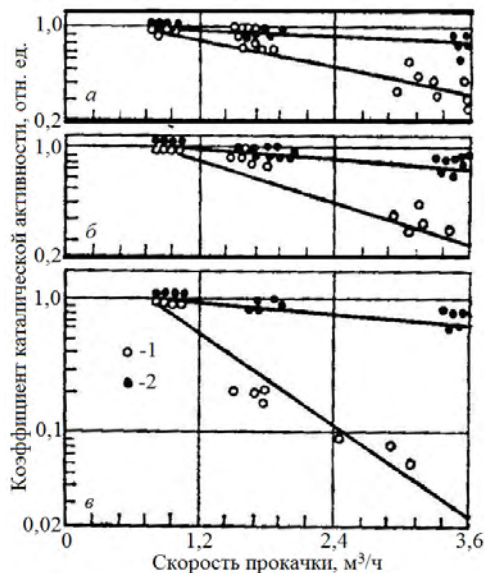


Рис. 6.2. Зависимость коэффициента конверсии трития на катализаторе от скорости прокачки воздуха (1) и аргона (2) при разном объеме катализатора [11]: а – 2,2 л; б – 1,2 л; в – 0,7 л

По данным первой серии экспериментов построены кривые зависимости  $K_K$  от скорости прокачки  $\omega$  для различных объемов катализатора (рис. 6.2). При построении кривых за единицу принято значение  $K_K$ , полученное при  $\omega = 15$  л/мин, так как в этом случае  $K_K$  не зависит от  $V_K$  и состава газов (воздух, аргон). Абсолютное значение  $K_K$  составляло  $100 \pm 50$ , что соответствует превращению трития в окись не менее чем на 98 %.

Из рис. 6.2 видно, что с увеличением  $\omega$  уменьшается  $K_K$ , причем это уменьшение в аргоне выражено слабее, чем в воздухе. С увеличением  $V_K$  зависимость от  $\omega$  менее заметна. Так, при  $V_K = 0,7$  л  $K_K$  в воздухе уменьшается в 30 раз при увеличении  $\omega$  с 15 до 60 л/мин, а при  $V_K = 2,2$  л  $K_K$  уменьшается только в 3 раза. В аргоне уменьшение  $K_K$  в зависимости от  $\omega$  при различных  $V_K$  незначительно (на 20–30 %). Эти данные свидетельствуют о сложной зависимости  $K_K$  от  $\omega$ ,  $V_K$  и состава газовой смеси.

Значение  $K_K$  зависит также от концентрации трития. Эту зависимость исследовали во второй серии экспериментов, где  $V_K = 2,2$  л. На кривой  $K_K = f(C_H)$  (рис. 6.3) даны средние значения  $K_K$ , полученные по результатам трех-семи измерений для данной концентрации трития в газовой фазе, и максимальные отклонения от среднего значения. Зависимость  $K_K$  от  $C_H$  получена при  $\omega = 15 - 20$  л/мин. С увеличением  $\omega$  до 60 л/мин характер зависимости  $K = f(C_H)$  сохраняется, абсолютные значения  $K_K$  уменьшаются. Это видно из рис. 6.4, где дана зависимость  $K_K = f(C_H)$  для второй серии экспериментов при близких значениях  $C_H$ . В отличие от первой серии экспериментов (рис. 6.2), зависимость  $K_K = f(\omega)$  оказалась одинаковой для аргона, воздуха и их смеси, так как

существенного различия коэффициента конверсии для воздуха и аргона не зафиксировано. Возможно, это обстоятельство обусловлено повышенным содержанием кислорода в аргоне по сравнению с содержанием его в первой серии экспериментов.

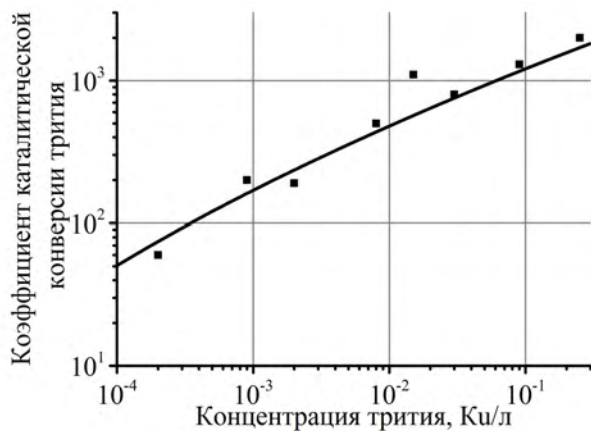


Рис. 6.3. Зависимость коэффициента конверсии трития на катализаторе от концентрации трития в очищаемой смеси [11]

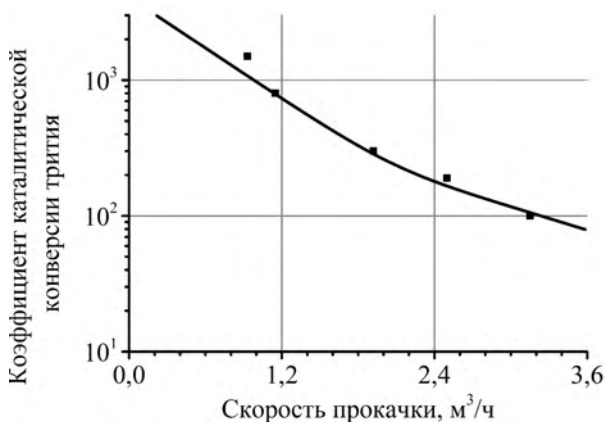


Рис. 6.4. Зависимость коэффициента каталитической конверсии трития на катализаторе от скорости прокачки трития для второй серии экспериментов [11]

При испытаниях через систему очистки пропущено  $98,6 \text{ м}^3$  газовой смеси с суммарным содержанием трития 1540 Ку. На выходе зафиксировано 6,5 Ку, т. е. интегральный коэффициент очистки составил 240 (эффективность 99,6 %). Максимальные и минимальные значения  $K$  –  $2,3 \cdot 10^3$  и 20 при  $\omega = 19$  и 60 л/мин и  $C_n = 2,6 \cdot 10^{-1}$  и  $3,0 \cdot 10^{-3}$  Ку/л соответственно, т. е. обеспечивалось улавливание трития на 95,0–99,9 %.

После испытаний проведена десорбция цеолита из адсорбера в вакууме с вымораживанием выделяющейся воды. Выделено  $200 \text{ см}^3$  воды с концентрацией трития в ней  $7,5 \cdot 10^3$  Ку/л, что соответствует 1500 Ку трития. Хорошее

совпадение результатов измерения количества трития двумя методами (ионизационным в газовой фазе и сцинтилляционным в воде) свидетельствует о том, что полученные результаты достаточно достоверны.

Таким образом, показана возможность эффективной очистки газовых отходов ядерной технологии от трития его каталитическим окислением с последующей адсорбцией образующейся НТО.

В работе [11] приведены результаты исследования эффективности работы различных типов катализаторов, выпускаемых промышленностью. Промышленные катализаторы испытывались в аргоне и воздухе при концентрации трития, равной  $10^{-5}$ – $6 \cdot 10^{-2}$  Ку/л и скорости газового потока 0,6–4,4 м<sup>3</sup>/ч (табл. 6.1).

Из табл. 6.1 видно, что все испытанные катализаторы (Pt, Pd, Ni, CuO) могут быть использованы для каталитической очистки газов от трития. При этом наибольшей каталитической активностью обладают платиновые и палладиевые катализаторы. Результаты испытаний промышленных катализаторов подтвердили полученные ранее данные о влиянии на каталитическую активность состава газов (воздух, аргон), скорости газового потока и концентрации трития. Каталитическая активность большинства катализаторов выше в аргоне, чем в воздухе. С увеличением скорости газового потока  $K_k$  уменьшается как в воздухе, так и в аргоне. Так, для катализатора АП  $K_k$  уменьшается с 2500 до 522 при увеличении  $\omega$  с 1,4 до 4,6 м<sup>3</sup>/ч. С ростом концентрации трития увеличивается  $K_k$  для платиновых и палладиевых катализаторов.

Каталитическая активность однотипных катализаторов зависит также от содержания активного металла на носителе. При идентичных условиях для катализатора АП-15 (содержание Pt 0,15 %)  $K_k = 37$ , а для катализатора АП-64 (содержание Pt 0,64 %)  $K_k = 300$ .

В работе [11] приведены результаты исследований зависимости каталитической активности от температуры катализатора при  $C_n = 5 \cdot 10^{-3}$  Ку/л и  $\omega = 3$  м<sup>3</sup>/ч (табл. 6.2). Эффективность конверсии повышается с ростом температуры, в то же время значение  $K_k$  достаточно велико даже при 20°C. Это свидетельствует о возможности использования в установках газоочистки катализатора без нагревателя, что упрощает газоочистную аппаратуру.

Таблица 6.2

Зависимость коэффициента конверсии от температуры катализатора при постоянной скорости газового потока и концентрации трития

| Тип катализатора | Температура, °C |     |     |     |     |     |      |
|------------------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
|                  | 20              | 50  | 100 | 200 | 300 | 400 | 500  |
| АП-56            | 136             | 444 | 476 | 617 | 495 | –   | 720  |
| Смешанный        | 194             | –   | 377 | –   | 238 | 934 | 2090 |

Следует отметить, что катализаторы имеют продолжительный срок службы (до 18 лет) при отсутствии в очищаемых газах примесей («ядов»), отравляющих катализатор. Для платиновых и палладиевых катализаторов «яда-

ми» являются окись углерода, двуокись углерода, сероводород, хлор, пары смазочных материалов, а также свинец, медь, марганец, цианиды, арсениды, ртуть. Если указанные вещества присутствуют в очищаемых газах, необходимо улавливать их перед катализатором, чтобы увеличить срок службы последнего.

Если в очищаемой смеси помимо трития присутствуют и другие изотопы водорода (дейтерий, протий), эффективность работы катализатора (по отношению к тритию) может уменьшаться вследствие изотопных эффектов, так как скорость окисления легких изотопов водорода выше скорости окисления трития. Исследована скорость окисления Н и D с помощью ZnO [11]. Получены следующие отношения скорости окисления протия к скорости окисления дейтерия  $\omega_H/\omega_D$ :

|                     |     |     |     |     |     |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Температура, °C     | 350 | 175 | 120 | 100 | 85  |
| $\omega_H/\omega_D$ | 1,5 | 2,0 | 1,4 | 1,0 | 1,0 |

Видно, что изотопный эффект наблюдается лишь при температуре выше 120 °C.

Таблица 6.1

Характеристики катализаторов и результаты их испытаний при 300 °С

| Тип катализатора                                                                                  | Активный элемент  |                        | Носитель                       | Размер гранул, мм<br>(диаметр × высота) | Насыпная масса, г/см <sup>3</sup> | Максимальный коэффициент конверсии при тритии K <sub>к</sub> | Средний коэффициент конверсии при ω = 1м <sup>3</sup> /ч и C <sub>Н</sub> = 10 <sup>-3</sup> Кш/л |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                   | Химический символ | Содержание по массе, % |                                |                                         |                                   |                                                              |                                                                                                   |
| 1. АП-15 - алюмоплатиновый катализатор для гидрирования непредельных углеводородов, ТУ38-1-250-69 | Pt                | 0,1                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,8×5,7                                 | 0,63                              | 237/52                                                       | 37                                                                                                |
| 2. АП-50 - алюмоплатиновый катализатор для каталитического риформинга, ТУ-38-1-251-69             | Pt                | 0,5                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,9×5,5                                 | 0,65                              | 6000/156                                                     | 156                                                                                               |
| 3. АП-64 - алюмоплатиновый катализатор для каталитического риформинга, ТУ-1-252-69                | Pt                | 0,6                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,8×5,6                                 | 0,63                              | 1400/300                                                     | 300                                                                                               |
| 4. ИП-62 - алюмоплатиновый катализатор изомеризации пентана в изопентан, ТУ-1-01-73-70            | Pt                | 0,6                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,8×5,6                                 | 0,67                              | 4000/4140                                                    | 186                                                                                               |
| 5. АП - алюмопалладиевый катализатор для гидрирования, МРТУ-6-02-550-69                           | Pd                | 1,0                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,0×20,0                                | 0,52                              | 42300/38000                                                  | 11100                                                                                             |
| 6. ИПК-2 - алюмоплатиновый катализатор, МРТУ-6-02-551-69                                          | Pt                | 0,2                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,5-7,0                                 | 0,80                              | 94/309                                                       | 279                                                                                               |
| 7. АПК-2 - алюмопалладиевый катализатор, МРТУ-6-02-308-64                                         | Pd                | 1,9                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,4×12,7                               | 1,20                              | 3500/1440                                                    | 370                                                                                               |
| 8. ГИАП-3-бн - катализатор для конверсии газообразных углеводородов                               | Ni                | 7,3                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11,6×11,5                               | 1,65                              | 18/42                                                        | 18                                                                                                |
| 9. Окисномедный катализатор                                                                       | CuO               | 33,0                   | Силикагель КСК                 | 4,0-5,0                                 | 0,                                | 14/16                                                        | 16                                                                                                |
| 10. Платиновый катализатор                                                                        | Pt                | 1,35                   | Силикагель КСК                 | 4,0-5,0                                 | 0,6                               | 2940/4680                                                    | 100                                                                                               |
| 11. Смешанный катализатор (АП-56 и АП в соотношении 3:2)                                          | -                 |                        | -                              | -                                       | -                                 | 14200/400                                                    | 180                                                                                               |

Примечание. Числитель соответствует значению K<sub>к</sub> для аргона, знаменатель – для воздуха.

**7. Практическое применение каталитических процессов  
для очистки газов от трития**

Исследованы закономерности формирования газообразных отходов в тритиевом производстве [12]. Установлено, что газообразные отходы составляют более 90 % от общей активности отходов (табл. 7.1).

Из приведенных в табл. 7.1 данных видно, что необходимо очищать среду технологического оборудования.

Таблица 7.1

Вклад различных источников в газообразные отходы

| Источник выброса                         | Доля активности отходов, % |
|------------------------------------------|----------------------------|
| 1. Откачка технологического оборудования | 15                         |
| 2. Вскрытие оборудования                 | 42                         |
| 3. Нагрев урановых ловушек               | 27                         |
| 4. Аварийные выбросы из оборудования     | 10                         |
| 5. Общеобменная вентиляция               | 6                          |
| Общее количество                         | 100                        |

Во ВНИИЭФ разработана и передана в эксплуатацию стационарная установка очистки газов от трития М2 (рис. 7.1 и 7.2). Установка работоспособна в режимах продувки, рециркуляции и откачки до 10 мм рт.ст. В этой установке очистка газов от трития осуществляется путем каталитического окисления трития (и других изотопов водорода) на Pt или Pd катализаторе с последующей адсорбцией образовавшейся НТО синтетическими цеолитами NaA. Объем каталитического узла составляет 2,2 л, а абсорбционного – 7,5 л. Производительность установки – 6 м<sup>3</sup>/час в режимах продувки и рециркуляции.

Эффективность извлечения трития составляет до 99,950–99,997 % в зависимости от режима работы.

Установка М2 подсоединяется к перчаточным боксам и производит очистку газов (воздух, аргон и их смесь) в режимах продувки или рециркуляции. При работе с тритием в вакуумных системах осуществляется сброс отходящих газов в ресиверы (вакуумируемые емкости объемом 1,2 м<sup>3</sup>), оборудованными ионизационными камерами для измерения содержания трития. Извлечение трития и НТО из ресиверов осуществляется в режимах рециркуляции с последующей откачкой газов и выбросом в вентиляционную трубу (табл. 7.2) [12, 13].

Таблица 7.2

Эффективность извлечения трития из ресиверов установкой М2

| № п/п | Количество Т <sub>2</sub> в ресивере, Ки |               | Коэффициент очистки, К |
|-------|------------------------------------------|---------------|------------------------|
|       | до очистки                               | после очистки |                        |
| 1     | 1200                                     | 0,2           | 6,0·10 <sup>3</sup>    |
| 2     | 1357                                     | 0,2           | 6,8·10 <sup>3</sup>    |
| 3     | 4125                                     | 0,4           | 10,3·10 <sup>3</sup>   |
| 4     | 22010                                    | 0,7           | 31,4·10 <sup>3</sup>   |

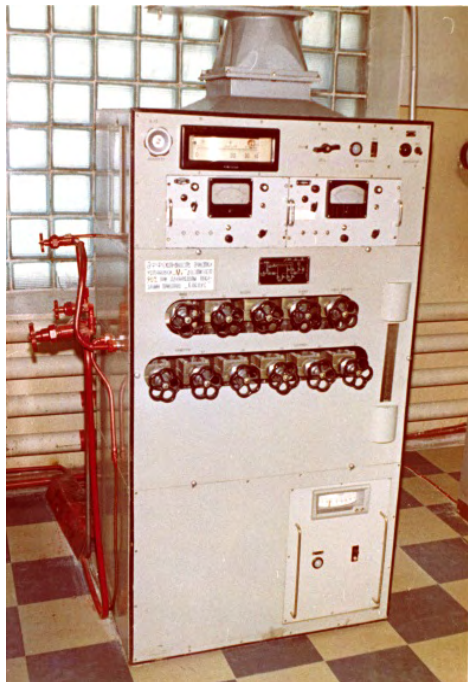


Рис. 7.1. Установка газоочистки М2  
(вид спереди)

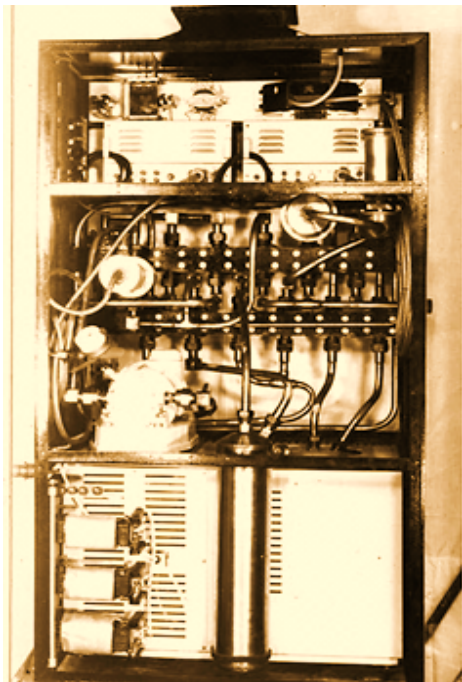


Рис. 7.2. Установка газоочистки М2  
(вид сзади со снятой панелью)

Эффективность извлечения трития из газов достигает 99,997 %, что соответствует коэффициенту очистки  $K = 3,1 \cdot 10^4$ . Таким образом, варьируя режимами работы установки можно получить практически любой требуемый коэффициент извлечения Т и НТО из газов, вплоть до  $K \sim 10^7$ .

Экспериментальные данные свидетельствуют о существовании сложной зависимости коэффициента активности катализатора  $K_K$  от объема катализатора ( $V_K$ ), скорости прокачки ( $\omega$ ),  $C_T$  и состава газа. Коэффициент очистки уменьшается с увеличением  $\omega$ , причем уменьшение  $K_K$  в аргоне проявляется слабее, чем в воздухе.

Результаты экспериментов (табл. 7.3) свидетельствуют, что изотопное разбавление трития водородом не дает ожидаемого эффекта, наоборот, приводит к уменьшению  $K_K \sim$  в 2 раза.

Таблица 7.3

Влияние изотопного разбавления на эффективность  
каталитического окисления трития

| Газовая смесь                                               | Скорость прокачки, м <sup>3</sup> /ч | Концентрация трития, Ки/л                                                                  | Коэффициент конверсии $K_K$ |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 1. Аргон без H <sub>2</sub>                                 | 0,8<br>3,0                           | $2,2 \cdot 10^{-4} \dots 1,7 \cdot 10^{-4}$<br>$1,2 \cdot 10^{-4} \dots 6,6 \cdot 10^{-5}$ | 43,0<br>34,6                |
| 2. Аргон с H <sub>2</sub> (изотопное разбавление в 140 раз) | 1,0<br>3,5                           | $1,6 \cdot 10^{-4} \dots 1,1 \cdot 10^{-4}$<br>$6,0 \cdot 10^{-5} \dots 3,2 \cdot 10^{-5}$ | 22,1<br>15,3                |

Объяснимо снижение концентрации активности при изотопном разбавлении водородом очищаемой от трития газовой смеси. В этом случае наблюдается кинетический изотопный эффект, как и при радиационном окислении трития в присутствии водорода. Наличие этого эффекта подтверждается данными для скоростей окисления  $H_2(q_H)$  и  $D_2(q_D)$  на  $ZnO$ .

|                 |     |     |     |     |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|
| Температура, °C | 350 | 175 | 120 | 100 |
| $q_H/q_D$       | 1,5 | 2,0 | 1,4 | 1,0 |

Видно, что изотопный эффект наблюдается при температуре выше 100 °C.

При испытаниях установки М2 в лабораторных и производственных условиях обнаружен эффект аномально высокой степени адсорбции НТО цеолитами NaA [14].

Так при содержании влаги в газах  $0,1-0,32 \text{ г/м}^3$  и концентрации НТО  $1,6 \cdot 10^{-5}-3,2 \cdot 10^{-1} \text{ Ки/л}$  и  $\omega$  до  $6 \text{ м}^3/\text{час}$  цеолит обеспечивает коэффициент адсорбции  $K_A = 2,7 \cdot 10^2-6,4 \cdot 10^6$ . При этом проскоковая концентрация НТО в воздухе и аргоне лежит в пределах  $1,6 \cdot 10^{-8} \dots 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ Ки/л}$  и практически не зависит от  $\omega$  концентрации НТО и содержания влаги на входе в адсорбер.

Поэтому коэффициент адсорбции  $K_A$  для НТО, равный отношению концентрации на входе и выходе адсорбера, должен зависеть от входной концентрации НТО. Зависимость  $K_A = f(C_{OH})$  определена экспериментально (рис. 7.3).

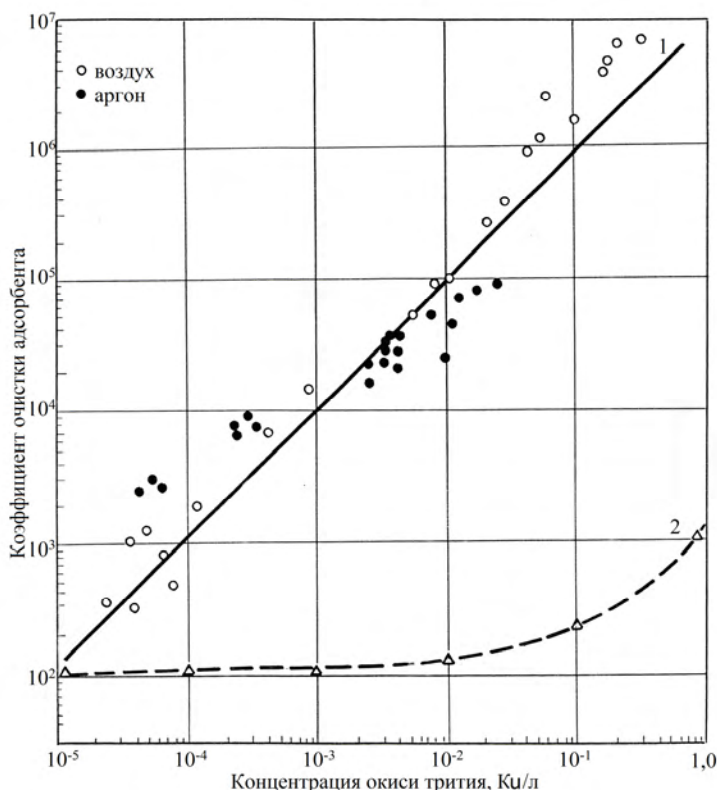


Рис. 7.3. Эффективность адсорбции паров НТО от их удельной активности

Видно (рис. 7.3), что  $K_A$  увеличивается практически пропорционально  $C_{OH}$  (в воздухе и аргоне) на входе в адсорбер и составляет  $\sim 10^2$  для  $C_{OH} = 10^{-5}$  Ку/л, а для  $C_{OH} = 10^{-1}$  Ку/л  $K_A = 10^6$ .

Поэтому  $K_A = f(C_{OH})$  можно выразить соотношением:

$$\ln K_A = \varepsilon \ln(C_{OH}) \text{ или } K_A = C_{OH}^\varepsilon, \tag{7.1},$$

где  $\varepsilon$  – константа, равная 7 (по усредненным данным для воздуха и аргона).

Увеличение  $K_A$  с ростом  $C_{OH}$  при постоянной влажности газов может быть обосновано наличием радиоактивного трития в адсорбционной влаге, что приводит к аномально высокой адсорбции НТО по сравнению с  $H_2O$  (рис. 7.3). В таком случае  $K_A$  должен зависеть от удельной активности НТО. О существовании указанной зависимости сведения в литературе отсутствуют, поэтому ее определяли экспериментально (табл. 7.4).

Т а б л и ц а   7.4

Некоторые результаты экспериментов по определению зависимости  $K_A$  от удельной активности НТО

| № п/п | Влажность газов, г/м <sup>3</sup> | Концентрация НТО в газах, $C_{OH}$ , Ку/л |                               | Коэффициент адсорбции НТО, $K_A = C_{OH} / C_{OK}$ | Удельная активность НТО, $C_v$ , Ку/г |
|-------|-----------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------|
|       |                                   | на входе в адсорбер, $C_{OH}$             | на выходе адсорбера, $C_{OH}$ |                                                    |                                       |
| 1     | 0,015                             | $9,0 \cdot 10^{-5}$                       | $1,1 \cdot 10^{-7}$           | $8,5 \cdot 10^2$                                   | 7,90                                  |
| 2     | 0,050                             | $1,3 \cdot 10^{-4}$                       | $1,7 \cdot 10^{-7}$           | $7,4 \cdot 10^2$                                   | 2,50                                  |
| 3     | 0,100                             | $6,2 \cdot 10^{-4}$                       | $1,2 \cdot 10^{-7}$           | $5,2 \cdot 10^3$                                   | 6,20                                  |
| 4     | 0,200                             | $4,1 \cdot 10^{-3}$                       | $5,5 \cdot 10^{-7}$           | $7,4 \cdot 10^3$                                   | 20,40                                 |
| 5     | 7,500                             | $2,9 \cdot 10^{-3}$                       | $8,8 \cdot 10^{-6}$           | $3,3 \cdot 10^2$                                   | 0,39                                  |
| 6     | 0,030                             | $9,6 \cdot 10^{-3}$                       | $6,5 \cdot 10^{-7}$           | $1,5 \cdot 10^4$                                   | 320,00                                |
| 7     | 0,080                             | $1,2 \cdot 10^{-2}$                       | $2,5 \cdot 10^{-7}$           | $4,9 \cdot 10^4$                                   | 153,00                                |
| 8     | 0,040                             | $4,1 \cdot 10^{-2}$                       | $4,4 \cdot 10^{-7}$           | $9,3 \cdot 10^4$                                   | 1000,00                               |
| 9     | 0,030                             | $3,6 \cdot 10^{-2}$                       | $6,6 \cdot 10^{-7}$           | $5,5 \cdot 10^4$                                   | 1200,00                               |

Видно (табл. 7.4), что коэффициент адсорбции НТО пропорционален удельной активности НТО. При одинаковой удельной активности  $K_A$  возрастает с увеличением влажности газов на входе в адсорбер.

Исследовано влияние изотопного разбавления НТО парами  $H_2O$  на эффективность адсорбции НТО цеолитом [11]. В экспериментах использовали двухступенчатую схему адсорбции НТО. Между первым и вторым адсорбером устанавливали барботер для обогащения НТО парами  $H_2O \sim$  в  $10^4$  раз. Получили  $K_A = 150\text{--}170$  при  $\omega = 0,9$  м<sup>3</sup>/час и  $C_T = 8 \cdot 10^{-5}\text{--}2,4 \cdot 10^{-4}$  Ку/л. При улавливании первым адсорбером  $2,5 \cdot 10^{-1}\text{--}11,8$  Ку трития (в форме НТО) активность воды в барботерах составляет  $6,5 \cdot 10^{-7}\text{--}1,3 \cdot 10^{-4}$  Ку, т. е. доля НТО, прошедшей через первый адсорбер, составляет  $2,6 \cdot 10^{-6}\text{--}9,0 \cdot 10^{-4}$  от сорбированной цеолитом НТО.

Эти результаты свидетельствуют о высокой эффективности адсорбции цеолитом НТО, поэтому изотопное разбавление парами  $\text{H}_2\text{O}$  практически не оказывает влияния на эффективность извлечения НТО.

Поскольку установлено, что в адсорберах на цеолитах будет накапливаться высококонцентрированный НТО (DTO), исследовано поведение DTO при длительном хранении [10]. Для этой цели синтезировали DTO с содержанием трития более 50 %. DTO хранили в ампулах из кварцевого стекла, нержавеющей стали и алюминия в течение 245 суток. Периодически измеряли давление в ампулах и анализировали на масс-спектрометре газовую фазу для определения продуктов радиолиза. Анализ экспериментальных данных показал, что в первые несколько суток хранения DTO увеличение давления в ампулах определяется скоростью образования продуктов радиолиза.

Затем достигается равновесие:



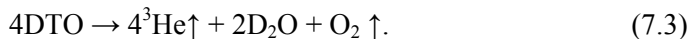
Дальнейшее увеличение давления в ампулах обусловлено образованием  $^3\text{He}$  и появлением избытка  $\text{O}_2$  за счет распада трития. В экспериментах обнаружено, что при хранении DTO в металлических ампулах на их стенках образуются глубокие коррозионные раковины как в местах контакта с DTO, так и над уровнем DTO (контакт продуктов радиолиза DTO). Оценки показали, что скорость коррозии стали 12X18H10T при наличии DTO составляет  $(0,35\text{--}0,42) \text{ г/м}^2\cdot\text{сут.}$ , что в 10–100 раз превышает скорость коррозии в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$ . Для алюминия скорость коррозии составляет  $0,13 \text{ г/м}^2\cdot\text{в сутки}$  и также более чем в 10 раз выше скорости в парах  $\text{H}_2\text{O}$ .

Экспериментально определен суммарный радиационно-химический выход  $G(\text{DT} + \text{O}_2)$ , равный 0,83 молек./100 эВ продуктов разложения DTO. Отношение молекул радиолиза составляет 2:1, поэтому

$$\begin{aligned} G(\text{DT}) &= 2/3 G(\text{DT} + \text{O}_2) = 0,55 \text{ молек./100 эВ, а} \\ G(\text{O}_2) &= 0,28 \text{ молек./100 эВ.} \end{aligned}$$

Скорость разложения DTO составляет 0,693 молек./сут. (0,7 % в сутки), поэтому при хранении DTO на цеолитах скорость выделения трития будет соответствовать скорости разложения 0,7 % в сутки или  $3,6 \cdot 10^{-1} \text{ Ку/час}\cdot\text{г}$  для DTO с 50 % содержанием трития.

В процессе длительного хранения высококонцентрированного НТО на цеолите происходит радиолиз DTO (НТО)  $\sim 8 \%$  в год и выделение  $^3\text{He}$ , а также  $\text{O}_2$  за счет распада трития.



Разложение DTO приводит к повышению давления в адсорбере и появлению трития в газовой фазе адсорбера. Удалить тритий газовой фазы и понизить давление продуктов радиолиза можно путем введения в объем адсорбера катализатора (Pt или Pd на носителе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Экспериментально установлено, что в системе адсорбент – DTO в присутствии Pt катализатора тритий в газовой фазе отсутствует. Что касается избытка  $\text{O}_2$ , то его давление можно пони-

зить заполнением внутренней полости адсорбера (перед хранением) стабильными изотопами водорода ( $H_2$ ,  $D_2$ ), которые будут окисляться на катализаторе по мере появления избытка  $O_2$ .

В связи с изложенным разработана специальная приставка к адсорберу для его длительного хранения (рис. 7.4).

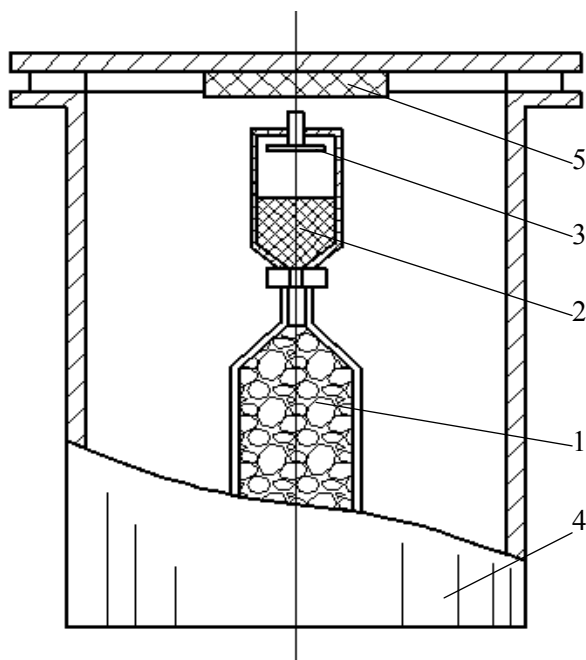


Рис. 7.4. Конструкция адсорбера НТО с приставкой для выведения гелия-3 и сорбции продуктов радиолиза: 1 – адсорбер с НТО на цеолите; 2 – приставка с  $Pt$  ( $Pd$ ) катализатором; 3 – клапан сброса  $^3He$ ; 4 – контейнер, заполненный  $Ag + H_2$ ; 5 – сорбционный элемент с  $PdO$

Гелий-3 выделяется из адсорбера через клапан (в приставке), срабатывающий при давлении свыше 1 атм., и поступает в объем контейнера. Сорбционный элемент из  $PdO$  в контейнере служит для поглощения трития в случае его повышенного поступления в контейнер вместе с  $^3He$  при выходе из строя клапана (аварийный случай).

При очистке газов от трития чрезвычайно важно своевременно зафиксировать момент, предшествующий проскоку НТО через адсорбер (момент отработки адсорбера) с целью его своевременной замены. В противном случае не исключается вероятность выхода больших количеств НТО в атмосферу или очищаемый объем.

Существующие методы определения степени насыщения твердых адсорбентов  $H_2O$ : диэлектрический, весовой, химический, радиоактивный и др., – не могут быть использованы для конкретных условий хранения НТО по причине их дискретности, громоздкости и неоперативности.

Поэтому возникла необходимость в разработке простого и оперативного метода определения степени насыщения (отработки) адсорбера НТО.

Динамика адсорбции описывается уравнением Шилова, согласно которому адсорбер насыщается парами  $\text{H}_2\text{O}$  послойно. Фронт адсорбции перемещается по длине адсорбера от входа к выходу. Если зарегистрировать момент подхода фронта адсорбции к выходу из адсорбера, то можно своевременно зафиксировать проскок НТО. Для НТО положение фронта адсорбции можно определить путем регистрации тормозного излучения  $\beta$ -электронов трития в цеолите. Если поместить детектор тормозного излучения в слой цеолита на выходе из адсорбера, то по мере насыщения первых слоев (на входе) цеолита излучение регистрироваться не будет ввиду малого пробега квантов тормозного излучения трития в цеолите. Когда же произойдет насыщение НТО слоя, прилегающего к детектору, будет зарегистрировано тормозное излучение.

Регистрация тормозного излучения  $\beta$ -электронов трития может быть осуществлено торцовыми счетчиками с тонким окном ( $3\text{--}5 \text{ г/см}^2$ ), сцинтилляторами NaJ или органическими на основе полистирола. Экспериментально выбран счетчик СБТ-13, обладающий относительно малым фоном и небольшими габаритами по сравнению с другими детекторами.

Вводить счетчик излучения в слой адсорбента непосредственно в адсорбере нецелесообразно, так как адсорбер подлежит регенерации при высокой температуре (до  $600^\circ\text{C}$ ), что требует извлечения счетчика перед регенерацией. Поэтому контроль насыщения адсорбера предложено осуществлять с помощью контрольно-защитной приставки (КЗП) к адсорберу. КЗП – емкость с цеолитом с помещенным внутрь счетчиком СБТ-13 (рис. 7.5 и 7.6), в этом случае прибор Р103 срабатывает, когда фронт адсорбции перемещается в КЗП (рис. 7.7).

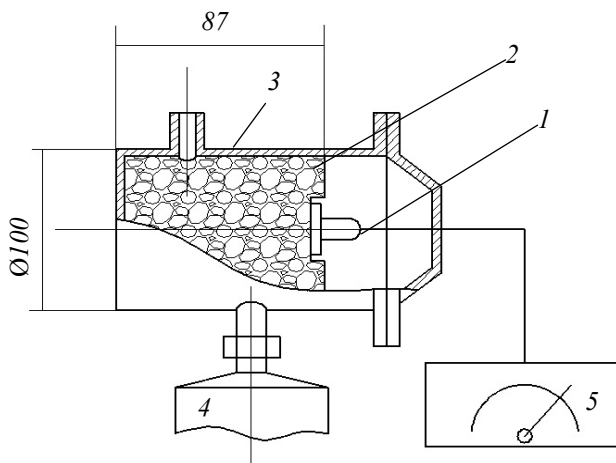


Рис. 7.5. Схема приставки для определения момента полного насыщения слоя адсорбента: 1 – счетчик СБТ-13; 2 – цеолит  $\text{NaA}$ , 3 – корпус КЗП; 4 – адсорбер; 5 – регистрирующий прибор



Рис. 7.6. Прибор P103 с контрольно-защитной приставкой

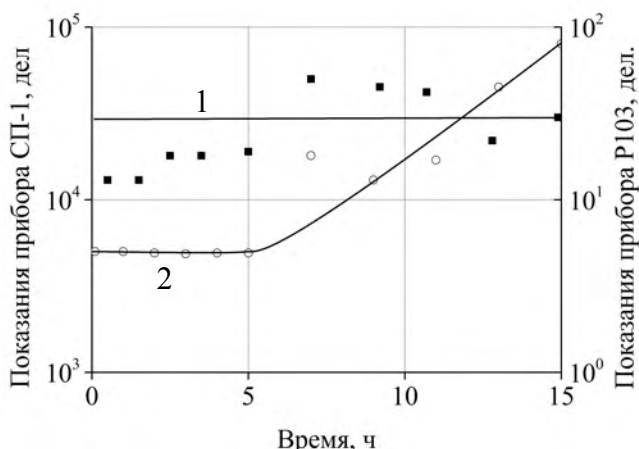


Рис. 7.7. Изменение показаний прибора P103 для регистрации фронта адсорбции НТО (2) и прибора СП-1М (1)

КЗП представляет собой цилиндр диаметром 100 мм, оборудованный по образующей штуцерами. Вход КЗП соединяется с выходом абсорбера. В КЗП вставлен сорбционный элемент – цилиндр из сетки, заполненный цеолитом NaA (0,5 л). Окно счетчика СБТ-13 в КЗП расположено перпендикулярно абсорбции, поэтому прибор срабатывает при насыщении  $\sim 20\%$  цеолита в КЗП; остальная часть цеолита выполняет защитные функции, предотвращая пропуск НТО.

Проверка работоспособности КЗП с P103 проведена при очистке аргона (влажность  $\sim 0,05 \text{ г/м}^3$ ) с  $\omega = 3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$  и  $C_T = 10^{-5} - 10^{-1} \text{ Ку/л}$ . Концентрация трития на выходе из адсорбера составила  $10^{-6} - 10^{-5} \text{ Ку/л}$ . Прибор P103 зарегистрировал выход фронта адсорбции НТО из адсорбера в КЗП. По мере продвижения фронта адсорбции вдоль окна счетчика показания P103 увеличиваются до 90 имп/мин (рис 7.7). В то же время прибор СП-1М не фиксирует появления

НТО на выходе из КЗП. Результаты проверки подтвердили эффективность и надежность регистрации момента полного насыщения адсорбера НТО.

Для работы в полевых условиях (отсутствие энергоснабжения) во ВНИИЭФ разработана портативная установка М34 очистки газов от трития (рис. 7.8 и рис. 7.9) [13].

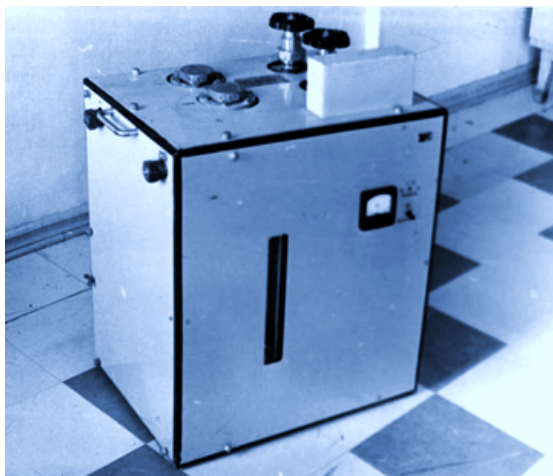


Рис. 7.8. Общий вид установки М34

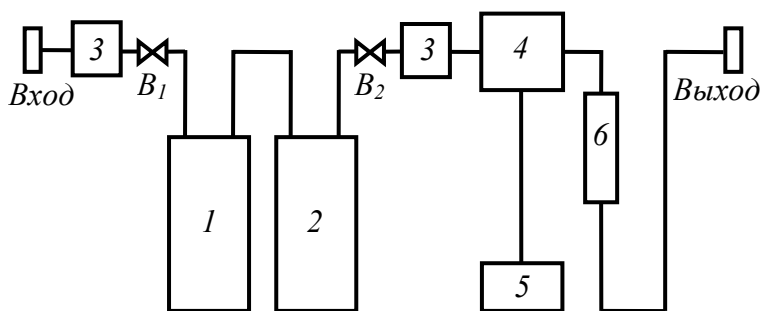


Рис. 7.9. Принципиальная схема установки М34: 1 – конвертер; 2 – адсорбер; 3 – ионизационная камера; 4 – воздуходувка; 5 – блок питания; 6 – ротаметр РС – 5;  $B_1$ ,  $B_2$  – вентили

Установка М34 имеет массу  $\sim 50$  кг. В ней использованы некоторые узлы установки М2, в частности, конвертер и адсорбер. При этом объем адсорбера с цеолитом равен объему конвертера, т. е. 2,2 л. Катализатор Pd на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – не нагреваемый. Воздуходувка малогабаритная работает от аккумулятора. Приборы контроля концентрации трития на входе и выходе используются отдельно от ионизационных камер объемом 0,2 л, которые встроены в установку.

Установка использовалась при извлечении трития из контейнеров с разгерметизированными узлами (табл. 7.5).

Таблица 7.5

Результаты извлечения трития из контейнера установкой М34

| Режим извлечения            | Количество Т, Ки     |              |                     | Коэффициент извлечения, $K = Q_H / Q_K$ |
|-----------------------------|----------------------|--------------|---------------------|-----------------------------------------|
|                             | выделившегося, $Q_H$ | извлеченного | выброшенного, $Q_K$ |                                         |
| 1. Продувка через установку | 5,75                 | 4,95         | 0,80                | 7,0*                                    |
| 2. Рециркуляция             | 73,00                | 72,00        | 1,00                | 73,0**                                  |

Примечание: \*) Перед использованием установки М34 не проведена активация катализатора в токе  $H_2$ ;

\*\*) В режиме рециркуляции коэффициент очистки установки  $K = 3-7$  по указанной выше причине. После активации катализатора  $K = (1-4) \cdot 10^2$  при  $C_T = 10^{-3}-10^{-4}$  Ки/л.

Для извлечения трития на выхлопе форвакуумных насосов разработаны и установлены фильтр-пробки, которые состоят из маслоотстойника, элемента для улавливания паров масла, а также каталитического и адсорбционного узлов (рис. 7.10, рис. 7.11). Эффективность улавливания  $T_2$  и НТО составляет более 90 % (табл. 7.6).

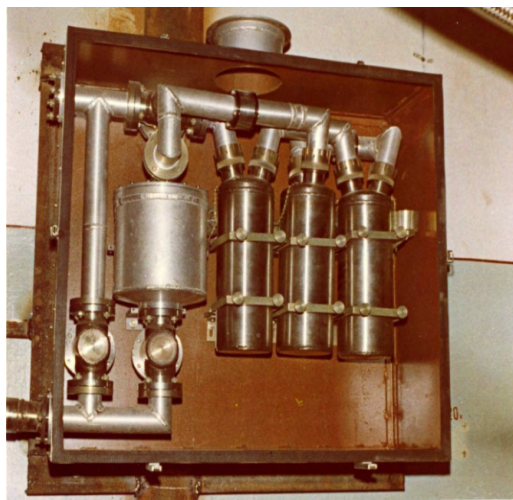


Рис. 7.10. Общий вид фильтр-пробки

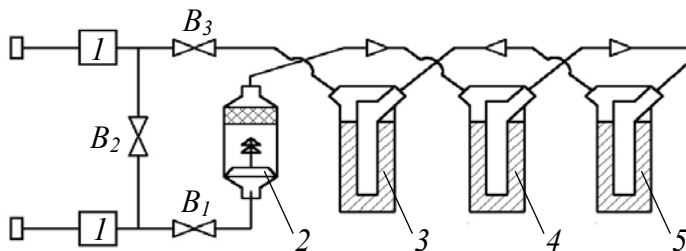


Рис. 7.11. Принципиальная схема фильтр-пробки: 1 – ионизационная камера; 2 – масляная ловушка; 3 – адсорбер; 4 – масляный фильтр; 5 – конвертер;  $B_1$ – $B_3$  – вентили

Таблица 7.6

Эффективность извлечения трития фильтром при откачке технологического оборудования

| Концентрация $T_2$ , Ку/л |                      | Коэффициент очистки |
|---------------------------|----------------------|---------------------|
| На входе фильтра          | На выходе фильтра    |                     |
| $2,55 \cdot 10^{-1}$      | $2,48 \cdot 10^{-3}$ | 103                 |
| 1,8                       | $6,6 \cdot 10^{-3}$  | 272                 |
| 2,1                       | $7,70 \cdot 10^{-3}$ | 256                 |

Для предотвращения загрязнения масла форнасосов тритием использовали 2 элемента фильтра, заполненных PdO на  $Al_2O_3$  (окисленный катализатор АП). Эти элементы устанавливали на входе форвакуумного насоса, производящего откачку ДТС из масс-спектрометра. За время испытаний через фильтр с PdO пропущено  $850 \text{ см}^3$  ДТсмесь или 360 Ку трития при давлении 0,5–2 мм рт. ст. Коэффициент извлечения трития составил  $1,2 \cdot 10^3$ , соответственно, уменьшено было и загрязнение масла в насосе.

Фирмой «Nucem» (ФРГ) разработана установка для поглощения трития, которая запатентована во Франции (рис. 7.12) [26]. Установка состоит из двух замкнутых линий с общим рециркуляционным насосом и колонками с катализатором и адсорбентом. В каждой линии установлен аэрозольный фильтр и буферная емкость (ресивер), в которую сбрасывают подлежащие очистке газы. Из буферной емкости газ перепускают с помощью рециркуляционного насоса через катализатор, адсорбент и вновь возвращают в емкость (т. е. осуществляют рециркуляцию). Очищенный от трития газ (до требуемой концентрации) откачивают из буферной емкости вакуумным насосом и выбрасывают в атмосферу. Буферные емкости очищают от трития и вакуумируют попеременно: одну емкость очищают, а во вторую собирают газ, подлежащий очистке. Установка обеспечивает снижение концентрации трития в буферной емкости с  $10^{-3}$  до  $10^{-6}$  Ку/м<sup>3</sup> в течение 3 ч, кроме того, она позволяет также существенно снижать влажность в очищаемом объеме.

Действительно, процесс сушки газа в замкнутой емкости можно описать дифференциальным уравнением

$$dQ_B/dt = \lambda Q_B + \lambda Q_B/K_A + q_B, \quad (7.4)$$

где  $Q_B$  – количество  $H_2O$  в емкости, г;  $\lambda = \omega/V$  – кратность обмена газа в емкости, ч<sup>-1</sup>;  $V$  – объем емкости;  $K_A$  – коэффициент адсорбции влаги;  $q_B$  – количество влаги, поступающей в емкость в единицу времени, г/ч.

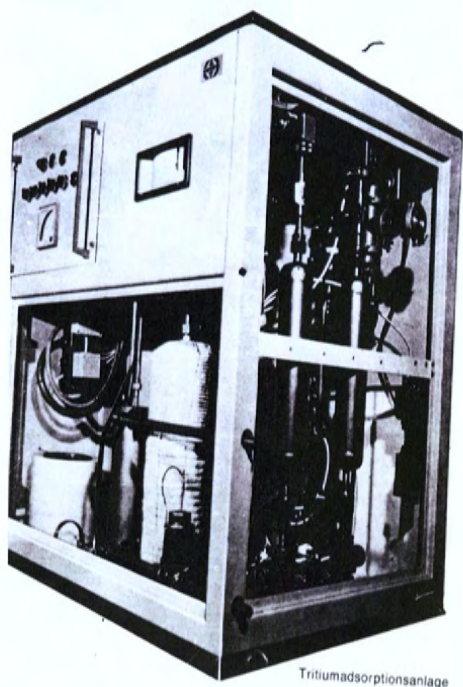


Рис. 7.12. Установка очистки газов от трития фирмы «Nucem»

После преобразования уравнение (7.4) можно записать в виде

$$dQ_B/dt = -\lambda Q_B(K_A - 1)/K_A + q_B. \quad (7.5)$$

Для начальных условий  $t = 0$ ,  $Q_B = Q_0$  уравнение (7.5) имеет решение:

$$Q_B(t) = Q_0 \exp[-\lambda t(K_A - 1)/K_A] + q_B/[\lambda(K_A - 1)/K_A] \cdot \{1 - \exp[-\lambda t(K_A - 1)/K_A]\}. \quad (7.6)$$

Коэффициент адсорбции  $K_A$  определяется осушающей способностью адсорбента. При использовании синтетических цеолитов  $K_A > 10^2$ , поэтому  $(K_A - 1)/K_A \approx 1$ , тогда решение уравнения может быть записано в виде

$$Q_B(t) = Q_0 \exp(-\lambda t) + (q_B/\lambda)[1 - \exp(-\lambda t)]. \quad (7.7)$$

При  $t \rightarrow \infty$

$$Q_B(\infty) = q_B V/\omega. \quad (7.8)$$

Поскольку  $V = \text{const}$ ,  $Q_B(\infty)$  определяется только скоростью поступления влаги  $q_B$  и скоростью ее удаления  $\omega$ . При отсутствии источника поступления влаги ( $q_B = 0$ ) процесс осушки газа в емкости описывается соотношением

$$Q_B = Q_0 \exp(-\lambda t). \quad (7.9)$$

Возможность снижения влаги в замкнутых объемах при каталитической очистке газов от трития в режиме рециркуляции имеет важное практическое значение. Дело в том, что проведение некоторых технологических процессов при работе с соединениями трития ( $\text{LiT}$ ,  $\text{UT}_3$ ) требует низкого содержания

влаги в боксах и камерах. Поддержание низкой влажности обеспечивается непрерывной продувкой боксов (камер) инертными газами. Если же боксы (камеры) оборудовать рециркуляционной системой газоочистки, можно существенно сократить расход инертных газов, поскольку отпадает необходимость непрерывной продувки боксов.

Фирма «Nucem» предлагает использовать свою установку для предотвращения выбросов трития при его переработке, а также при работе с соединениями трития. Она может найти применение при работе с нейтронными генераторами, при медицинских и биологических исследованиях с мечеными тритием соединениями, в атомных реакторах и производстве тритированных люминофоров.

В Маундской лаборатории США используют систему очистки воздуха от трития, его оксида и тритированных карбонатов (масло вакуумных насосов и органические растворители) [25]. Вначале очищаемый воздух пропускают через холодильник для вымораживания паров воды и органических соединений.

Отфильтрованные отходы нагревают и перепускают через палладиевый катализатор или слой окислителей (гопкалит – смесь  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) для превращения трития и органических тритированных соединений в воду, которую адсорбируют цеолитом. Коэффициент очистки системы составляет более  $10^6$  (с учетом вымораживания) при скорости очистки  $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ . При этом концентрация трития в очищенном воздухе снижается до  $5 \cdot 10^{-9} \text{ Ки/л}$ .

Для очистки воздуха от трития и НТО в изолированных помещениях в этой же лаборатории используют рециркуляционную систему очистки. В этой системе тритий окисляют на платиновом катализаторе при температуре  $200^\circ\text{C}$ , а образовавшуюся НТО адсорбируют окисью алюминия в колонке, работающей под давлением. Эта система обеспечивает коэффициент очистки  $K = 10^4$  при прохождении потока воздуха со скоростью  $1,7 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Система рассчитана для очистки воздуха в помещении объемом  $5,6 \cdot 10^2 \text{ м}^3$  и позволяет снижать концентрацию трития и НТО в воздухе с  $10^{-3} \text{ Ки/л}$  до  $10^{-7} \text{ Ки/л}$ . Система предназначена для очистки газообразных отходов, поступающих в помещение из перчаточных камер и вакуумных насосов при операциях извлечения трития из ТВЭЛОВ.

В Лос-Аламосской лаборатории США разработана установка каталитической очистки газов от трития (ECS) при его начальной концентрации до  $10 \text{ Ки/л}$  [27]. В качестве катализатора в этой установке используют конвертер De-охо (палладиевый катализатор на активной окиси алюминия, разработка фирмы «Энгельгард индастриз») модели D-50-1000, адсорбентами служат цеолиты, которыми заполнены два попеременно работающих адсорбера. Схема установки показана на рис. 7.13.

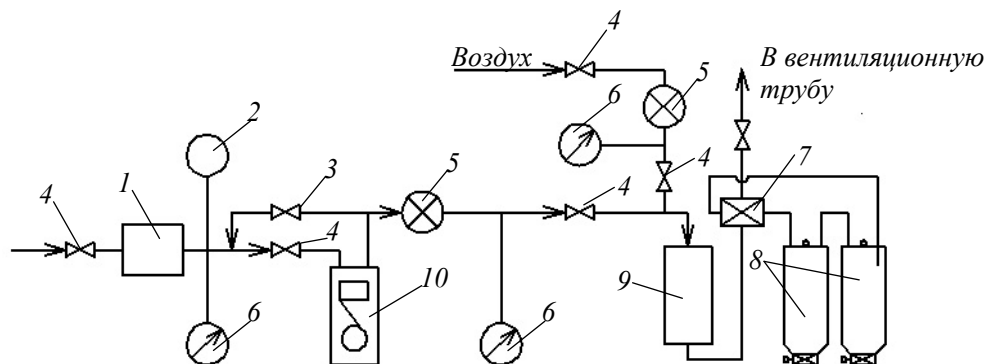


Рис. 7.13. Схема установки ECS для очистки газов от трития: 1 – задерживающая емкость; 2 – регулятор – датчик давления; 3 – вспомогательный (облегченный) вентиль; 4 – электромеханический вентиль; 5 – игольчатый вентиль; 6 – регулятор давления; 7 – четырехходовый вентиль; 8 – контейнер с цеолитом; 9 – катализатор (конвертер); 10 – сильфонный насос

Проверка работы установки очисткой газа, содержащего 0,47 % трития (около 10 Ки/л), 41,65 % дейтерия, 0,33 % протия, 47,33 % азота, 0,32 % гелия-3 и 9,90 % кислорода, показала, что обеспечивается снижение концентрации трития в отходящих газах более чем в  $2,5 \cdot 10^5$  раз при скорости газового потока 100–500 см<sup>3</sup>/мин. За 85,5 мин контрольной проверки было переработано 6737 см<sup>3</sup> газа (31,7 см<sup>3</sup> трития), при этом в атмосферу было выброшено  $10,97 \cdot 10^{-5}$  см<sup>3</sup> трития. Таким образом, содержание трития было уменьшено почти в  $3 \cdot 10^5$  раз [27].

Адсорберы в этой установке выполнены с крышками типа «бабочкино крыло», что позволяет быстро удалять отработанные гранулы цеолита и засыпать свежеприготовленные. Ориентировочные размеры установки 1,5×0,75 м (вид спереди), объем конвертера около 1 л, объем адсорберов примерно 3 л каждый.

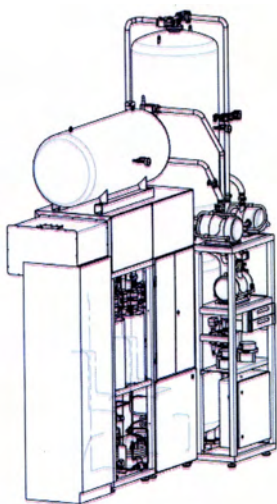


Рис. 7.14. Общий вид установки УОГ-1

Во ВНИИА для очистки тритий-содержащих выхлопов всех вакуумных насосов технологического оборудования участка изготовления нейтронных трубок разработана установка очистки газов (УОГ-1), общий вид которой представлен на рис. 7.14 [15–17].

Установка разработана специалистами ВНИИА совместно с компанией M.Braun (Германия) и ее филиалом в Швейцарии – Mecalab. В этой установке очистка газовой смеси от трития осуществляется путем каталитического окисления на Pd катализаторе с последующим осаждением НТО (DTO) на цеолитах типа 13X (компании UOP, США) массой 15 кг.

Установка УОГ-1 является двухконтурной системой очистки (Dual Line Tritium Retention System – DL TRS). Каждый контур очистки состоит из следующих элементов (рис. 7.15): двух ресиверов (поз. 2), двух параллельных Pd – катализаторов (поз. 6), компрессора охладителя (поз. 5), двух параллельных адсорберов (поз. 4), водяного охладителя (поз. 3). Каждый контур очистки имеет отдельную воздуходувку и тритиевый монитор U24-D компании Femto – TECH.

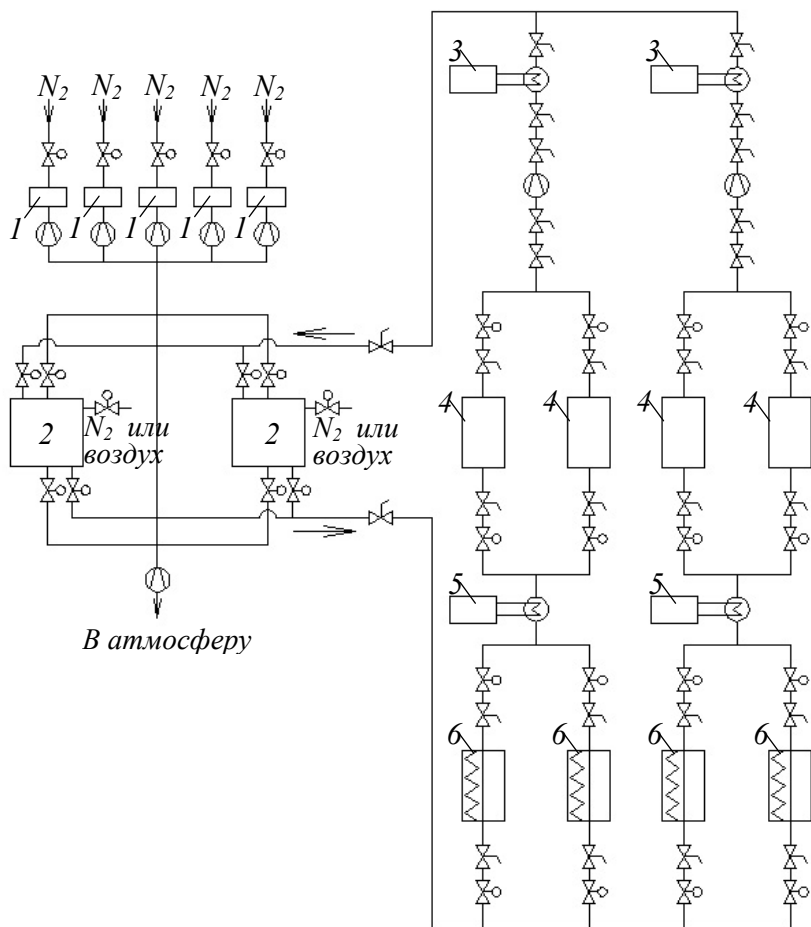


Рис. 7.15. Принципиальная схема УОГ-1:  $\times$  – ручной вентиль;  $\text{П}$  – вентиль с пневмоприводом;  $\text{П}$  – воздуходувка или компрессор; 1 – вакуумная камера (очищаемый объем); 2 – буферная емкость; 3 – водяной охладитель; 4 – молекулярное сито; 5 – компрессор системы охлаждения; 6 – конвертор

Накопление загрязненной тритием газовой смеси происходит в ресивере первого контура (контур грубой очистки), который является приемником для всех форвакуумных выхлопов участка производства нейтронных трубок. После снижения концентрации трития до  $0,1 \text{ ГБк/м}^3$  газовая смесь перекачивается в ресивер второго контура (контур тонкой очистки) и очищается до объемной активности (концентрации)  $0,44 \text{ МБк/м}^3$ . Такая газовая смесь выбрасывается в окружающую среду.

Для очистки выбросов от трития из установки насыщения мишеней, используемых в ускорителях, использована схема размещения оборудования в перчаточных боксах с очищаемой воздушной средой.

Установка УОГ-2 включает в себя комплекс оборудования, состоящий из системы очистки (TRS II), трех перчаточных боксов с размещенными внутри них установками насыщения Manifold. Комплекс разработан специалистами ВНИИА совместно с компаниями M.Braun, Mecalab и швейцарской компанией RC Trites. Боксы соединены между собой и с рабочим помещением шлюзами, через которые осуществляется загрузка-выгрузка контейнеров с мишенями, технологической оснастки, инструмента, урановых ловушек и др.

Нами разрабатывалась установка газоочистки больших помещений (1000 м<sup>3</sup>) от трития применительно к проекту ИТЭР по заказу ГСПИ-10 (г. Москва) [13]. Установка размещалась в отсеке рабочего помещения. В случае превышения в помещении установленного уровня трития автоматически перекрывались вентиляционные каналы, и включалась установка газоочистки, работающая в режиме рециркуляции.

Совместно с РИ им. Хлопина (г. С.-Петербург) разрабатывалась установка для очистки от трития и НТО газов, стравливаемых из подземных полостей после проведения подземных ядерных взрывов [13].

Указанные разработки не были реализованы, однако послужили хорошим основанием при создании высокопроизводительной установки МАУГОС по контракту с Лос-Аламосской лабораторией США. Мобильная автоматизированная установка газовой очистки (МАУГОС) предназначена для извлечения трития и НТО из воздуха замкнутых рабочих помещений, работает в режиме рециркуляции и имеет производительность очистки 1000 м<sup>3</sup>/ч (рис. 7.16–7.17). Эффективность извлечения трития и НТО составляет не менее 99,9 %. Объем катализатора и адсорбента в установке ~ 100 л. Управление режимами работы установки осуществляется из командного автомобиля с помощью портативной ЭВМ.

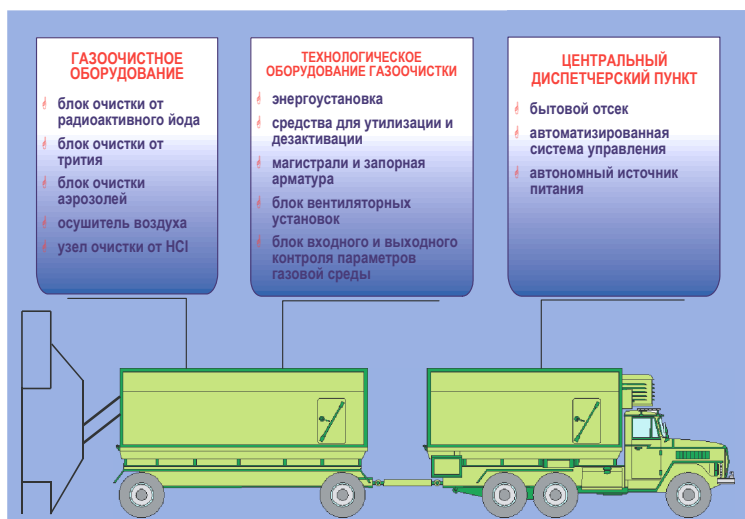


Рис. 7.16. Компоновка установки

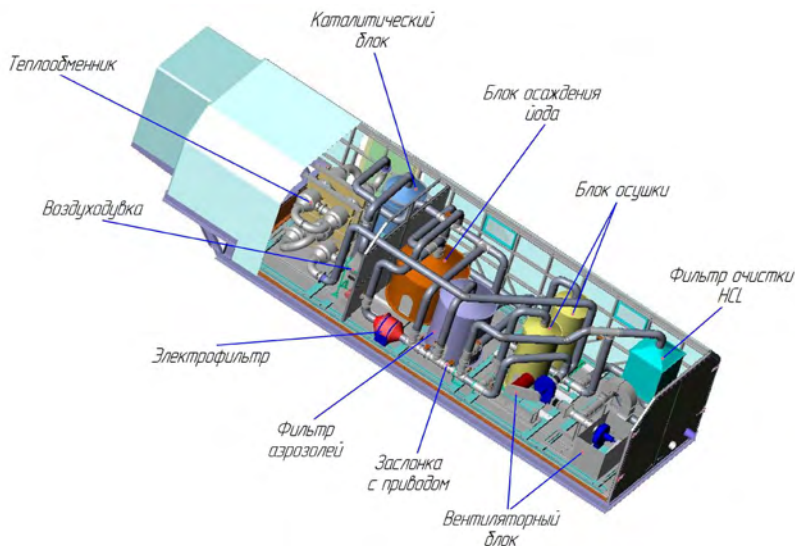


Рис. 7.17. Расположение узлов установки в фургоне

### Заключение

Внедрение разработанных установок каталитически-адсорбционного извлечения трития и НТО из технологических газов в тритиевом производстве позволило создать практически безотходную технологию работ с тритием и его соединениями. Извлеченный из технологических отходов тритий (в форме НТО) перерабатывается на ПО «Маяк» и возвращается в производство.

Техническая документация на разработанные устройства газоочистки передана на предприятия Росатома (Минсредмаша), а также в ГНЦ Курчатовский институт, ГНЦ ИБФ, ИЯИ (г. Киев), Лос-Аламосскую лабораторию (США).

### Список литературы

1. Фастовский В. Г., Робинский А. Е., Петровский Ю. В. Инертные газы. М.: Атомиздат, 1972.
2. Мюллер Г., Гнауик Г. Газы высокой очистки / Под ред. А. Н. Несмеянова. М.: Мир, 1968.
3. Коуль А. Л., Ризенфельд Р. С. Очистка газа. М.: Госоптехиздат, 1962.
4. Очистка вентиляционных выбросов на промышленных предприятиях за рубежом. М.: ЦНИИ Электроника. 1971, № 18 (318).
5. Серпионова Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Высшая школа, 1968.
6. Крупчатников В. М. Вентиляция при работе с радиоактивными веществами. М.: Атомиздат, 1972.
7. Волков А. Ф., Гольцов В. А. Диффузионные фильтры изотопов водорода // Сб. мат. Четвертой Международной конф. «Взаимодействие изотопов

- водорода с конструкционными материалами». г. Воронеж, 05–10 июля 2010 г, г. Саров, 2011. С. 289–286.
8. Боресков Г. К., Сливко М. Г. Каталитическая очистка газов от примеси кислорода // Химическая промышленность. 1956, № 2. С. 69.
9. Поповский В. В., Боресков Г. К. Каталитическая активность окислов металла 4-го периода в отношении реакции окисления водорода. Проблемы кинетики и катализа. М.: АН СССР, 1960. С. 57.
10. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И., Нефедов Н. В. О возможности очистки газовых отходов ядерной энергетики от трития // Атомная энергия. 1975. Т. 38. Вып. 4. С. 217.
11. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. М.: Энергоатомиздат, 1985.
12. Матвеев С. С., Беловодский Л. Ф., Куколкин А. А. Опыт эксплуатации центра газоочистки тритиевой лаборатории и пути его усовершенствования // Сб. мат. Второго Международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM'04)», 12–17 апреля 2004 г. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2005.
13. Беловодский Л. Ф. Исследования и разработки РФЯЦ-ВНИИЭФ в области тритиевых технологий // Сб. мат. Седьмой Международной школы ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM'11)», 24–28 сентября 2011 г., г. Звенигород.
14. Belovodsky L. F., Gaevoy V. K., Golubev A.V. Ensuring Radiation Safety During Tritium and its Compound Handling. Environmental Behavior and Biological Effects of Tritium. Proceeding of the International Workshop, 8–9 May, 2000, Kumatori, Osaka, Japan, Research Reactor Institute, Kyoto University, 2000. P. 62.
15. Хапов А. С., Киселев В. Г. Особенности организации работ с тритием во ФГУП «ВНИИА им Н. Л. Духова» // Сб. докл. Четвертой Межд. конф. и Шестой Межд. школы молодых ученых и специалистов» IHISM'10, г. Воронеж, 05–10 июля 2010 г., г. Саров, 2011. С. 306.
16. Meisterhans C. Experimental Tritium Scrubbing At Lab Scale – A Pilot System And Its On-Road Test, RS TRITTEC AG, Teufen, Switzerland, LLS CED Bad Soden, September 22–23, 2011.
17. Chauss C., Boutin M. The Tritium Recovery Sistem. AGS Fall Outreach Meeting «Mini - Conference» in Los Alamos. American Glovebox Society, Santa Rosa, CA 95405, 2009. P. 6.
18. Sazonov A. B., Veretennikova G. V., Magomedbecov E. P. International of Tritium Oltis and Tritiated Waste Oil Decontamination. Fusion Science and Technology. 2008. Vol. 54. P. 584.
19. Popescu I., Jonita Gh., Stefanecu J., Kitamoto A. A New Hadrophobic Catalyst for Tritium Separation from Nuclear Effluents. Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. P. 108.
20. Calf G. E., Smith L. W., Stagg W. T. A unit the removal of tritium from laboratory atmospheres // Appl. Radiation and Isotopes. 1973. Vol. 24, N 3. P. 184.
21. Пат. № 23942 (Япония), 1962 г. «Устройство для отделения водорода с помощью пленок палладиевого сплава».

22. Митрфанов А. В. Палладиевый фильтр для водорода и дейтерия // Приборы и техника эксперимента. 1973. № 6. С. 126.
23. Гольцов В. А., Латышев В. В., Волков А. В. Диффузионный фильтр изотопов водорода // Атомная энергия. 1982. Т. 52. Вып. 2. С. 135.
24. Wiederhold E.W., Searce B.D. A Cryogenic Process for Purifying Helium 3. AEC. Rep. MLM-1201, 1964.
25. Rhinehammer T. B., Lamberger P. H. Selected techniques for the control and handling of tritium // Trans. Amer. Nucl. Soc. 1975, N 22. P. 740.
26. Fabian H. Tritium adsorption facility // Kerntechnik. 1974. Bd 16, N 2. S. 63.
27. Dube C. M., Coffin D. O., Stoll R. D. An apparatus for the reduction of tritium emission into the atmosphere. LA-5303-MS, Rep. US-41, 1973.

## РАСПРЕДЕЛЕННАЯ АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ДЛЯ РАДИОМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ОБЪЕМНОЙ АКТИВНОСТИ ГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

*О. П. Вихлянцев, Ю. И. Виноградов, А. В. Курякин, А. Н. Вьюшин, А. Н. Сулин*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.

### Введение

Создание систем контроля объемной активности (ОА) газовоздушных смесей является одной из актуальных задач обеспечения безопасности при проведении работ с радиоактивными газами (например, тритием) как в специальных производствах, так и в научных исследованиях. Такие системы оказались востребованными, например, в экспериментах по исследованию мюонного катализа ядерных реакций синтеза изотопов водорода [1], при изучении структуры нейтронно-избыточных ядер водорода и гелия с использованием реакций радиоактивных пучков на тритиевой мишени [2], при исследованиях явлений мембранной сверхпроницаемости, проникновения, распространения и накопления изотопов водорода в металлах и конструкционных материалах [3]. Во всех перечисленных работах система контроля объемной активности была важным компонентом, обеспечивающим возможность проведения работ с тритием, а также их радиационную безопасность.

В современных исследованиях, когда физические установки весьма сложны и требуют обязательной автоматизации управления, задачи радиометрии выходят далеко за рамки простой регистрации и индикации уровня ОА и аварийного оповещения персонала. Являясь частью сложного программно-аппаратного комплекса, радиометрическая система должна иметь возможность интеграции в систему управления экспериментом, обеспечивать работу системы блокировки для своевременного предотвращения аварий, содержать систему сохранения регистрируемых данных и их последующего анализа, например, для восстановления полной картины проведенного эксперимента и расчета полной дозы выбросов. Она должна обеспечивать удаленное управление и наблюдение, так как доступ в контролируемые помещения может быть ограничен. При работе большого числа каналов регистрации необходимыми становятся также развитые средства диагностики и контроля для проведения плановой поверки приборов.

Радиометрическая система (РДМС), описываемая в данной работе, была создана в течение ряда лет, в процессе решения перечисленных задач. При ее создании ставилась задача построения отказоустойчивой, масштабируемой системы контроля ОА, которую можно использовать как автономно, так и в составе сложного комплекса управления, как локально, так и удаленно, как при малом числе отдельных каналов, так и в составе большого эксперимента. Многолетний опыт эксплуатации системы показал, что поставленные цели

были достигнуты, а накопленные наработки (аппаратура, программное обеспечение, методический опыт) позволяют существенно ускорить и облегчить создание новых автоматизированных систем управления (АСУ), требующих контроля ОА.

### Структурный состав РДМС

По своему структурному составу РДМС представляет собой двухуровневую сеть, состоящую из автономных радиометров (РГБ-06-4А, РТА-4) со встроенным интеллектуальным контроллером и управляющих компьютеров, которые можно условно разделить на серверы регистрации и сбора данных и клиентские компьютеры – автоматизированные рабочие места (АРМ). Структурная схема представлена на рисунке 1.

На самом нижнем уровне используются ионизационные камеры (ИК) вместе с блоками преобразования, служащими для высоковольтного питания ИК и преобразования ионного тока, величина которого пропорциональна объемной активности газовой смеси. Блоки преобразования подключены к автоматизированным радиометрам, которые обеспечивают питание блоков преобразования, регистрацию (оцифровку) тока утечки, переключение режимов работы радиометра (режим блокировки, рабочий режим измерений, режим контроля по току для диагностики). К радиометру также может подключаться блок световой и звуковой индикации, обеспечивающий аварийное оповещение персонала при автономной работе радиометра. Контроллер радиометра также обеспечивает протокол связи с компьютерами верхнего уровня по сети RS-485.

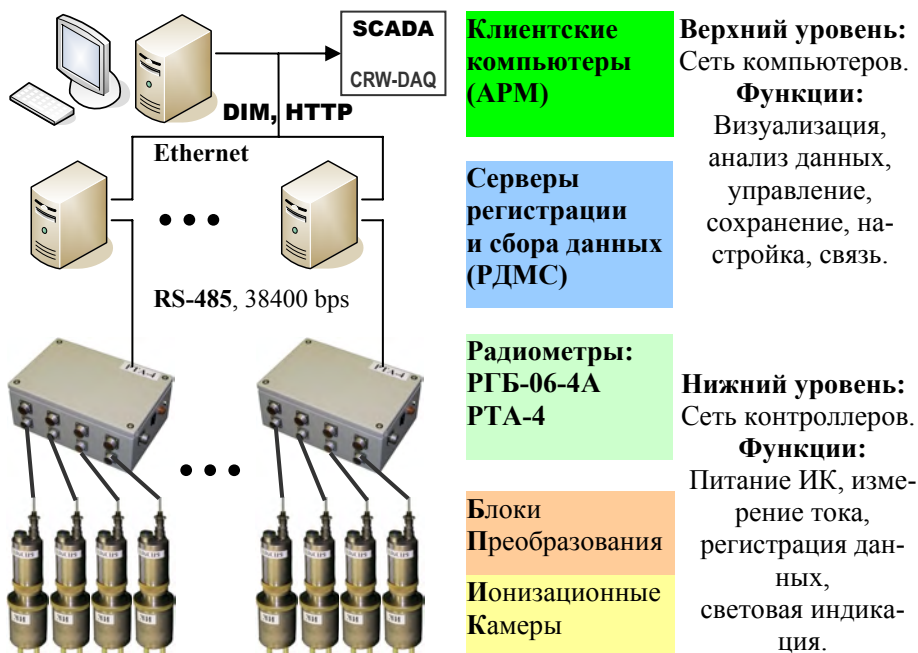


Рис. 1. Структурная схема радиометрической системы РДМС

На верхнем уровне находятся серверы сбора данных, принимающие данные от радиометров, преобразующие их в физические единицы и сохраняющие в архиве для последующего анализа. В функции сервера данных входит также публикация данных в сети Ethernet по протоколам связи DIM, HTTP для связи с клиентами и интеграции в систему управления экспериментом, обеспечение настройки каналов радиометров, генерация отчетов. На самом верхнем уровне находятся клиентские компьютеры, на которых работает интерфейс конечного пользователя (оператора), дающий доступ ко всем данным подключенных к РДМС радиометров. Разделение компьютеров на серверы и клиентские является условным, т.к. клиентская программа может запускаться на любом компьютере, в том числе на сервере сбора данных. В небольших системах, с целью экономии компьютеров, клиентские программы обычно запускаются на серверных машинах. В больших системах, требующих высокой отказоустойчивости, серверы работают автономно, без интерфейса пользователя, а вся визуализация и взаимодействие с оператором выполняется на отдельных клиентских машинах.

### **Аппаратный состав РДМС**

На аппаратном уровне в состав РДМС входят ионизационные камеры, блоки преобразования, блоки индикации, автоматизированные радиометры, двухкамерные посты контроля, управляющие компьютеры и рабочие места операторов. Ионизационные камеры могут быть прокачного (для газовых линий) или диффузионного (для рабочих помещений) типа. Объем используемой камеры устанавливается с помощью программного обеспечения во время настройки канала.

Блок преобразования выполняет несколько функций. Во-первых, он содержит высоковольтный блок для питания ИК. Во-вторых, он содержит схему преобразования тока ИК для дальнейшей оцифровки. При работе с радиометрами РГБ-06-4А используются блоки преобразования БПН-16П, преобразующие ток в частоту импульсов. При работе с радиометрами РТА-4 используется блок преобразования с электрометрическим усилителем (БПЭМУ), преобразующий ток в напряжение.

### **Радиометр РГБ-06-4А**

Радиометр РГБ-06-4А [4] (рис. 2) является автоматизированным прибором, предназначенным для измерения объемной активности трития в воздухе, в рабочих помещениях и в вентиляционных системах. Может работать как в автономном режиме, так и в составе распределенных АСУ с управлением от ПК через интерфейс связи RS-485 на скорости 38400 бод. Обеспечивает непрерывный мониторинг ОА трития в 4 точках контроля с частотой опроса до 2 Гц/канал.

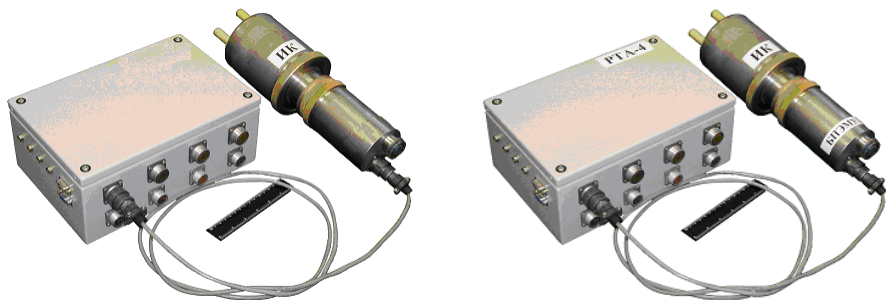


Рис. 2. Радиометр объемной активности трития автоматизированный типа РГБ-06-4А (слева) и РТА-4 (справа) с блоком преобразования и ионизационной камерой

Радиометр имеет возможность подключения блока внешней аварийной сигнализации типа БСР-19П. Сигнализация отображает состояние радиационной обстановки в виде оптических сигналов трех цветов, соответствующих трем различным зонам: зеленый – норма, желтый – незначительное превышение и красный – опасное превышение. Красная зона сопровождается звуковым сигналом.

Настройка прибора осуществляется с помощью ПК и позволяет делать установку уровня начального фона, контрольных уровней объемной активности для срабатывания сигнализации, выполнять проверку работоспособности радиометрического канала. Питание прибора осуществляется от сети 220В.

Преобразователь БПН-16П преобразует ток ИК в частоту импульсов. С этим связан один существенный недостаток прибора – зависимость частоты опроса от уровня ОА. По этой причине при высоком уровне активности опрос идет с высокой частотой, но при низком уровне ОА время измерения увеличивается до нескольких минут. Это особенно важно при кратковременных импульсах ОА, после которых идет длительное восстановление с выдачей ложного сигнала тревоги. Эта проблема решается на уровне программного обеспечения, которое сбрасывает сигнал тревоги, если импульсы длительное время не поступают (и следовательно уровень ОА низкий).

Другим недостатком преобразователя БПН-16П являются достаточно частые пробой входного полевого транзистора, возникающие, например, при резком изменении потока воздуха в газопроводах и связанных с этим электростатических разрядов.

### Радиометр РТА-4

Радиометр РТА-4 [5] создавался с целью устранения отмеченных недостатков РГБ-06-4А. РТА-4 также является автоматизированным прибором, предназначенным для измерения ОА трития в воздухе рабочих помещений и в вентиляционных системах. Как и РГБ-06-4А, он разработан на базе промышленного микроконтроллера I-7188 и модулей аналогового и дискретного ввода/вывода серии I-7000 фирмы ICP-DAS. Он работает как в автономном режиме, так и в составе распределенных АСУ с управлением от ПК через ин-

терфейс связи RS-485 на скорости 38400 бод. Обеспечивает непрерывный мониторинг объемной активности трития в 4 точках контроля с частотой опроса до 2 Гц/канал. Использует преобразования БПЭМУ, выполненными на основе электрометрических усилителей (ЭМУ). При этом прибор обеспечивает большой динамический диапазон измерений без замены ионизационной камеры.

Радиометр также имеет возможность подключения блока внешней аварийной сигнализации типа БСР-19П для звуковой и световой аварийной сигнализации. Настройка прибора осуществляется с помощью ПК и позволяет делать калибровку ЭМУ, установку уровня начального фона, контрольных уровней объемной активности для срабатывания сигнализации, выполнять проверку работоспособности радиометрического канала. Питание прибора осуществляется от сети 220В.

Важным достоинством РТА-4 является независимость частоты измерений от уровня ОА, связанная с использованием электрометрического усилителя. Кроме того, БПЭМУ оказался гораздо более устойчивым к электрическим пробоям в ИК. Это делает РТА-4 более надежным в эксплуатации прибором. Надо, однако, отметить, что РТА-4 имеет более сложную процедуру настройки и калибровки, т.к. БПЭМУ работает с тремя диапазонами электрометрического усилителя, переключение которых делается автоматически программой контроллера. Калибровка БПЭМУ связана с необходимостью точного определения смещения и коэффициента усиления на каждом диапазоне ЭМУ, чтобы обеспечить непрерывную «сшивку» диапазонов ЭМУ.

### Пост контроля ОА

В систему РДМС могут входить двухкамерные посты контроля, предназначенные для измерения ОА ионизационными камерами в комплекте с радиометрами РТА-4 или РГБ-06-4А в автоматизированном режиме с возможностью дезактивации камер, путем их продувки чистым воздухом. Пост контроля состоит из двух ионизационных камер одинакового объема, двух преобразователей, радиометра и блока управления клапанами (БУК).

БУК обеспечивает: управление электромагнитными или пневматическими клапанами с электрическим приводом постоянного тока и контроль тока, потребляемого электроприводом клапанов; контроль состояния датчиков положения клапанов типа "сухой контакт", управление внешними устройствами и устройствами сигнализации через выходы типа "открытый коллектор". БУК обеспечивает смену режима работы поста контроля. Переключая клапаны можно попеременно пропускать через камеры исследуемый воздух и чистый воздух.

БУК разработан на базе промышленного микроконтроллера I-7188ХА и модулей аналогового и дискретного ввода/вывода серии I-7000 фирмы ICP-DAS, объединенных по двухпроводной линии связи на основе интерфейса RS-485.

Блок управления клапанами применяется в системах, требующих не только регистрацию ОА, но и управления исполнительными механизмами (например, клапанами). Он может использоваться для реализации систем аварийной блокировки по уровню ОА.

## Программное обеспечение системы

Программное обеспечение (ПО) является важнейшим компонентом радиометрической системы и включает в себя два уровня – нижний и верхний. ПО нижнего уровня выполняется на автономных контроллерах (серии ICP DAS I-7188XA), расположенных в блоках управления радиометров. Оно написано на языке С и обеспечивает регистрацию данных, работу блока световой сигнализации, а также передачу измеряемых данных в программу верхнего уровня через интерфейс RS-485 по специально разработанному протоколу связи и прием от него управляющих команд.

ПО нижнего уровня, после начальной настройки параметров, может обеспечить длительную работу радиометров РГБ-06-4А и РТА-4 в автономном режиме, что обеспечивает отказоустойчивость системы при разрыве каналов связи или сбое управляющего компьютера. Однако настройку радиометров, удаленный доступ и наблюдение, сохранение и анализ зарегистрированных данных, а также интеграцию в состав АСУ возможно выполнить только с помощью ПО верхнего уровня.

ПО верхнего уровня работает под управлением открытого программного пакета CRW-DAQ [6]. Он представляет собой инструментальную среду разработки и исполнения для создания систем регистрации данных и управления физическими установками в научных исследованиях [7], [8]. В этом пакете аппаратный состав и параметры измерительной системы описываются с помощью конфигурационных файлов на языке DAQ Config, напоминающем расширенные INI файлы Windows. Прикладной код драйверов и управляющих программ РДМС написан на встроенном в пакет языке программирования DAQ Pascal, который позволяет при необходимости легко модифицировать программу управления РДМС под конкретную задачу и интегрировать РДМС в состав АСУ. Поскольку прикладные программы исполняются в многопоточном режиме, то интеграция в АСУ, как правило, не требует изменения кода РДМС и сводится к написанию небольшой по объему прикладной программы, работающей параллельно с другими и выполняющей согласующую роль между РДМС и АСУ.

Система позволяет подключать к каждому серверу большое число каналов измерения ОА. Возможно использование до 32 COM-портов RS-232/485, на каждый порт можно подключить до 256 четырехканальных радиометров. Опрос каждого порта ведется на скорости 38400 бит/с. Кроме того, серверы сбора данных объединены в единую сеть по протоколу DIM и работают совместно, что улучшает масштабируемость системы.

РДМС имеет встроенную систему безопасности и авторизации на основе паролей. Персонал, работающий с РДМС, можно условно разделить на три группы: эксперты, операторы и наблюдатели. Эксперты, устанавливающие и обслуживающие ПО, имеют полные права на все операции и работают в сети без ограничений. Операторы не имеют прав для установки или изменения ПО, но могут управлять запуском и остановкой РДМС, изменять режимы работы радиометров и редактировать параметры радиометрических каналов. Наконец, наблюдатели ограничены в правах и могут лишь наблюдать состояние радиометрических точек контроля или менять некритичные для ее работы параметры.

Управляющие программы РДМС являются многопоточными и включают также несколько параллельных процессов (рис. 3). Основной процесс CRW32.EXE пакета CRW-DAQ включает много (20–30) потоков. На серверах сбора данных работают, например, драйверные потоки (RDMS Driver), которые отвечают за связь с радиометрами по сети RS-485. Поток RDMS Control обеспечивает общую логику работы системы – запуск, остановку, сохранение данных и т. д. На клиентских машинах также работают клиентские потоки RDMS Client, обеспечивающие прием данных от сервера, и потоки RDMS GUI для обеспечения интерфейса пользователя (рис. 4).

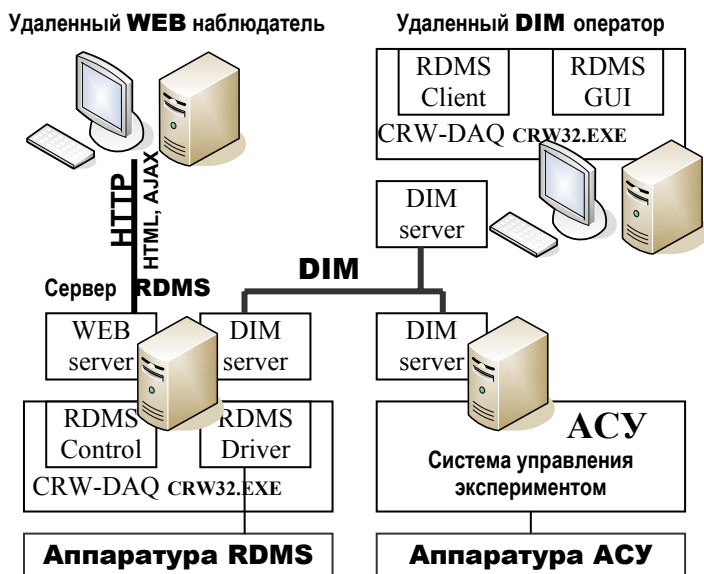


Рис. 3. Структурная схема программного обеспечения РДМС верхнего уровня

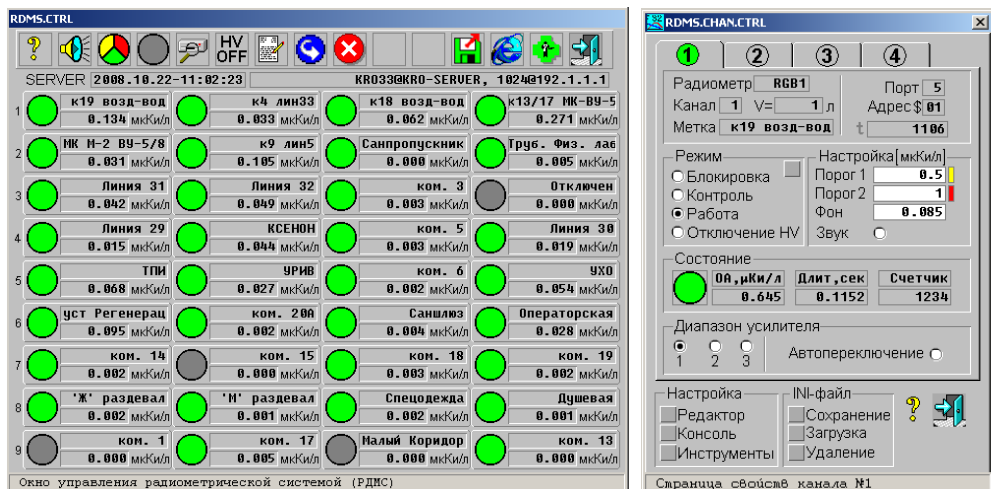


Рис. 4. Внешний вид интерфейса пользователя РДМС

Процессы DIM server, работающие на каждом из компьютеров системы, служат для связи сервера РДМС с АСУ эксперимента и удаленными операторами по протоколу DIM (см. [dim.web.cern.ch](http://dim.web.cern.ch)). Этот протокол разработан в CERN для создания распределенных многомашинных систем сбора данных и управления и используется в крупных экспериментах на Большом Адронном Коллайдере (БАК) [9].

Протокол DIM имеет высокую пропускную способность, так как является бинарным и не интерпретирует данные, подобно HTTP. Он также имеет минимальную задержку при передаче данных, т.к. реализован в парадигме «подписка-обновление» (рис. 5,б). Это значит, что клиенты один раз, при подключении, «подписываются» у сервера на интересующие их данные, а затем получают от сервера обновления в асинхронном режиме, по мере поступления новых данных. Поэтому именно на протоколе DIM реализована связь серверов сбора данных с удаленными операторами и с АСУ.

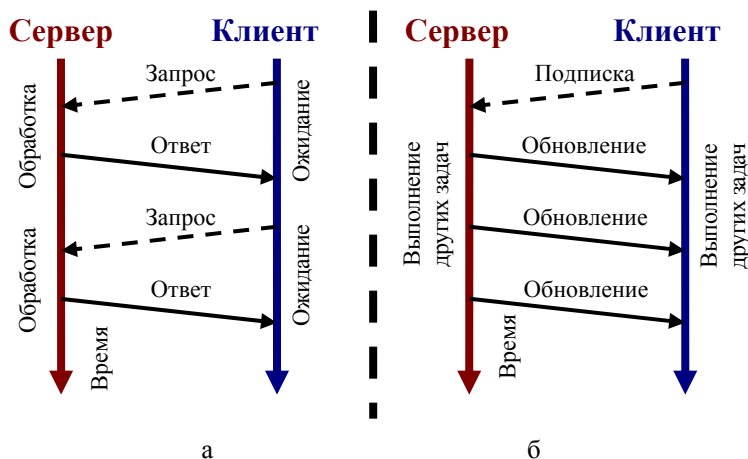


Рис. 5. Сравнение двух парадигм взаимодействия клиента и сервера:  
а – запрос-ответ (HTTP), б – подписка-обновление (DIM)

Для удаленного наблюдения данных РДМС на клиентских компьютерах каждый сервер сбора данных, а также центральный сервер содержат процесс Web server – сервер. Он позволяет передавать клиентам данные по протоколу HTTP и отображать состояние точек радиометрического контроля в табличной и графической форме, с использованием языков HTML, Java Script и технологии AJAX для передачи измеряемых данных в псевдо-реальном времени. Для облегчения прикладного программирования на Java Script используются библиотеки JQuery (<http://jquery.com/>) для реализации AJAX и Flot (<http://code.google.com/p/flot/>) для отображения графиков.

Протокол HTTP работает в режиме «запрос-ответ» (рис. 5,а), когда обновление данных происходит по запросу клиентов, а не по мере поступления данных от аппаратуры. При этом минимизируется сетевой трафик, но не время задержки данных. По этой причине протокол HTTP не может использоваться в системах управления. Однако для удаленного наблюдения он вполне пригоден.

Важным достоинством использования Web – сервера является то, что ему не нужна установка и настройка клиентского программного обеспечения на удаленных клиентских машинах. Web – обозреватель (Internet Explorer, Firefox и т. д.) имеется фактически на любом ПК. Поэтому наблюдать за состоянием каналов РДМС можно практически с любого компьютера в сети, разрешенного настройками системы безопасности.

Кроме наблюдения данных в псевдореальном времени, Web – сервер также служит для формирования статистических отчетов о радиационной обстановке в табличной и графической форме за выбранный срок, от суток до нескольких лет, с заданной степенью подробности, от минут до недель или месяцев. Это облегчает анализ данных, а также ведение рабочих журналов.

Заложенные в пакет CRW-DAQ и в систему РДМС принципы (параллелизм, модульность, четкое разделение функций, отказоустойчивость при сбоях, программная самодиагностика) обеспечивают высокую надежность и гибкость системы, ее хорошую масштабируемость, удобный интерфейс пользователя.

### Опыт эксплуатации РДМС

Система РДМС развивалась постепенно [10], начиная с 2000 года, и применялась в нескольких крупных экспериментах, проводимых во ВНИИЭФ и ОИЯИ.

Ранние версии РДМС использовались для контроля объемной активности трития в рабочих помещениях при проведении экспериментов по мюонному катализу ядерных реакций синтеза изотопов водорода в составе АСУ на установке ТРИТОН в ЛЯП ОИЯИ [11], где работало 4 точки контроля ОА.

Радиометрическая система использовалась для обеспечения безопасности в экспериментах по изучению структуры нейтронно-избыточных ядер водорода и гелия с использованием реакций радиоактивных пучков на тритиевой мишени на установке АКУЛИНА в ЛЯР ОИЯИ. В этой системе было задействовано 6 точек контроля ОА, как в рабочих помещениях, так и в газопроводах комплекса газовой подготовки жидкой тритиевой мишени [12]. РДМС была интегрирована в АСУ и использовалась в системе аварийной блокировки, которая автоматически закрывает выход трития из источников и его сброс на ловушки при обнаружении повышенного уровня объемной активности трития в точках контроля. Таким образом, РДМС используется не только для аварийного оповещения персонала, но и для автоматического предотвращения аварийно опасных ситуаций.

На установке ПРОМЕТЕЙ в РФЯЦ-ВНИИЭФ [13], созданной для изучения явлений мембранной сверхпроницаемости, проникновения, распространения и накопления изотопов водорода в металлах и конструкционных материалах, РДМС с 8 точками контроля ОА по тритию используется непрерывно с 2002 года. Она также интегрирована в АСУ и участвует в системе блокировок для предотвращения аварий.

В РФЯЦ-ВНИИЭФ используется РДМС, в состав которой входит 14 четырехканальных радиометров, около 50 точек контроля ОА трития и 3 двухкамерных поста контроля. Генератор отчетов на основе Web-сервера позволя-

ет организовать автоматическое ведение журнала, в котором отображается статистика работы системы за выбранный промежуток времени. РДМС показала хорошую способность к масштабированию, позволяя одними и теми же средствами решать задачи автоматизации контроля ОА, как в небольших, так и в крупных системах.

На всех перечисленных установках практика эксплуатации РДМС показала высокую надежность аппаратуры и программного обеспечения, способность адаптации к различным условиям эксплуатации и простую интеграцию в АСУ экспериментов.

## Выводы

Для контроля объемной активности газозвоздушных смесей в рабочих помещениях и газопроводах была разработана радиометрическая система РДМС, включающая аппаратуру и программное обеспечение для создания автоматизированных систем дозиметрического контроля на исследовательских установках, работающих с тритием.

Разработанная радиометрическая система обеспечивает большой динамический диапазон измерения объемной активности, гарантирует высокую надежность и гибкость, хорошую масштабируемость при увеличении числа каналов, имеет удобный интерфейс пользователя. Она обеспечивает возможность быстрой интеграции в автоматизированную систему управления эксперимента. Кроме наблюдения (в том числе удаленного) объемной активности и аварийной сигнализации, РДМС может использоваться в системах блокировки в составе АСУ для предотвращения аварийно опасных условий работы установок. Система сохранения данных и генерации отчетов позволяет автоматизировать с помощью РДМС ведение журналов и анализ статистики по радиационной обстановке на контролируемых объектах и сократить документооборот.

Система была апробирована на целом ряде исследовательских установок в РФЯЦ-ВНИИЭФ и ОИЯИ и показала хорошие результаты. Накопленные наработки (аппаратура, программное обеспечение, методический опыт) могут быть использованы для создания новых автоматизированных систем дозиметрического контроля.

## Список литературы

1. Bom V. R., Demin A. M., Kuryakin A. V. et al. Experimental investigation of muon-catalyzed dt fusion in wide ranges of D/T mixture conditions // ЖЭТФ. 2005. Т. 127. Вып. 4. С. 752–779.
2. Оганесян Ю. Ц., Тер-Акопян Г. М. и др. Изучение структуры ультра-нейтронно-избыточных ядер водорода и гелия с использованием реакций радиоактивных пучков на тритиевой мишени // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2002. Т. 66, № 5. С. 619–624.
3. Musyaev R. K., Lebedev B. S., Grishechkin S. K. et al. Tritium superpermeability: experimental investigation and simulation of tritium recirculation in

«Prometheus» setup // Fusion Sci. Technol. 2005. Vol. 48. P. 35–38.

4. РГБ-06-4А: Сертификат RU.C.38.046.A № 18085, зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 27240-04.

5. РТА-4: Сертификат RUC.C.38.046.A № 18083, зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 27238-04.

6. 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., сайт [www.crw-daq.ru](http://www.crw-daq.ru).

7. Курякин А. В., Виноградов Ю. И. Программное обеспечение автоматизированных измерительных систем в области тритиевых технологий // ВАНТ. Сер. «Термоядерный синтез». 2008. Вып. 2. С. 80–90.

8. Vinogradov Yu. I., Kuryakin A. V., Yukhimchuk A. A. Measurement and control systems of tritium facilities for scientific research // Fusion Science and Technology. 2005, Vol. 48. N 1. P. 696–699.

9. Gaspar C., Donzelmann M. DIM – A Distributed Information Management System for the Delphi experiment at CERN // Proc. of the 8th Conference on Real-Time Computer applications in Nuclear, Particle and Plasma Physics, Vancouver, Canada, June 1993.

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

11. Виноградов Ю. И., Арюткин В. С., Курякин А. В. и др. Автоматизированная система контроля и управления комплексом подготовки газовой смеси для экспериментального исследования мюонного катализа ядерных реакций синтеза // Приборы и техника эксперимента. 2004, № 3. С. 29–41.

12. Yukhimchuk A. A., Perevozchikov V. V., Kuryakin A. V. et al. Tritium target for research in exotic neutron-excess nuclei // NIM A. 2003. Vol. 513, N 3. P. 439–447.

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

## РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

*В. В. Тихонов, В. В. Балугев, А. А. Юхимчук*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.

В настоящее время одним из перспективных методов газоанализа является метод, основанный на спектроскопии комбинационного рассеяния света. Этот метод обладает рядом преимуществ: возможность работы в режиме реального времени, регистрация всех изотопных молекул водорода, проведение анализа без отбора проб.

Целью данной работы было получение спектров комбинационного рассеяния водорода при высоких давлениях. В рамках данной работы была разработана аппаратура и создана измерительная ячейка, с помощью которой были получены спектры комбинационного рассеяния водорода при давлениях до 800 бар.

### Введение

Метод газоанализа, основанный на спектрометрии комбинационного рассеяния света (КРС) имеет ряд преимуществ перед такими методами как хроматография, ИК-спектрометрия и масс-спектрометрия. Во-первых, хроматография и масс-спектрометрия требуют отбора проб газовой смеси, что приводит к потери части газа, а в случае работ с токсичными газами – к появлению ядовитых отходов. Во-вторых, они не могут работать в режиме реального времени. Кроме этого, эти методы вносят аппаратурное влияние на равновесный молекулярный состав изотопных молекул, что не позволяет решать задачу определения молекулярного состава изотопных молекул в исследуемых процессах. ИК-спектрометрия, как и КРС-спектрометрия, лишена этих недостатков, но методом инфракрасного поглощения не определяются гомоядерные молекулы изотопов водорода в газовой фазе [1].

Одним из перспективных направлений развития оптических методов газоанализа, и КРС-спектрометрии в частности, является получение оптических спектров газов при высоких давлениях, сотни и тысячи атмосфер.

В данной работе описывается оптическая измерительная ячейка и оптический зонд, с помощью которых были получены спектры КРС водорода при давлениях до 800 бар.

### 1. Экспериментальная часть

#### 1.1. Выбор способа герметизации оптических вводов/выводов кюветы

Основная сложность в спектроскопии газов при высоких давлениях заключается в создании оптических вводов для входного и выходного излучения в кювете, способных выдерживать большие давления. Таким образом, в первую

очередь необходимо было определить, как должны быть выполнены оптические вводы и какие максимальные давления они способны выдерживать.

Одним из способов решения задачи создания оптических вводов для высокого давления является использование высокопрочных стекол в конструкции кюветы. В литературе упоминается конструкция подобной кюветы, в которой использованы сапфировые стекла толщиной 8 мм и диаметром 16 мм, однако даже эта кювета выдерживает максимальное давление 600 бар [2]. В другой работе [3] описывается так же конструкция кюветы с тремя сапфировыми стеклами толщиной 4 мм и диаметром 5,8 мм, по словам авторов, такая кювета выдерживает гидростатическое давление до 7000 бар, максимально возможное давление газа при этом не указывается.

Основным недостатком таких кювет является высокая стоимость и сложность изготовления.

Другим подходом к решению задачи создания оптических кювет может служить использование оптических волокон. Например, такая кювета была использована в работе [4] для КРС-спектроскопии водорода. Но рабочий диапазон давлений этой кюветы составлял 1–5 бар.

Для создания спектроскопической кюветы высокого давления нами было принято решение использовать оптическое волокно для ввода и вывода излучения в объеме газа. В качестве способа герметизации была выбрана вклейка волокна в штуцеры из нержавеющей стали с помощью анаэробного клея. Результат проведенных испытаний показал применимость такого способа герметизации соединения оптического волокна и нержавеющей стали для создания спектроскопической кюветы высокого давления.

По результатам испытаний четыре из шести образцов со вклеенным оптическим волокном выдержали давление 4000 бар, один из образцов разгерметизировался при давлении 850 бар, и еще один – при давлении 2300 бар. Следует отметить, что технология вклейки еще требует отработки из-за большого разброса максимальных давлений для образцов, подвергшихся испытаниям.

## **1.2. Спектроскопическая кювета высокого давления (СКВД)**

Для получения спектров КРС при высоких давлениях была разработана конструкция СКВД, трехмерное изображение которой приведено ниже.

Кювета может врезаться в трубопровод, по которому проходит газ, либо использоваться для статических измерений. Внутренний диаметр проходного канала составляет ~2 мм.

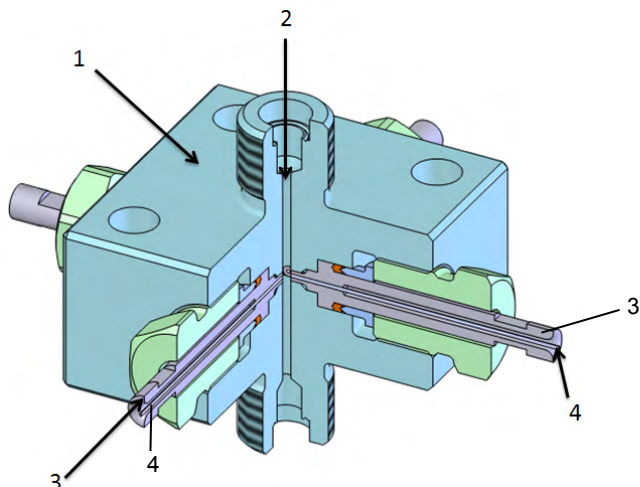


Рис. 1. Трехмерное изображение СКВД: 1 – корпус кюветы, 2 – проточный канал, по которому проходит газ, 3 – штуцер с вклеенным в него металлизированным оптическим волокном, 4 – металлизированное (покрытое алюминием) оптическое волокно

Принципиальная схема экспериментальной установки с кюветой высокого давления изображена на рис. 2. В качестве источника излучения использовался непрерывный лазер (532 нм, 200 мВт) (1), излучение которого подавалось по оптоволокну (2) в СКВД (4). Спектр КРС, возникающий в СКВД, передавался по оптоволокну (3) в блок (5) ввода излучения монохроматора (6). Разложенное в спектр излучение проецировалось на фотоприемник (7), оцифровывалось и цифровой сигнал передавался на компьютер (8).

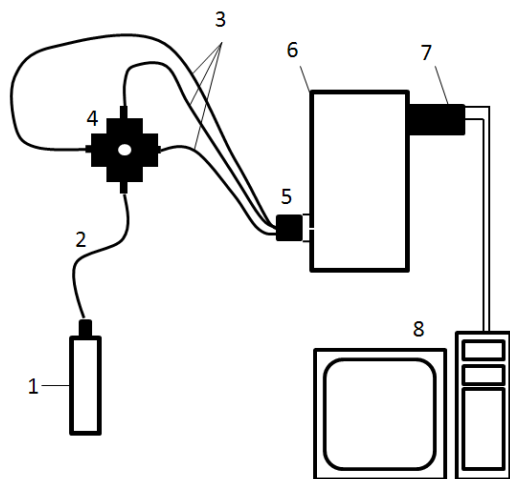


Рис. 2. Схема экспериментальной установки с кюветой высокого давления: 1 – лазер, 2 – оптоволокну для ввода излучения лазера, 3 – оптоволокну для вывода излучения КРС, 4 – СКВД, 5 – блок ввода излучения в монохроматор, 6 – монохроматор, 7 – фотоприемник, 8 – ПК

### 1.3. Оптический зонд для исследования газов при высоких давлениях

Оптический зонд (ОЗ) представляет собой одиночный штуцер, с вклеенным в него набором оптических волокон, применяемый для спектроскопии как газов и жидкостей, так и твердых тел.

Наиболее распространенной схемой компоновки оптических волокон в ОЗ является схема «six-around-one», на рис. 3 представлен ОЗ фирмы «Avantes» с такой компоновкой волокон.



Рис. 3. Схема «six-around-one» расположения волокон оптического зонда «Avantes»

При такой схеме расположения через центральное оптическое волокно подается возбуждающее излучение лазера, а шесть окружающих его оптических волокон предназначены для сбора излучения КРС.

Оптические зонды для спектроскопических исследований применяются довольно давно. Наиболее полный обзор работ по этой тематике дается в [5].

Нами было предложено создать ОЗ для спектроскопии газов при высоких давлениях, используя вышеописанный способ герметизации оптических волокон. Для отработки изготовления ОЗ были выбраны упрощенные компоновочные схемы расположения оптических волокон, в одном случае два волокна (схема 1x1), в другом случае четыре волокна (схема 3x1).

Созданный оптический зонд 3x1 представлен на рисунках ниже.

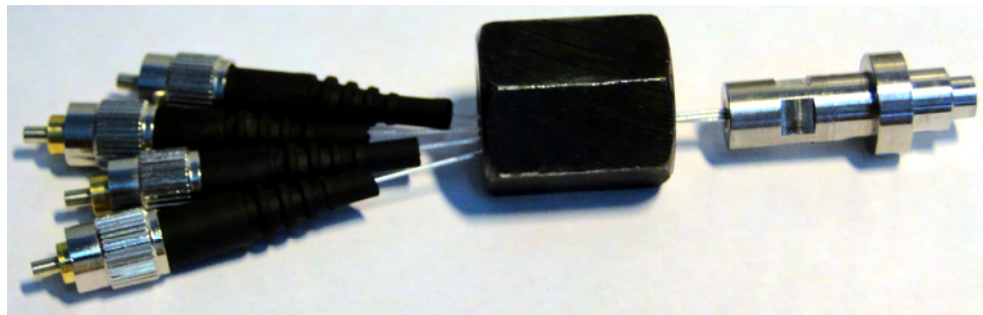


Рис. 4. Общий вид ОЗ, схема 3x1

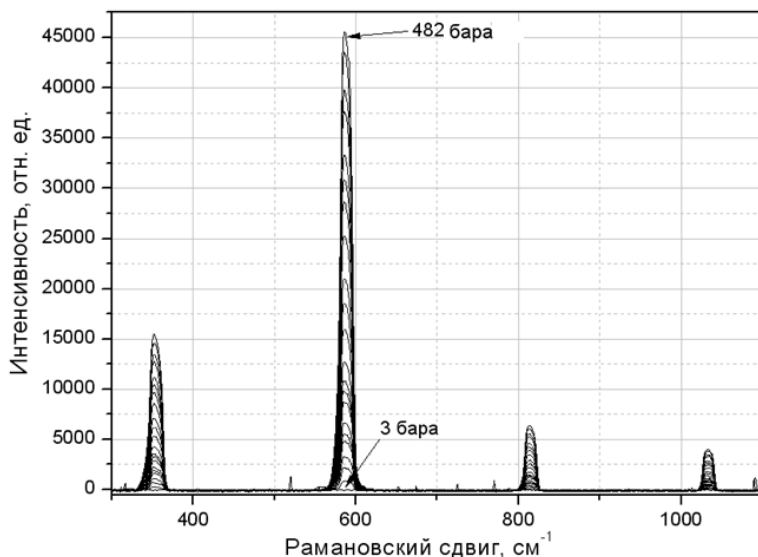


Рис. 5. ОЗ 3х1, вид спереди

Оптические зонды монтировались в емкость с соответствующей стыковкой. После чего в нее подавался водород при высоком давлении. С помощью оптических разъемов одно волокно присоединялось к источнику возбуждающего излучения (лазеру), остальные волокна стыковались к спектрометру для анализа излучения КРС.

## 2. Результаты

С помощью СКВД были получены спектры КРС водорода при давлениях до 500 бар. При времени экспозиции 30 сек минимальное давление газа, при котором достаточно четко определяется спектр КРС, составило 3 бара. Рост интенсивности спектра КРС при увеличении давления от 3 до 482 бар показан на рис. 6.

Рис. 6. Рост интенсивности спектра КРС  $H_2$  при давлении от 3 до 482 бар

Зависимость площади всех пиков, а также суммарной интенсивности, от концентрации показана на рис. 7.

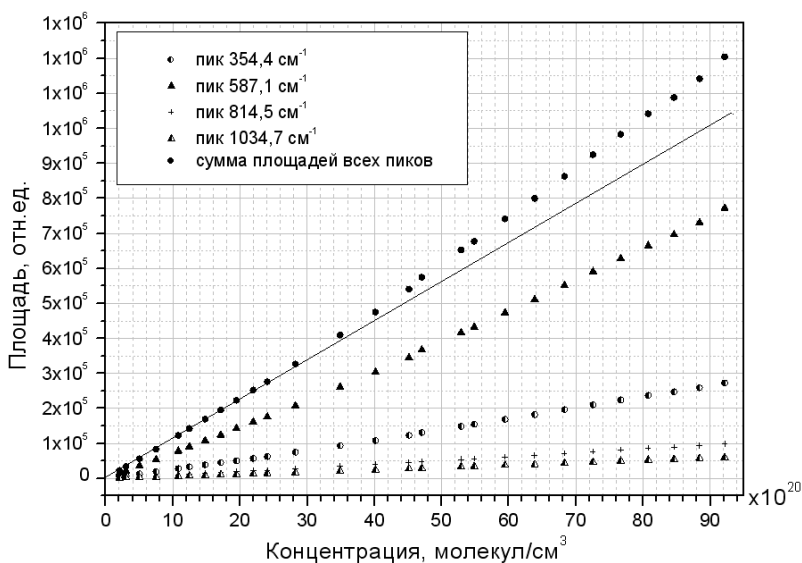


Рис. 7. Зависимость площади пиков протия от концентрации молекул газа

Согласно теории комбинационного рассеяния [6,7] интенсивность излучения КРС прямо пропорциональна концентрации молекул. В нашем случае видно, что отклонение зависимости от линейности начинается при значении концентрации  $\sim 28 \cdot 10^{20}$  мол/см<sup>3</sup>, соответствующей давлению  $\sim 120$  бар. Этот результат является достаточно интересным, и его объяснение остается темой для дальнейших исследований.

При достижении давления  $\sim 500$  бар произошла разгерметизация двух штуцеров СКВД, вследствие этого в эксперименте не были достигнуты большие давления.

С помощью оптических зондов, описанных в п. 2.3, так же были получены спектры КРС водорода, при этом максимальное давление составило 800 бар.

## Выводы

На данном этапе работ разработана и изготовлена спектроскопическая кювета высокого давления. С помощью этой кюветы получены спектры КРС водорода при давлениях до 480 бар. Также разработаны и изготовлены оптические зонды с различной конфигурацией оптических волокон. С помощью оптического зонда удалось получить спектр КРС водорода при давлении 800 бар.

Обнаружено, что при достижении концентрации протия  $\sim 25\text{--}28 \cdot 10^{20}$  молекул/см<sup>3</sup> (соответствует давлению 105–120 бар при комнатной температуре) наблюдается отклонение от линейности зависимости интенсивности спектра КРС от концентрации. Исследование и математическое описание этого явления является темой дальнейших исследований.

### Список литературы

1. Kenji Okuno, Tatsuhiko Uda et al. // J. Nucl. Sci. Technol. 1991. Vol. 28, N 6. P. 509–516.
2. Chengman B., Shumming Ye., Kaikai L., Chunyue J. High-pressure optical cell system for online luminescence spectrum research // High Pressure Research. 2010. Vol. 30, N 1. P. 190–197.
3. Arabas J., Butz P., Merkel C. et al. Miniature optical cell for spectrophotometry under high pressure // Ibid. 2000. Vol. 19. P. 379–383.
4. Lascola R., Zeigler K., McWhorter S. et al. Isotopic hydrogen analysis via conventional and surface-enhanced fiber optic Raman spectroscopy: Report, Savannah River National Laboratory, 2004.
5. Stoddart P. R., White D. J. Optical fibre SERS sensors. Anal Bioanal Chem. 2009. 394: 1761–1774.
6. Сайдов Г. В., Свердлова О. В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. Л: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980.
7. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал УРСС, 2001.

## **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ ГИДРИДА ТИТАНА ПОСЛЕ ИХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ**

*В. В. Мокрушин, И. А. Царева, И. К. Кремзуков, А. А. Федоров, И. А. Беляев*

С использованием комплекса электронной микроскопии и анализа Quanta 200 3D с рентгеновским микроанализатором EDAX проведено исследование структуры и элементного химического состава образцов порошка титана, полученных термическим разложением его гидридов. Проведен сравнительный анализ структуры поверхности частиц по электронно-микроскопическим изображениям фрагментов образцов, полученных при различных увеличениях. По данным рентгеновского спектрального микроанализа проведено сравнение степени окисленности материалов и их химической однородности по содержанию кислорода на случайно выбранных участках поверхности исследуемых образцов. Установлено, что условия вакуумирования и давление водорода в вакуумной печи при термическом разложении гидридов сказываются на количестве кислорода и остаточного водорода и, соответственно, на хрупкости образовавшихся порошков. Последующее измельчение приводит к различному гранулометрическому составу, при этом для более мелких порошков характерна более высокая степень окисленности.

Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского электронно-зондового микроанализа (РЭЗМ анализа), реализованных с помощью комплекса Quanta 200 3D, проведена работа по исследованию структуры и элементного химического состава двух образцов порошка титана, полученных термическим разложением его гидридов.

В работе были исследованы два образца порошкообразного материала, которые были получены термолизом исходного гидрида титана при разных режимах нагрева в вакуумной печи.

Образец № 1 был получен путем непрерывного термолиза, при этом температура печи регулировалась по величине давления. При достижении определенного давления нагрев отключался, после снижения давления ниже заданной величины – включался вновь.

Образец № 2 подвергался термолизу циклически в четыре этапа, после каждого из них печь выключалась и охлаждалась, а камера с материалом заполнялась аргоном. Возобновление циклов после включения печи проходило после стадии прогрева до заданной температуры. Нагрев проводился непрерывно без регулирования температуры печи по давлению. Общая длительность режимов термолиза была одинаковой.

После термоллиза порошки измельчали в шаровой мельнице и просеивали через сито в одинаковых условиях. При сравнении свойств полученных таким образом порошков оказалось, что имеются отличия в их гранулометрических свойствах и в остаточном газосодержании. Свойства полученных образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Удельная поверхность и содержание остаточного водорода  
исследуемых образцов

| Образец | $S_{уд}$<br>по БЭТ, $m^2/g$ | Остаточное содержание водорода,<br>$cm^3/g$ |
|---------|-----------------------------|---------------------------------------------|
| № 1     | 0,75                        | 2,9                                         |
| № 2     | 0,86                        | 4,1                                         |

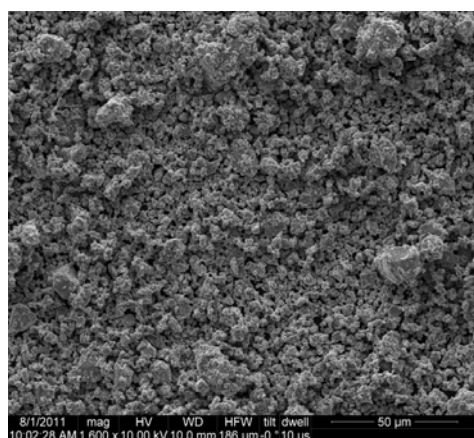
Образец № 2 по сравнению с № 1 имеет большую удельную поверхность, что свидетельствует о его более мелком фракционном составе, кроме того, в нем после термического разложения гидрида осталось приблизительно в ~1,4 раза больше водорода.

Задача электронно-микроскопического исследования заключалась в сравнительном анализе структуры частиц порошков и степени их окисленности при различном масштабе анализируемой поверхности образцов для установления возможных причин различия в их гранулометрических свойствах. С этой целью был проведен сравнительный анализ структуры поверхности частиц по электронно-микроскопическим изображениям, полученным при различных увеличениях; кроме того, с помощью РЭЗМ анализа проведено сравнение степени окисленности материалов и их химической однородности по содержанию кислорода. Методический подход в исследовании предоставленных образцов заключался в получении микроскопических изображений наиболее характерных фрагментов частиц порошков при различных увеличениях с последующим РЭЗМ анализом поверхности частиц по кислороду и основному веществу в зависимости от масштаба области сканирования первичным электронным пучком (зондом).

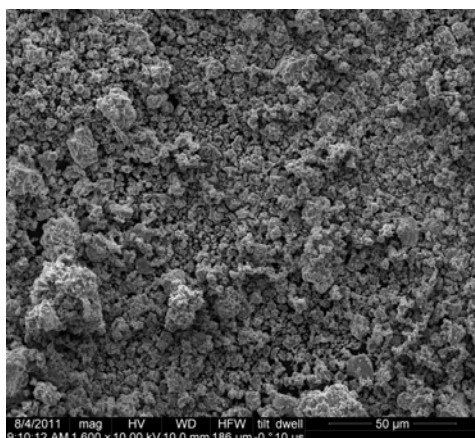
Сравнительный визуальный анализ структуры поверхности частиц по электронно-микроскопическим изображениям показал, что каких-либо заметных различий в структуре поверхности не наблюдается. На рис.1 представлены изображения образцов № 1 (левая колонка) и № 2 (правая колонка) при разных увеличениях таким образом, что слева и справа изображения образцов № 1 и № 2 представлены при одинаковом увеличении. По отдельным фрагментам скопления частиц можно отметить, что в пределах одной и той же структурной группы частиц (индивидуальные мелкие частицы, индивидуальные крупные частицы и агломераты на их основе) порошок образца № 2 более мелкий, чем порошок образца № 1.

На рис. 2 представлены изображения поверхности приблизительно одинаковых по форме и размеру крупных (15–20 мкм) индивидуальных частиц из образцов № 1 и № 2. Каких-либо видимых дефектов (трещин, пористости) на

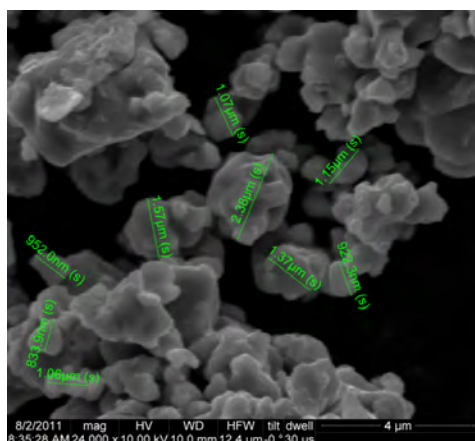
рассматриваемых поверхностях отдельных частиц не наблюдается. Имеется примерно одинаковый заметно выраженный рельеф поверхности, указывающий на то, что частицы обладают внутренней пористостью, позволяющей отнести их к губчатым структурам по классификации справочника [1]. На поверхности данных частиц наблюдаются скопления более мелких частиц с микронными и субмикронными размерами. Имеются основания полагать, мелкие частицы сцеплены с поверхностью довольно прочно за счет «диффузионной сварки» без расплавления, то есть образования полного физического контакта между частицами за счет диффузионного процесса [2].



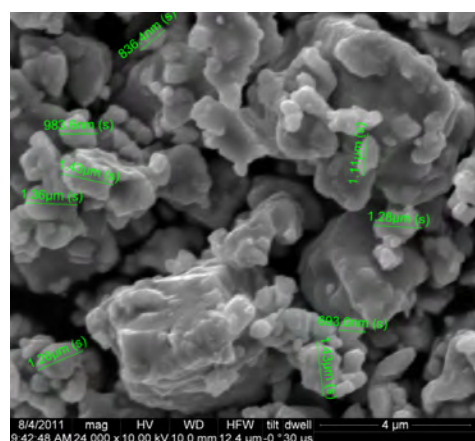
а



в



б



г

Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения с результатами измерений размеров различных фрагментов частиц порошков образца № 1 (а, б) и образца № 2 (в, г) при увеличениях 1600 и 24000×

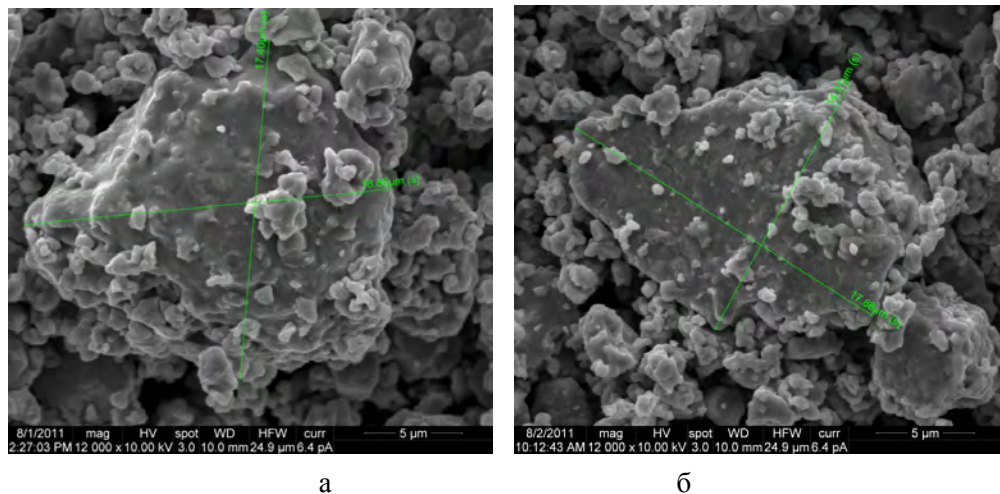


рис. 2. Электронно-микроскопические изображения крупных (более 10 мкм) индивидуальных частиц порошков титана образцов № 1 (а) и № 2 (б) при одинаковом увеличении 12000×

На рис. 3 представлены изображения крупных агломератов, которые визуально можно оценивать как агрегаты, состоящие или из мелких частиц, или из мелких частиц, сцепленных с крупной частицей. Наличие агломератов характерно для обоих образцов. Степень сцепленности частиц в таких агломератах может быть очень велика из-за развитости рельефа, а также вследствие диффузионной сварки [2].

Повышенная прочность таких агломератов неизбежно приводит к тому, что все виды гранулометрического анализа «относят» эти частицы к крупной фракции, даже при использовании предварительного диспергирования (поверхностно-активными веществами, ультразвуком и т. п.). Строго говоря, крупной фракции, состоящей из индивидуальных частиц, таких как изображены на рис. 2, в исследованных порошках крайне мало. При этом хорошо известно, что агрегированные структуры, в отличие от крупных индивидуальных частиц, обладают особыми свойствами. Образование и наличие таких структур в порошках во многом определяет их структурно-механические (насыпная плотность, плотность после утряски, коэффициент уплотняемости) и технологические (сыпучесть, прессуемость) свойства.

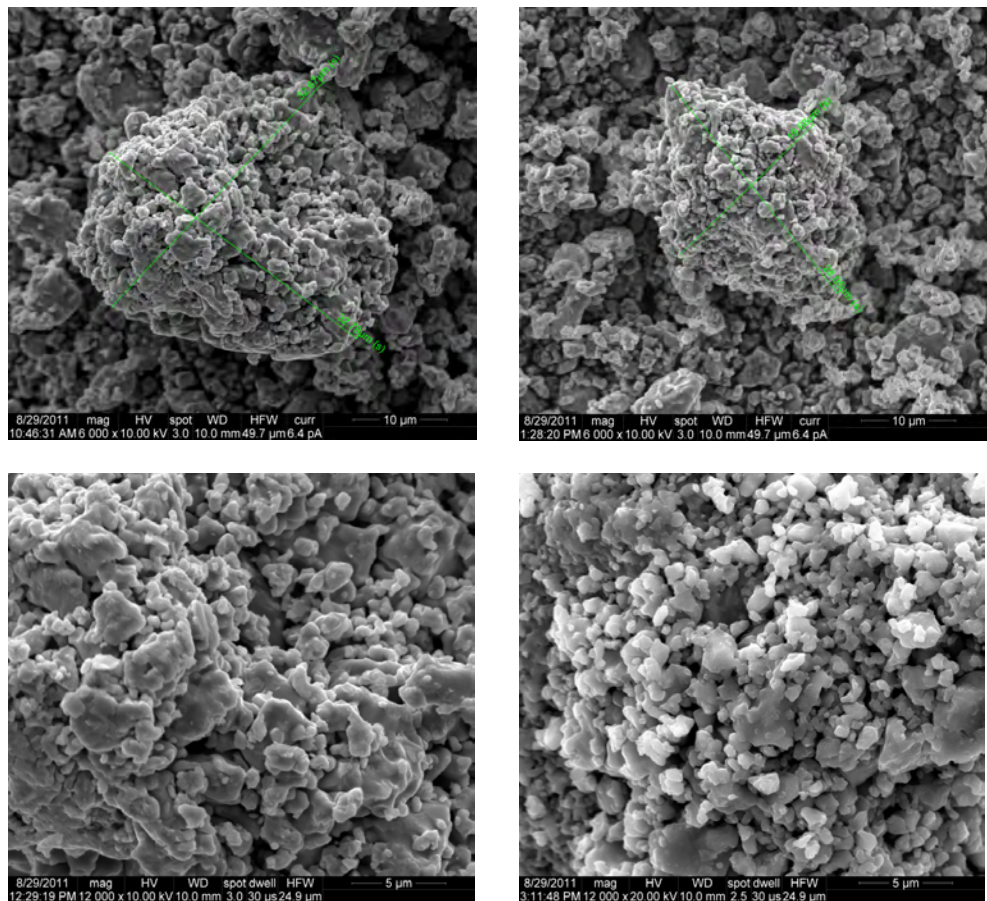


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения с результатами измерений размеров агломератов порошков титана образцов № 1 и № 2 при увеличениях 6000, 12000×

На рис. 4 представлены примеры спектров и результаты количественного РЭЗМ анализа фрагментов порошков образцов № 1 и 2 на площади  $187 \times 161$  мкм (при увеличении 1600×). Эти рисунки представлены в качестве иллюстрации результатов анализа, который был проведен при различных увеличениях по трем различным зонам, определяемым координатами предметного столика микроскопа.

Следует подчеркнуть, что из-за отсутствия специальной пробоподготовки, заключающейся в получении строго гладкой поверхности исследуемых образцов, необходимой для получения максимально достоверных данных анализа (см., например, [3]), результаты РЭЗМ, полученные в данной работе, не могут быть признаны строго количественными. Тем не менее, поскольку анализ всех образцов проводился в одних и тех же условиях, и результаты, параллельно получаемые для каждого образца, достаточно хорошо воспроизводятся (см. далее), полученные данные вполне могут быть использованы для сравнительной оценки степени окисленности исследуемых порошков.

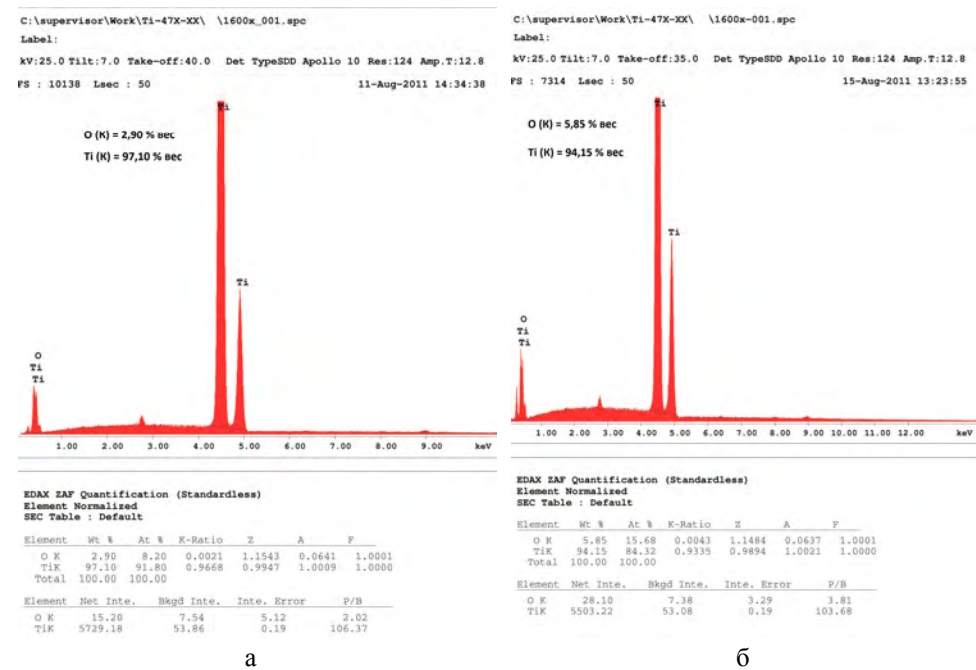


Рис. 4. Примеры рентгеновских энергодисперсионных спектров и результаты расчета содержания элементов на поверхности фрагмента порошка образцов № 1(а) и № 2 (б) с размером 187×161 мкм

Результаты анализа по содержанию кислорода<sup>1</sup> в зависимости от масштаба области сканирования приведены на рис. 5 и 6 для образцов № 1 и № 2 соответственно. Там же приведены кривые, полученные усреднением значений при соответствующих размерах области сканирования. По графикам можно выделить три масштабные зоны, на которых характер изменения содержания кислорода в зависимости от масштаба приблизительно одинаков.

I. Зона однородности с размером, превышающим ~500 мкм, в которой содержание кислорода, также как и многие другие свойства порошковых систем, практически не зависит от масштаба области сканирования.

II. Зона фрактального поведения [4] с размерами ~(10–500) мкм, в которой содержание кислорода зависит от размера области сканирования.

III. Зона индивидуальных характеристик случайных частиц или фрагментов порошковой системы, в сильной степени зависящая от выбранной координатной точки (размеры <(10–30) мкм).

По данным, представленным на рис. 5 и 6, можно оценить пороговые значения переходов между указанными масштабными областями, которые в теории неоднородных систем называются радиусом (длиной) корреляции [4]. В данном случае важно, что чем меньше значение длины корреляции, тем однороднее порошок по рассматриваемому свойству, в частности по содержанию кислорода, которое, в свою очередь, определяется гранулометрическим составом.

<sup>1</sup> Следует иметь в виду, что РЭЗМ дает информацию по элементному составу поверхности и приповерхностных слоев.

В табл. 2 приведены усредненные по трем координатным зонам значения длин корреляции для переходов между масштабными областями I – II ( $\xi_1$ ) и II – III ( $\xi_2$ ) зависимостей содержания кислорода от размера анализируемой поверхности (выраженного через горизонтальный размер области сканирования при микроанализе).

По данным рис. 5 и 6, а также табл. 2 можно сделать вывод, что порошок титана образца № 2 по содержанию кислорода является более однородным, в том смысле, что на меньших размерах исследуемых выборок проявляется зависимость от их масштаба и от индивидуальных свойств отдельных частиц и их размеров. Вероятнее всего, это связано с различием в гранулометрическом составе, проявляющемся в том, что в более мелком порошке образца № 2 содержится меньше разнородных по содержанию кислорода агломератов.

На рис. 7 приведены усредненные зависимости содержания кислорода от размеров области сканирования при проведении РЭДС анализа на одном графике, который наглядно иллюстрирует разную степень окисленности порошков. Хорошо видно, что более мелкий порошок (образец № 2) является и более окисленным.

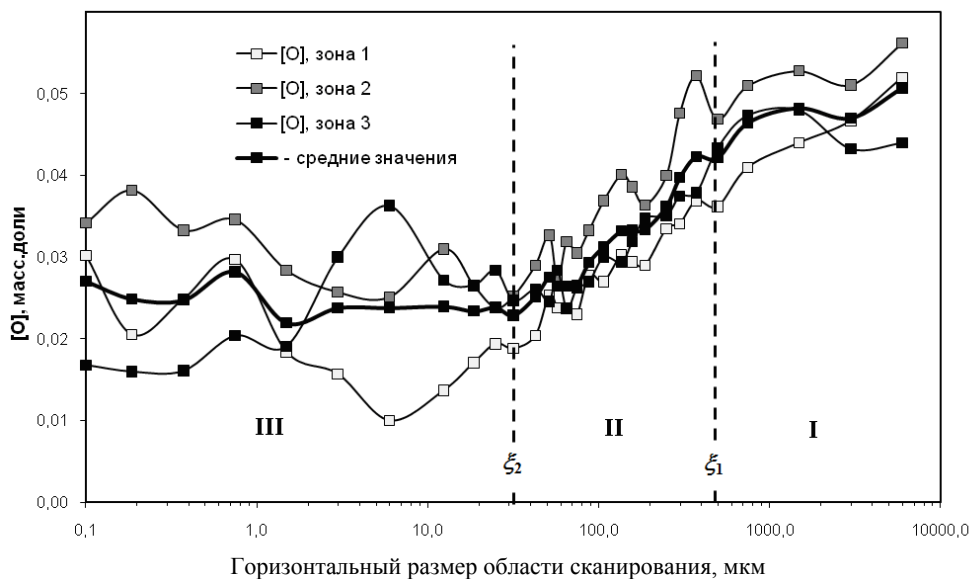


Рис. 5. Зависимость содержания кислорода на поверхности частиц порошка титана образца № 1 от размера области сканирования при проведении РЭДС анализа

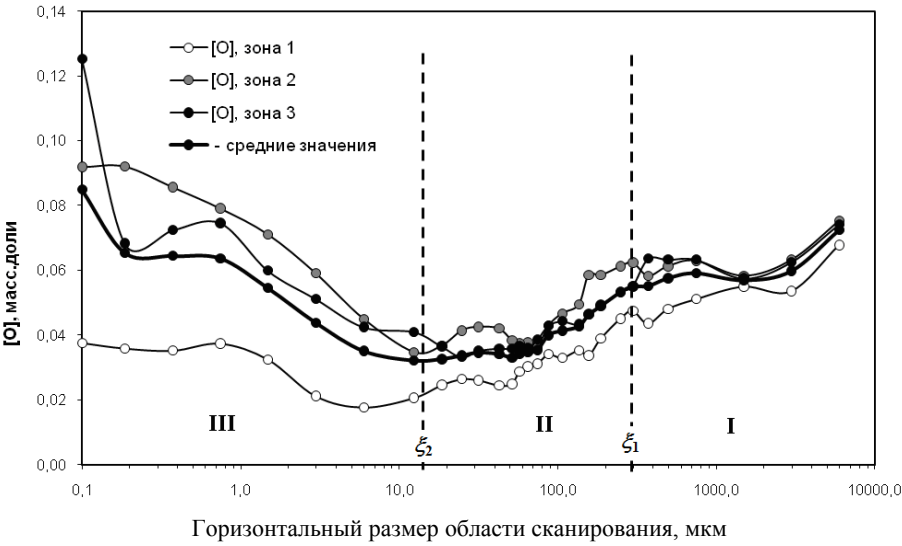


Рис. 6. Зависимость содержания кислорода на поверхности частиц порошка титана образца № 2 от размера области сканирования при проведении РЭДС анализа

Таблица 2

Усредненные значения длин корреляции для переходов между масштабными областями I – II и II – III

| Образец | $\xi_1$ , мкм | $\xi_2$ , мкм |
|---------|---------------|---------------|
| № 1     | 600           | 20            |
| № 2     | 260           | 13            |

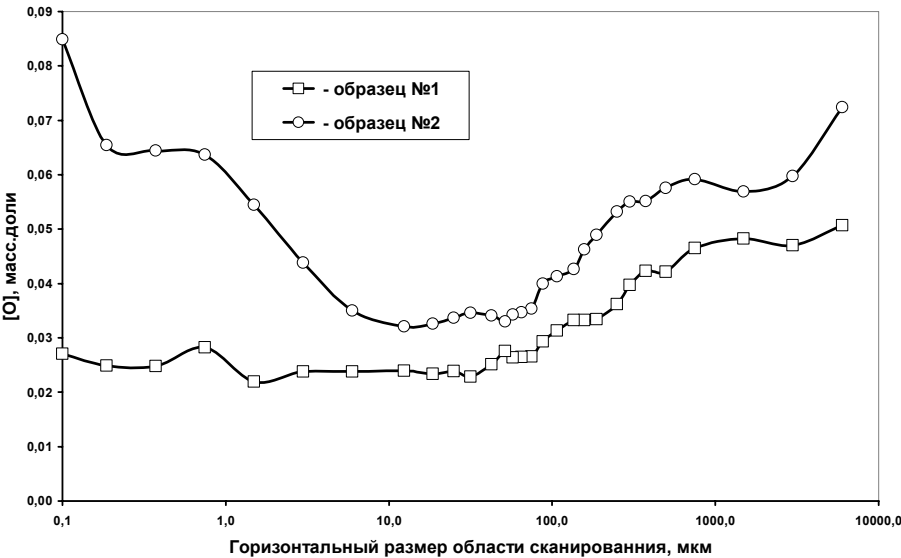


Рис. 7. Зависимость содержания кислорода на поверхности частиц порошков титана образцов № 1 и № 2 от размера области сканирования при проведении РЭДС анализа

Существенными с точки зрения причин различия порошков с разными условиями термолиза по гранулометрическому составу, на наш взгляд, являются две особенности, а именно – заметное различие в остаточном содержании водорода (см. табл. 1) и различная степень окисленности порошков (см. рис. 7). Остаточное содержание водорода в веществе после термического разложения и повышенное содержание кислорода (например, из-за разных условий термолиза по температуре, давлению и составу атмосферы в перерывах между циклами) могли сказаться на хрупкости порошков [5], что привело к различной степени измельчения на последующей операции размола порошков после термолиза. Следует признать, что на основании проведенного исследования не представляется возможным установить, является ли более высокая степень окисленности следствием различных условий термолиза, или же является следствием различия в гранулометрическом составе после измельчения, так, как известно [5–7], что чем меньше размер частиц, тем больше удельное содержание кислорода (больше степень окисленности). Для точного установления этой причины следовало бы проанализировать порошки на содержание кислорода после термолиза перед измельчением. На данной стадии исследования можно предположить, что оба эти обстоятельства проявляются в единстве и взаимосвязи.

Таким образом, основной вывод в соответствии с целью исследования заключается в том, что скорее всего, различные режимы термолиза привели к различному содержанию газообразующих примесей, что сказалось на хрупкости вещества после термолиза и привело к различной степени измельчения при последующем размоле в шаровой мельнице. При этом режим термолиза с регулированием нагрева вакуумной печи по давлению в камере привел к меньшему содержанию газообразующих примесей в порошке. Это, в свою очередь, обусловило меньшую твердость и хрупкость образца № 1 и меньшую степень его измельчения (большую крупность) по сравнению с образцом № 2, полученным без регулирования нагрева по давлению при посменном (циклическом) нагреве и охлаждении.

## Выводы

1. Проведено электронно-микроскопическое исследование двух образцов порошков титана, полученных при различных режимах термолиза исходного гидрида титана. На основании анализа электронно-микроскопических изображений показано, что различий в структуре поверхности и форме частиц двух исследованных партий практически нет. Основными структурными образованиями в порошках являются индивидуальные мелкие частицы, индивидуальные крупные частицы и агрегаты, состоящие из индивидуальных пористых блоков, поверхность которых заполнена мелкими частицами, или спеченных агломератов мелких частиц микронных и субмикронных размеров.

2. По результатам рентгеновского электронно-зондового микроанализа установлено, что более мелкий порошок, полученный без регулирования нагрева по давлению при посменном (циклическом) режиме термолиза гидрида, содержит на поверхности и в подповерхностных слоях больше кислорода, чем

более крупный порошок, полученный при непрерывном термолизе с регулируемым нагревом. При этом более мелкий порошок с большей степенью окисленности является более однородным по содержанию кислорода по величине размерного фактора, характеризующего область, в которой содержание кислорода не зависит от размеров выборки.

3. Вероятной причиной различного фракционного состава порошков, полученных из одного и того же гидрида титана при различных режимах термолиза, следует считать различное содержание остаточного водорода и кислорода в порошках металла перед заключительным измельчением. Различие в хрупкости шихты в процессе измельчения могло привести к тому, что в итоге порошок с большим содержанием газообразующих примесей оказался более мелким.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотруднику Института проблем сверхпластичности металлов РАН М. А. Мурзиновой за ценные замечания, сделанные при обсуждении полученных результатов.

### Список литературы

1. Пористые проницаемые материалы: Справочник / Под ред. С. В. Белова. М.: Металлургия, 1987. С. 77.
2. Каракозов Э. С., Орлова Л. М., Пешков В. В., Григорьевский В. И. Диффузионная сварка титана. М.: Металлургия, 1977. С. 272.
3. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970.
4. Соколов И. М. Размерности и другие геометрические критические показатели в теории протекания // Успехи физических наук. 1986. Т. 150. Вып. 2. С. 233–237.
5. Царев М. В., Мокрушин В. В., Забавин Е. В. Исследование электропроводящих свойств гидрида циркония с различным размером частиц // Журнал функциональных материалов. 2008. Т. 2, № 5. С. 192–197.
6. Царев М. В., Мокрушин В. В. Влияние гранулометрических свойств порошка металлического скандия на его электропроводность // Журнал технической физики. 2007. Т. 7. Вып. 3. С. 80–86.
7. Тарасов А. В. Металлургия титана. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. С. 227–274.

## **РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ИССЛЕДОВАНИЮ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ**

*М. В. Царев, К. В. Кориунов, В. В. Мокрушин, А. А. Потанин, И. В. Дудоров,  
В. В. Горелов, А. М. Шаповалов, Е. В. Забавин*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.

В течение последних пяти лет в РФЯЦ-ВНИИЭФ получило развитие новое направление исследования свойств порошковых материалов, основанное на применении метода импедансной спектроскопии. Суть данного метода заключается в изучении отклика системы на протекающий по ней переменный электрический ток различной частоты. Основой для развития данного направления явилось расширение возможностей резистометрического метода изучения свойств порошковых материалов с использованием постоянного электрического тока.

Разработка основ теории обобщенной проводимости применительно к описанию свойств порошковых материалов, а также практическое применение резистометрического метода анализа порошков на постоянном электрическом токе, выполненные сотрудниками РФЯЦ-ВНИИЭФ под руководством В. В. Мокрушина, отражены в большом количестве научных публикаций начиная с середины 90-х годов, основными из которых являются, к примеру, [1–7]. При этом круг задач, успешно решенных с помощью резистометрического метода, весьма широк и включает в себя, например, установление оптимальных условий вакуумного отжига порошковых металлов с целью наиболее полного удаления окисных слоев с поверхности частиц [4], определение оптимального времени перемешивания порошковых композиций для получения наиболее однородных смесей [5] и многое другое.

При этом, как и любой другой метод исследования, резистометрия имеет свои границы применения, обусловленные как техническими возможностями используемого измерительного оборудования, так и естественно-физическими факторами, связанными с природой явлений, лежащих в основе данного метода. Одним из таких факторов является принципиальная невозможность прямого «поэлементного» измерения электрического сопротивления отдельных составляющих какой-либо многокомпонентной порошковой системы, к которой можно отнести, например, порошок металла, частицы которого покрыты оксидной пленкой. В этом случае общее сопротивление порошка является функцией толщины оксидного покрытия на его частицах, однако, оценить эту толщину с помощью резистометрических измерений можно только косвенно с использованием определенных модельных представлений, применяемых при обработке результатов измерений общего сопротивления системы [1, 5–8]. Экспериментально «выделить» из этого значения сопротив-

ление зерен частиц и их экранирующего покрытия данным методом не представляется возможным. Особенно актуальным это ограничение становится при обработке экспериментальных данных для материалов, имеющих разрывы матричной фазы с наличием непосредственных контактов между металлическими основами частиц [1, 9], учесть в расчетах истинные значения сопротивления которых весьма проблематично, а в ряде случаев и невозможно.

Дальнейшее совершенствование резистометрического метода привело к появлению и развитию нового направления в исследовании свойств порошковых материалов, в основу которого легло использование в измерениях переменного электрического тока – импедансной спектроскопии порошковых материалов. Метод измерения полного электрического сопротивления (импеданса) различных систем и объектов, называемый импедансной спектроскопией, широко применяется в различных областях науки и техники и является основным методом исследования процессов, протекающих в электрохимических системах [10–13]. Несмотря на это, применение данного метода к исследованию свойств порошковых материалов до настоящего времени было весьма ограничено, видимо, вследствие отсутствия разработанных и общепринятых подходов к проведению таких измерений, а также достаточно сложной интерпретации получаемых результатов.

В общем случае в основе импедансных измерений лежит получение спектра импеданса исследуемой системы в как можно более широком диапазоне частот, установление эквивалентной цепи переменного тока, адекватно описывающей данную систему, и определение численных значений параметров этой цепи [10, 13]. Полное комплексное сопротивление или импеданс образца ( $Z$ ) определяют как общее сопротивление объекта протеканию переменного электрического тока на заданной частоте ( $\omega$ ) и представляют в виде комплексного числа. Математическое выражение для импеданса образца можно записать следующим образом:  $Z = Z' + Z''$ , где  $Z' = R$  – активная (действительная), а  $Z'' = -j(\omega C)^{-1}$  – реактивная (мнимая) составляющие импеданса ( $j$  – комплексная переменная;  $C$  – емкость). Графическая зависимость  $Z = f(\omega)$  в координатах  $Z'$ ;  $Z''$  (так называемые координаты Найквиста) называется годографом импеданса, или его спектром. В некоторых случаях характер годографа импеданса позволяет быстро и надежно определить элементы соответствующей эквивалентной цепи переменного тока, по которым можно судить о структуре и свойствах изучаемого объекта.

С практической точки зрения метод импедансной спектроскопии, как и резистометрия, также имеет ряд своих преимуществ и недостатков. Основными недостатками метода являются необходимость использования более дорогостоящего оборудования для экспериментов, более длительные по времени измерения по сравнению с измерениями на постоянном токе, а также сложность обработки получаемых результатов и, зачастую, неоднозначность их интерпретации. С другой стороны, к несомненным преимуществам метода следует отнести принципиальную возможность «выделения» значений сопротивления отдельных компонентов многокомпонентной порошковой системы из экспериментально измеренных значений импеданса системы. Это, в частности, дает возможность непосредственно «измерять» сопротивление межчас-

тичных контактов в порошке как в случае наличия, так и в случае отсутствия разрывов в матричной фазе. Таким образом, в зависимости от условий конкретной прикладной задачи, каждый из вышеназванных методов может быть по отдельности успешно использован для ее решения, а в некоторых случаях перспективным может являться комбинация данных методов исследования.

В основе резистометрической методики измерений лежит обработка экспериментальной зависимости сопротивления порошкового материала от его плотности, построенной по парам соответствующих точек, полученных при измерении сопротивления в процессе ступенчатого сжатия порошка. Характер этой зависимости во всех случаях одинаков и ее ход описывается известным уравнением [2, 6]. Аналогичный подход – ступенчатое сжатие порошка – был использован и при разработке методических подходов к проведению измерений импеданса. Однако в этом случае принципиальным отличием от резистометрии является то, что каждому фиксированному значению плотности порошка соответствует не какое-то фиксированное значение сопротивления, а зависимость полного сопротивления от частоты пропускаемого переменного тока. Необходимый частотный диапазон электрического тока зависит от природы изучаемого порошкового материала и на практике определяется требованиями конкретной решаемой задачи и возможностями доступного экспериментального оборудования. Таким образом, результатом измерений импеданса порошкового материала является не одна кривая стандартного вида, а набор кривых произвольной формы, количество которых определяется числом точек фиксированной плотности, заданных в процессе сжатия.

Совершенно иные принципы, в отличие от резистометрии, лежат и в основе подхода к обработке экспериментальных данных, получаемых методом импедансной спектроскопии. В общем случае он заключается в выборе из общих соображений некоторой эквивалентной электрической схемы, включающей в себя различные элементы электрической цепи (сопротивления, емкости, индуктивности и так далее), и в первом приближении являющейся моделью исследуемой системы. Далее путем математической обработки экспериментально полученных частотных зависимостей импеданса порошка при каждой фиксированной плотности определяются численные значения параметров элементов цепи, входящих в эту схему. Общие подходы к обработке и интерпретации измерений импеданса порошковых металлов, предложенные на основе рассмотрения такого рода систем с позиций матричной структуры, изложены в работе [9]. При этом основной сложностью обработки измерений импеданса является, как правило, индивидуальный вид зависимостей сопротивления от частоты в случае каждого отдельно взятого порошка.

К настоящему времени в РФЯЦ-ВНИИЭФ отработана технология проведения измерений импеданса порошковых материалов с использованием измерительной ячейки, аналогичной описанной в работе [8], которая позволяет работать с материалами в условиях инертной среды. Измерения проводятся на автоматизированном комплексе, состоящем из электрохимического интерфейса и частотного анализатора. Контроль электрических параметров и их запись осуществляется с помощью многоканального АЦП с выводом информации в графическом и оцифрованном виде на ПК в программной среде «ZPlot».

Принципиальная блок-схема комплекса для проведения импедансных измерений представлена на рис. 1.

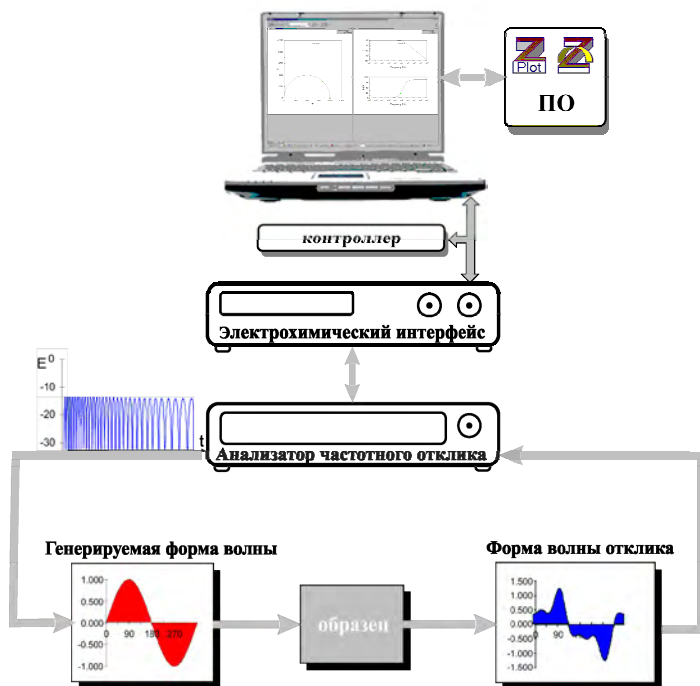


Рис. 1. Принципиальная блок-схема измерений импеданса порошковых материалов

В ходе экспериментов были получены спектры импеданса порошковых материалов различной природы (металлические порошки с разной степенью окисленности поверхности, порошки неметаллов, смеси порошков разной степени однородности и так далее). Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о том, что вид частотных зависимостей импеданса порошков различной природы в каждом случае индивидуален, и для их обработки в каждом отдельном случае необходим выбор своей эквивалентной электрической схемы, моделирующей данную конкретную систему.

Одними из объектов исследований в данной работе являлись порошки гидридов металлов, в частности, порошок гидрида титана. При этом исходный порошок гидрида марки «ГТ», изготовленный из титановой губки на ОАО «Полема», г.Тула, подвергался предварительной термообработке в атмосфере воздуха с целью создания на его поверхности пассивационных оксидных и оксогидридных слоев, препятствующих выделению водорода при повышенных температурах. Температура предварительной термообработки варьировалась от 460°C до 540°C, а время выдержки при данной температуре составляло от одного до трех часов. Подробно технологические аспекты проведения предварительного окисления порошка изложены в работах [7,14]. Для измерения импеданса использовались фракции окисленных порошков гидрида титана с размером частиц менее 90 мкм.

Предварительная термообработка поверхности частиц гидрида титана позволила получить несколько партий порошков, отличающихся толщинами пассивирующего покрытия на частицах [7, 14], которые являлись достаточно удобными модельными системами для их исследования методом импедансной спектроскопии. Это удобство заключалось в возможности использования одной и той же эквивалентной электрической схемы для моделирования свойств всех измеряемых порошков, отличия между которыми состояли только в численных значениях параметров, характеризующих входящие в нее элементы.

Методика измерений импеданса порошков аналогична методике резистометрических измерений, подробно описанной, например, в [6]. Суть ее состоит во взятии навески порошка (~0,5 грамма), помещении ее в измерительную ячейку, дальнейшем ступенчатом сжатии материала с фиксированием плотности образца на каждой ступени сжатия, и параллельной записи частотной зависимости импеданса при каждом измеренном значении плотности. При снятии спектров импеданса окисленных порошков гидрида титана диапазон частот переменного тока составлял от 0,1 Гц до 1 МГц; амплитуда измерительного сигнала – 300 мВ.

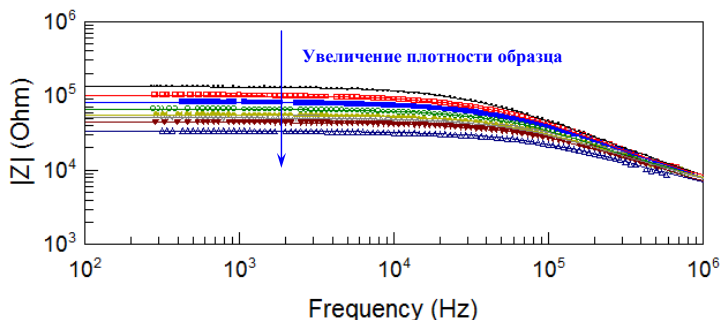


Рис. 2. Частотные зависимости импеданса порошка гидрида титана, окисленного при температуре 460 °C в течение 1 часа, при разных плотностях пробы

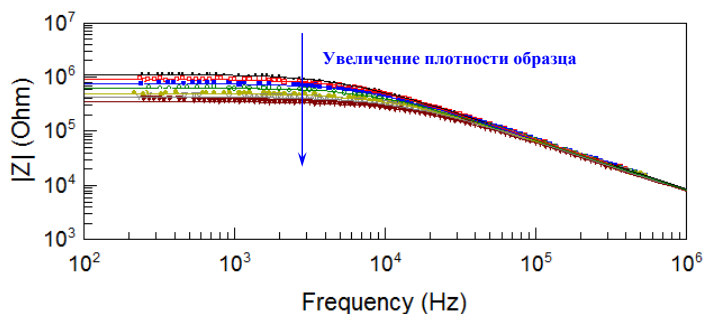


Рис. 3. Частотные зависимости импеданса порошка гидрида титана, окисленного при температуре 520 °C в течение 1 часа, при разных плотностях пробы

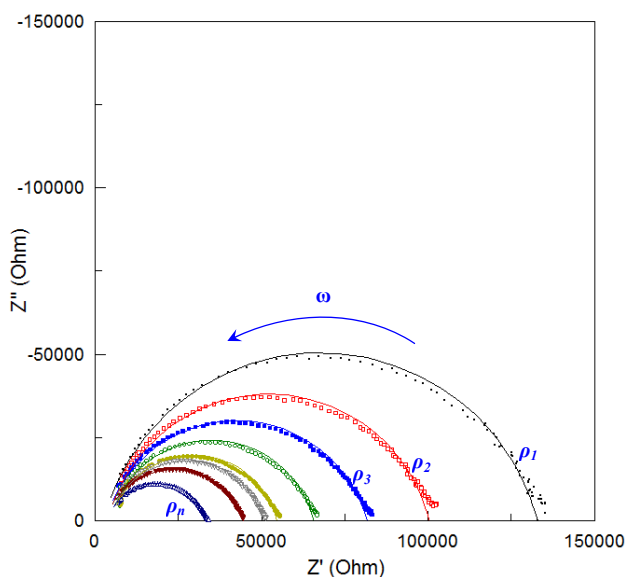


Рис. 4. Годографы импеданса порошка гидрида титана, окисленного при температуре 460°C в течение 1 часа, при разных плотностях пробы ( $\rho_1 < \rho_2 < \rho_3 < \dots < \rho_n$ )

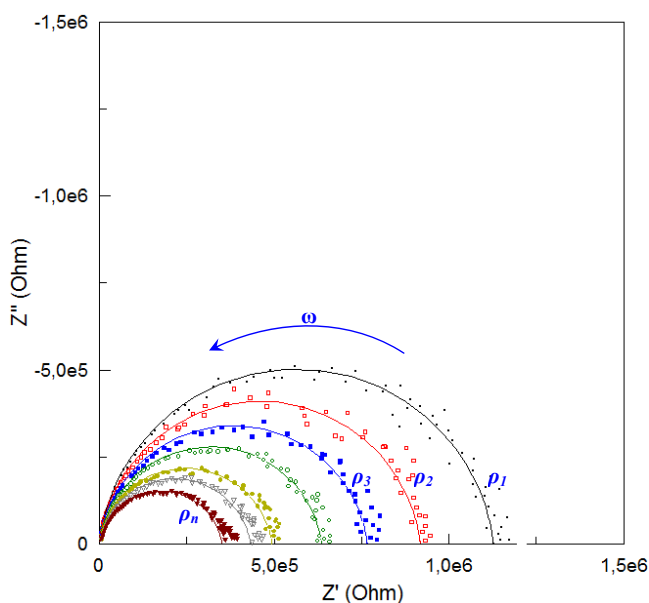


Рис. 5. Годографы импеданса порошка гидрида титана, окисленного при температуре 520 °C в течение 1 часа, при разных плотностях пробы ( $\rho_1 < \rho_2 < \rho_3 < \dots < \rho_n$ )

В качестве примера на рис. 2 и 3 приведены экспериментальные частотные зависимости импеданса порошков гидрида титана, окисленных при температурах 460 °C и 520 °C в течение 1 часа, полученные при разных значениях

плотности образца в процессе сжатия. Соответствующие им годографы импеданса, представляющие собой зависимости мнимой составляющей импеданса ( $Z''$ ); от ее действительной составляющей ( $Z'$ ), представлены на рис. 4 и 5. Точки на всех графиках соответствуют экспериментальным данным, а сплошные линии отвечают теоретическим зависимостям, характеризующим эквивалентную электрическую схему, выбранную для описания исследуемых систем (см. далее по тексту). Общий вид представленных зависимостей характерен для всех исследованных в данной работе порошков.

Как видно из рисунков, частотные зависимости имеют одну и ту же характерную форму, и на них можно выделить две различные области. Низкочастотная область характеризуется независимостью комплексного сопротивления от частоты до определенного ее значения, после превышения которого импеданс начинает уменьшаться. С ростом плотности порошка его сопротивление закономерно уменьшается, что выражается в уменьшении значения низкочастотного предела импеданса, в то время как в области высоких частот все зависимости, снятые при разных плотностях, сходятся в одну точку. Также из графиков следует, что при более высоких температурах окисления гидрида титана значение частоты тока, при которой импеданс начинает уменьшаться, находится в области более низких частот.

Что касается годографов, то они, как видно из рис. 4 и 5, имеют вид полуокружностей, с центром, смещенным относительно начала обеих координатных осей. С увеличением степени уплотнения порошка наблюдается закономерное уменьшение диаметра полуокружности за счет сдвига правой (низкочастотной) составляющей годографа влево, что соответствует уменьшению активной составляющей импеданса порошка. При этом отрезок, отсекаемый на оси абсцисс левой (высокочастотной) составляющей годографа, остается практически постоянным при любых значениях плотности. Также по внешнему виду годографов можно отметить, что увеличение температуры окисления порошков приводит к некоторому увеличению разброса экспериментальных точек и небольшому изменению формы полуокружностей вблизи точек их пересечения с осью абсцисс, однако эти эффекты, скорее всего, могут быть отнесены к погрешности проведенных измерений.

Следующим шагом являлся выбор эквивалентной схемы замещения, описывающей исследуемые порошковые системы. Из литературы известно (см., например, [13–16]), что годограф в виде полуокружности, с центром, смещенным вправо по оси абсцисс относительно начала координат, весьма часто встречается на практике при исследовании различных поликристаллических структур и, как правило, описывается эквивалентной схемой, приведенной на рис. 6. Классическим примером такой структуры может являться плохопроводящая матрица с вкраплениями высокопроводящего компонента [15, 16]. В данном случае  $R1$  отвечает за объемное сопротивление зерен высокопроводящего компонента,  $R2$  соответствует сопротивлению межзеренных границ, а  $C$  представляет собой величину межзеренной емкости. Анализ предельных случаев частотной зависимости импеданса в данном случае показывает, что при высоких частотах переменного тока ( $\omega \rightarrow \infty$ ) емкость  $C$  шунтирует сопротивление  $R2$ , и импеданс системы становится равен активному сопротивлению

высокопроводящего зерна  $R1$ . При низких частотах ( $\omega \rightarrow 0$ ) импеданс цепи определяется параллельной цепочкой ( $R2, C$ ) с учетом смещения по активной составляющей на частотно-независимую величину  $R1$  и, таким образом, соответствует значению  $R1 + R2$ . На этом основан принцип экспериментального определения вклада каждой составляющей ( $R1$  и  $R2$ ) в общее сопротивление поликристаллической системы методом импедансной спектроскопии (см., например, [15]).

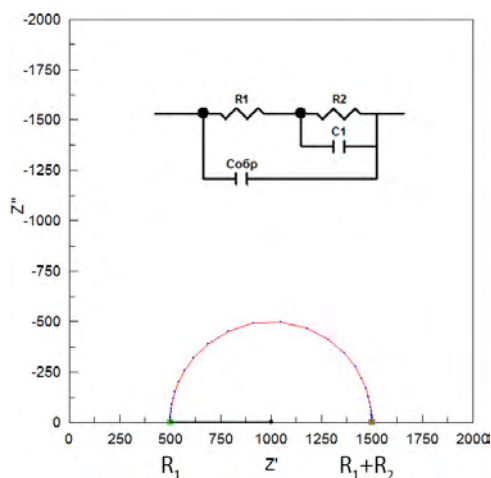


Рис. 6. Типичный годограф импеданса различных поликристаллических структур и соответствующая ему эквивалентная схема замещения, широко используемая для описания их проводящих свойств

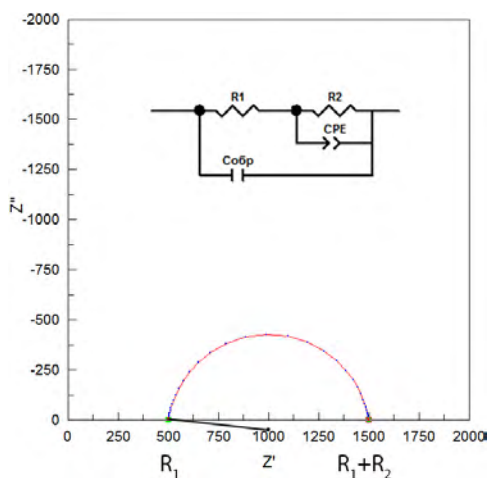


Рис. 7. Типичный годограф импеданса порошков, исследованных в данной работе, и соответствующая ему эквивалентная схема замещения, использованная для обработки экспериментальных данных

Как показано, например, в [1, 7, 9], структура порошкового материала также зачастую может быть представлена в виде матричной системы с наличием или отсутствием контактов между включениями, и вышеприведенные рассуждения могут быть использованы для описания проводящих свойств, например, порошковых металлов, частицы которых покрыты оксидной пленкой. В этом случае  $R1$  будет соответствовать сопротивлению металлических основ частиц,  $R2$  характеризовать сопротивление межчастичных прослоек оксида, а  $C$  будет относиться к емкости, образуемой на границах контактов между частицами, в местах которых их поверхность будет играть роль обкладок конденсатора. Такой подход к описанию спектров импеданса различных порошковых материалов предложен в работе [9]. Учитывая тот факт, что чистый гидрид титана имеет металлическое сопротивление, а пленка на поверхности его частиц в нашем случае представляет собой смесь плохопроводящих оксидов и оксогидридов титана различного химического состава [7], исследованные порошки можно было бы также представить в виде матричной системы и попытаться описать их проводимость с помощью эквивалентной схемы, приведенной на рис. 6. Однако в данном случае применение такой схемы оказалось невозможным из-за значительного смещения центров полуокружностей

всех полученных годографов импеданса не только вправо по оси абсцисс, но и вниз по оси ординат (см. рис. 4–5), вследствие чего точность такого описания экспериментальных данных была явно недостаточна.

Как известно из литературы [11–13], при обработке спектров импеданса учет подобного рода смещения обычно проводят путем введения в эквивалентную схему частотно-зависимого элемента, так называемого элемента постоянной фазы (*CPE*). При этом данный элемент в большинстве случаев используется лишь для формального описания экспериментальных данных, и его введение позволяет получить лишь внешнее, качественное подобие теоретической модели с импедансом исследуемого объекта, имеющего, как правило, более сложную физическую природу [11–13]. В нашем случае попытка введения в эквивалентную схему вместо межзеренной емкости *C* элемента постоянной фазы *CPE* также позволила с высокой степенью достоверности описать полученные экспериментальные данные, однако физическая интерпретация природы данного элемента в порошковых системах и ее зависимость от различных факторов остается предметом дальнейших исследований.

Кроме *CPE* в использованную эквивалентную схему также была дополнительно введена так называемая геометрическая емкость, образованная между токосъемами образца ( $C_{обр}$ ), которая имела постоянное значение  $\sim 10^{-12}$  Ф и была обусловлена необходимостью учета в расчетах параметров используемой измерительной ячейки. Таким образом, окончательной эквивалентной схемой, использованной в данной работе для описания полученных годографов импеданса окисленных порошков гидрида титана, являлась схема, приведенная на рис. 7. Проведенное компьютерное моделирование параметров данной электрической схемы замещения и установление ее соответствия исследуемому образцу осуществлялось с использованием специализированного программного пакета «Zview». Согласно результатам моделирования, среднеквадратичное отклонение определяемых параметров цепи, характеризующее возможность использования выбранной теоретической модели для описания полученных экспериментальных данных, во всех случаях не превышало  $\sim 2$  %.

Обработка результатов измерений импеданса позволила получить численные значения параметров эквивалентной схемы, соответствующих составным элементам исследуемой порошковой системы. Результатом такой обработки стало «выделение» вклада сопротивления зерен частиц *R1* и сопротивления межчастичных контактов *R2* в общее сопротивление системы. Следует уточнить, что в данном случае величины *R1* и *R2*, полученные расчетным путем, соответствуют не точкам пересечения полуокружностей с осью абсцисс, а точкам пересечения «продолжений» низко- и высокочастотной частей годографов с осью, параллельной оси абсцисс и сдвинутой вниз до гипотетического центра полуокружностей. С учетом того, что этот сдвиг достаточно мал, в первом приближении полученные значения *R1* и *R2* можно считать достоверными. Результаты такого расчета, полученные при различных плотностях проб для порошков, окисленных при разных температурах, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сопротивление зерен частиц ( $R1$ ) и межчастичных прослоек ( $R2$ ) порошков гидрида титана, окисленных при разных температурах

| Температура окисления, °С              | Сопротивление зерен частиц, Ом | Сопротивление межчастичных контактов, Ом | $R2/R1$ |
|----------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------|---------|
| <i>Плотность 2,63 г/см<sup>3</sup></i> |                                |                                          |         |
| 460                                    | 545                            | 8490                                     | 16      |
| 480                                    | 598                            | 19049                                    | 32      |
| 500                                    | 458                            | 37960                                    | 83      |
| 520                                    | 664                            | 63429                                    | 96      |
| 540                                    | 550                            | 1026039                                  | 1866    |
| 520 (3 часа)                           | 242                            | 5084579                                  | 21033   |
| <i>Плотность 2,68 г/см<sup>3</sup></i> |                                |                                          |         |
| 460                                    | 650                            | 3964                                     | 6       |
| 480                                    | 670                            | 7515                                     | 11      |
| 500                                    | 445                            | 24385                                    | 55      |
| 520                                    | 710                            | 39290                                    | 55      |
| 540                                    | 650                            | 328262                                   | 505     |
| 520 (3 часа)                           | 139                            | 1098046                                  | 7906    |
| <i>Плотность 2,72 г/см<sup>3</sup></i> |                                |                                          |         |
| 460                                    | 777                            | 2386                                     | 3       |
| 480                                    | 773                            | 4483                                     | 6       |
| 500                                    | 342                            | 19435                                    | 57      |
| 520                                    | 771                            | 25964                                    | 34      |
| 540                                    | 701                            | 218904                                   | 312     |
| 520 (3 часа)                           | 143                            | 441351                                   | 3076    |

Как видно из табл. 1, сопротивление зерен частиц  $R1$  остается приблизительно постоянным для порошков гидрида титана, окисленного при разных температурах. Сопротивление же межчастичных контактов  $R2$ , напрямую связанное с толщиной и прочностью экранирующего покрытия на частицах порошка, закономерно возрастает с ростом температуры окисления, и, тем самым, обуславливает рост общего сопротивления системы. В исследованном интервале плотностей при относительно невысоких температурах окисления вклад данных величин в общее сопротивление соизмерим между собой, в то время как для порошков, окисленных в более «жестких» режимах, отношение  $R2/R1$  достигает трех и более порядков (см. табл. 1). Также из данных табл. 1 следует отметить наличие слабой тенденции к некоторому увеличению сопротивления зерен частиц порошка с увеличением плотности образца в процессе его сжатия. В графическом виде результаты, полученные для порошков, окисленных в течение одного часа, представлены на рис. 8.

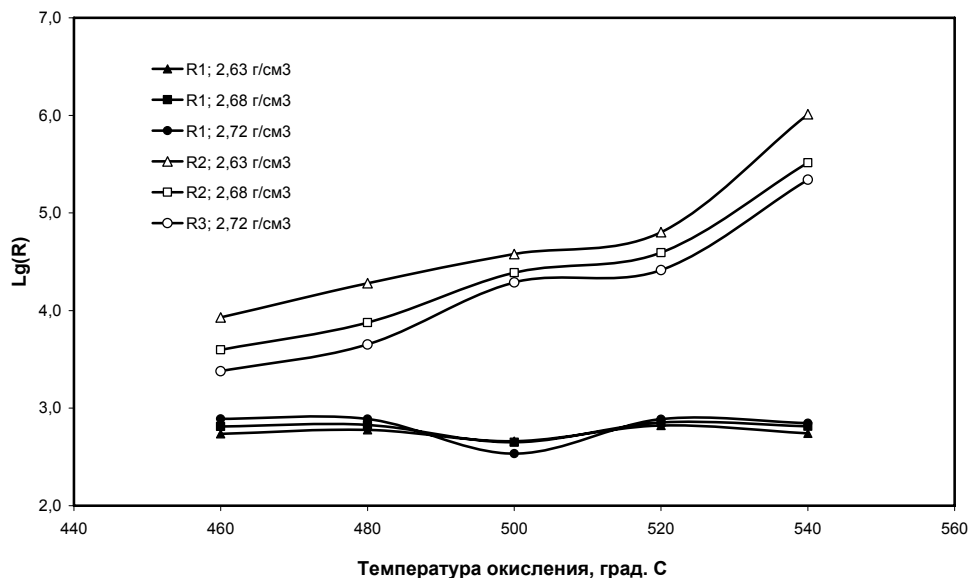


Рис. 8. Зависимости логарифма сопротивления зерен частиц (R1) и логарифма сопротивления межчастичных контактов (R2) окисленных порошков гидрида титана от температуры окисления при фиксированных значениях плотности образца

В заключение следует указать, что полученные в данной работе результаты находятся в согласии с данными работ [7, 14], в которых приведены данные резистометрического исследования этих же порошков на постоянном токе.

### Выводы

Методом импедансной спектроскопии исследованы порошки гидрида титана, окисленного кислородом воздуха при различных температурах. Показана принципиальная возможность экспериментального определения вклада сопротивления зерен частиц и межчастичных прослоек в величину общего сопротивления системы. Полученная информация свидетельствует о широких возможностях метода импедансной спектроскопии применительно к решению различных прикладных задач, связанных с исследованием порошков.

### Список литературы

1. Мокрушин В. В. Модель обобщенной проводимости гетерогенных систем: Препринт РФЯЦ-ВНИИЭФ. 1996. № 5296.
2. Мокрушин В. В. Закономерность изменения обобщенной проводимости нагружаемых порошковых материалов // Доклады Академии наук. 1997. Т. 357, № 3. С. 332–334.
3. Мокрушин В. В., Бережко П. Г. Обобщенная проводимость порошковых гетерогенных систем и теория перколяции // Там же. 1999. Т. 368, № 4. С. 470–473.

4. Мокрушин В. В. Теория обобщенной проводимости гетерогенных систем и резистометрическое исследование окисления порошковых металлов в пористом состоянии // Труды Всероссийской конф. «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». Москва, 24–27 июня 2002 г. Черноголовка: РИО ИСМАН, 2002. С. 268–274.

5. Mokrushin V. V., Tsarev M. V. Resistivity Measurements for Characterization of SHS Powders. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2007. Vol. 16, No. 2. P. 96–104.

6. Царев М. В., Мокрушин В. В. Влияние гранулометрических свойств порошка металлического скандия на его электропроводность // Журнал технической физики. 2007. Том. 77. Вып. 3. С. 80–86.

7. Царев М. В., Мокрушин В. В., Стеньгач А. В. и др. Исследование процесса окисления порошка гидрида титана методом измерения его электрического сопротивления // Журнал физической химии. 2010. Т. 84, № 4. С. 1–6.

8. Мокрушин В. В., Бережко П. Г., Ярошенко В. В. и др. Способ определения толщины покрытия на частицах порошкообразных материалов. Изобретение. А. с. № 1598600, 1990 // Бюлл. изобр. 1999, № 23.

9. Мокрушин В. В., Царев М. В., Забавин Е. В. Комплексная проводимость матричных двухфазных систем при наличии зон контакта между включениями // Сб. тезисов докл. 10-й НТК «Молодежь в науке», г. Саров, 1–3 ноября 2011 г. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2011. С. 133–134.

10. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications / Ed. by E. Barsoukov // J. Ross Macdonald. N. Y., Wiley. 2005.

11. Irvin J. T. S., Sinclair D. C., West A. R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy // Advanced Materials. 1990. Vol. 2, N. 3. P. 132–138.

12. Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела. В 2-х томах. Санкт-Петербург: изд-во Санкт-Петербургского государственного университета, 2000.

13. Поклонский Н. А., Горбачук Н. И. Основы импедансной спектроскопии композитов: курс лекций. Мн.: БГУ, 2005.

14. Царев М. В., Мокрушин В. В., Стеньгач А. В. и др. Исследование процесса окисления порошка гидрида титана методом контроля его электрического сопротивления // Сб. докл. Четвертой Международной школы молодых ученых и специалистов IHISM-08 Junior, г. Нижний Новгород, 04–08 июля 2008 г. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 339–343.

15. Укше А. Е., Укше Е. А. Комплексная проводимость гетерогенных систем металл-электролит // Электрохимия. 1981. Т. 17. Вып. 5. С. 649–654.

16. Укше А. Е., Укше Е. А. Импеданс поликристаллического твердого электролита // Там же. С. 776–780.

## **ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВАНАДИЯ ДЛЯ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТЕРМОДЕСОРБЦИОННЫХ ГЕНЕРАТОРАХ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА**

*М. В. Царев, Е. В. Забавин, Р. М. Баикин, В. В. Мокрушин, И. А. Царева,  
П. Е. Половинкин, М. В. Волонин*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.

Проведена химическая обработка образцов порошка металлического ванадия, длительное время хранившихся в неконтролируемых условиях, с целью удаления с поверхности частиц оксидных пленок, препятствующих переводу металла в активное состояние по отношению к изотопам водорода. Контроль состояния поверхности металла проводился методами электронной микроскопии и рентгеновского спектрального микроанализа. Показано, что после проведенной обработки оксидные пленки были удалены с поверхности металла и полученный материал удовлетворял требованиям, предъявляемым к его использованию в термодесорбционных генераторах.

Одним из направлений использования металлического ванадия является его использование в термодесорбционных генераторах для получения газообразных изотопов водорода [1, 2]. При этом активность по отношению к водороду и сорбционная способность ванадия в сильной степени зависят от чистоты и состояния его поверхности [1, 2]. Целью настоящей работы являлось проведение химической обработки металлического ванадия марки ВЭЛ-2, длительное время хранившегося в неконтролируемых условиях, с целью удаления с его поверхности пассивирующих пленок, препятствующих переводу металла в активное состояние по отношению к изотопам водорода. Необходимость химической обработки была обусловлена тем, что ранее проведенный активационный вакуумный отжиг данного материала в различных режимах, в том числе описанных в работе [2], не позволял добиться необходимой чистоты поверхности из-за ее сильного загрязнения.

Известно [3], что металлический ванадий достаточно легко взаимодействует с кислородом, вследствие чего при хранении на воздухе темнеет, постепенно покрываясь оксидами различной степени окисления (конечным соединением является  $V_2O_5$ ). Согласно литературным данным [3, 4], оксиды ванадия имеют преимущественно черный или темно-синий цвет, плохо растворяются в воде, некоторые из них хорошо растворяются в различных неорганических кислотах. При этом, согласно [3], черный оксид ванадия (III) растворяется только в азотной и фтороводородной кислотах, в то время как с другими кислотами не реагирует. В связи с тем, что точный химический состав пассивирующих слоев на поверхности использованного в данной работе металличе-

ского ванадия был нам неизвестен, было принято решение в качестве очищающего реагента использовать азотную кислоту, с наибольшей вероятностью растворяющую все известные оксиды ванадия. Раствор  $\text{HNO}_3$  также был использован для очистки поверхности кусков металлического ванадия в работе [5]. При этом известно [3], что металлический ванадий также растворяется в азотной кислоте, причем продукты данной реакции определяются ее концентрацией. Вследствие этого, важной задачей предварительных исследований являлся подбор необходимой концентрации азотной кислоты, которая бы, с одной стороны, обеспечивала достаточно полное растворение оксидных пленок с поверхности образцов ванадия, а с другой стороны, не приводила бы к значительному растворению самого металла.

Исходным материалом являлся ванадий марки ВЭЛ-2, представляющий собой крупнодисперсный порошок, полученный методом электрорафинирования из расплава смеси солей. Частицы исходного порошка имели вытянутую форму и дендритную структуру с сильно развитой поверхностью, при этом размер частиц составлял от  $\sim 0,1$  до  $\sim 5,0$  мм. В зависимости от условий хранения отдельные партии порошка имели различные цвета от светло- или темно-зеленого с матовым оттенком до темно-фиолетового или черного.

Экспериментальная проверка литературных данных и дальнейшая отработка отдельных этапов процесса очистки ванадия проводилась на небольших количествах порошка (до  $\sim 20$  грамм). Первой стадией являлась многократная промывка исходного окисленного материала водой при интенсивном перемешивании системы с последующей декантацией жидкой фазы на фильтр и с добавлением новой порции воды. Несмотря на литературные данные о плохой растворимости оксидов ванадия в воде [3], промывка исходного порошка приводила к быстрому потемнению раствора, который приобретал темно-зеленый цвет, интенсивность которого уменьшалась с увеличением циклов промывки. После проведения 25–30 циклов промывки окрашивания следующих добавляемых порций воды практически не происходило. Порошок ванадия при этом приобретал темно-серый матовый цвет.

Следующей стадией являлось добавление к порошку водного раствора азотной кислоты также при интенсивном перемешивании. Было установлено, что в зависимости от концентрации кислоты реакция протекает по разным маршрутам. Следует отметить, что наличие зависимости продуктов реакции от исходной концентрации азотной кислоты при растворении различных металлов является типичным для данного реагента [6]. Экспериментально показано, что при разбавлении концентрированной кислоты марки «ОСЧ» водой в объемном соотношении  $\sim 1:4$  и менее прибавление полученного раствора к ванадию приводит к преимущественному растворению металла, сопровождающемуся голубым окрашиванием раствора и интенсивным выделением бурого газа – оксида азота (IV). Данный маршрут реакции не соответствует целям настоящей работы. В случае разбавления кислоты в пропорции  $\sim 1:15$  и более обработка металла таким раствором не приводит к выделению газа, в то время как раствор при перемешивании приобретает бриллиантово-зеленый цвет, а темно-серый матовый порошок ванадия постепенно светлеет и приобретает металлический блеск. Согласно [3], наиболее вероятным объяснением

этих эффектов является растворение с поверхности металла и переход в раствор соединений трехвалентного ванадия. Данное направление протекания процесса в настоящей работе является целевым. Также установлено, что при разбавлении кислоты в соотношении более  $\sim 1:30$  и последующем добавлении этого раствора к металлу визуальных эффектов, свидетельствующих о прохождении химической реакции, практически не наблюдается даже после продолжительного перемешивания. Таким образом, степень разбавления раствора азотной кислоты, выбранная в данной работе для проведения очистки порошка ванадия марки ВЭЛ-2, составляла  $\sim 1:20$ .

После интенсивного окрашивания раствора в бриллиантово-зеленый цвет жидкую фазу сливали через фильтр и добавляли новую порцию раствора кислоты. Так же как и при промывании водой, интенсивность окрашивания раствора в бриллиантово-зеленый цвет уменьшалась с каждой новой порцией реагента, и после 5-6 циклов промывки окрашивание также практически прекращалось. После сливания последней порции раствора кислоты металлический ванадий многократно промывали дистиллированной водой при интенсивном перемешивании для удаления всех водорастворимых примесей.

Заключительным этапом очистки являлась вакуумная сушка порошка, которая заключалась в прогреве герметичной ампулы с промытым порошком при постоянном вакуумировании системы, с использованием ловушки, помещенной в жидкий азот. Процесс продолжался до прекращения появления в ловушке паров воды. Далее ампула охлаждалась до комнатной температуры, после чего заполнялась аргоном для хранения порошка в инертной среде и последующего снаряжения термодесорбционных генераторов [1, 2]. Результатом работы являлось получение сухого светло-серого порошка с металлическим блеском. Внешний вид ванадия до и после очистки представлен на рис. 1.

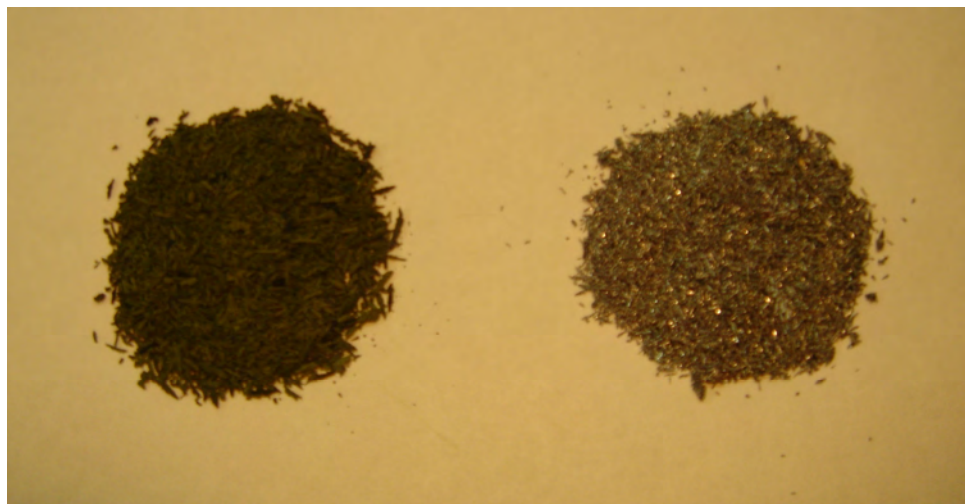


Рис. 1. Внешний вид порошка электролитического ванадия марки ВЭЛ-2 до (слева) и после (справа) химической очистки

Контроль состояния поверхности частиц металла до и после обработки проводился методами электронной микроскопии и рентгеновского спектрального микроанализа (РСМА). Для этого был проведен сравнительный анализ структуры поверхности и степени окисленности нескольких образцов металлического ванадия до и после химической очистки. Исследуемые образцы металла с помощью углеродной ленты прикреплялись на предметный столик, который помещался в камеру микроскопа. Электронно-микроскопические изображения (ЭМИ) получали при величине ускоряющего напряжения 10 кВ и токе первичного электронного пучка 6,4 пкА в условиях высокого вакуума (остаточное давление в камере микроскопа составляло  $10^{-6}$  торр). Степень окисленности отдельно выбранных поверхностных зон образца оценивали по соотношению интенсивностей пиков ванадия и кислорода, получаемых с помощью РСМА.

На рис. 2 представлены ЭМИ поверхности исходного порошка ванадия при разных увеличениях. Из полученных изображений хорошо видно, что частицы имеют форму дендритов, поверхность которых покрыта своеобразной пленкой, испещренной многочисленными трещинами. Согласно данным РСМА, данная пленка представляет собой смесь оксидов ванадия разной степени окисления, которая обволакивает гладкую поверхность чистого металла, заметную в местах растрескивания пленки.

Более подробно структура поверхностной пленки представлена на ЭМИ, приведенных на рис. 3. На этих снимках хорошо видно, что пленка состоит из нитевидных образований, расположенных на плотной беспористой подложке. Толщина самой подложки составляет от  $\sim 3$  до  $\sim 7$  мкм, а ее толщина вместе с нитевидными образованиями варьируется в пределах от  $\sim 14$  до  $\sim 30$  мкм. Полученные изображения показывают, что в отдельных местах оксидный слой заметно отходит от частиц и, судя по всему, сцеплен с чистой поверхностью ванадия не сильно.

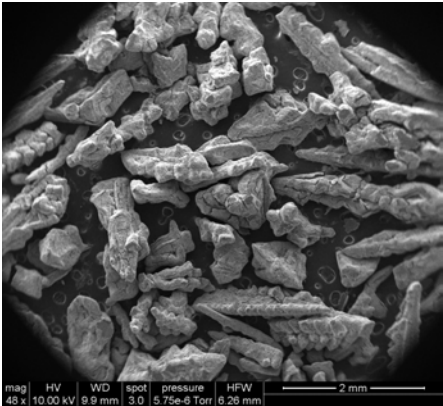
На рис. 4 представлены ЭМИ поверхности порошка после его химической очистки, полученные при разных увеличениях. По сравнению с исходным образцом четко видно, что после очистки оксидные образования с поверхности частиц были удалены. Характерная для электролитического порошка сильно развитая дендритная структура частиц стала хорошо заметна.

В табл. 1 представлены данные РСМА по содержанию ванадия и кислорода в случайно выбранных областях порошка до и после химической очистки. Согласно этим данным, характеризующим содержание указанных элементов в поверхностных и подповерхностных областях, соотношение ванадия к кислороду после очистки значительно возросло. При этом следует признать, что в силу особенностей пробоподготовки полученное содержание кислорода получилось несколько завышенным (массовое содержание ванадия и кислорода в  $V_2O_3$  составляет  $\sim 68$  и  $\sim 32$  % соответственно), вследствие чего проведенный анализ нельзя считать строго количественным.

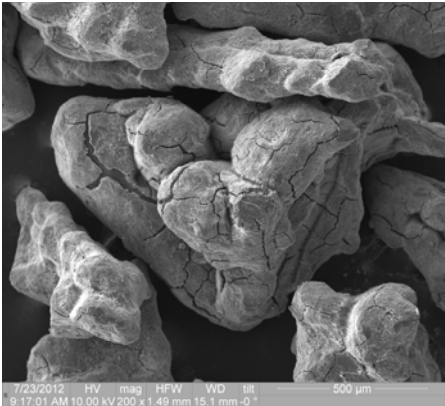
Таблица 1

Содержание ванадия и кислорода в порошке ВЭЛ-2 по данным РСМА

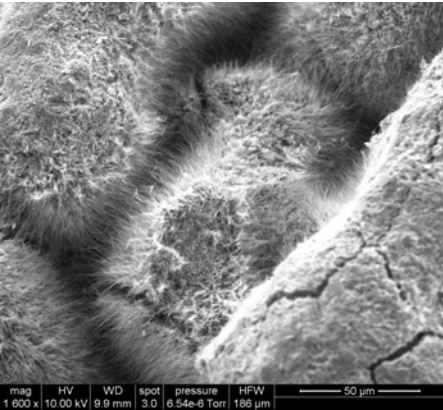
| Материал              | Увеличение, крат | [V], % масс. | [O], % масс. |
|-----------------------|------------------|--------------|--------------|
| Исходный порошок      | 500              | 63,73        | 36,27        |
|                       | 1000             | 67,71        | 32,29        |
| Порошок после очистки | 500              | 80,77        | 19,23        |
|                       | 1000             | 87,30        | 12,70        |



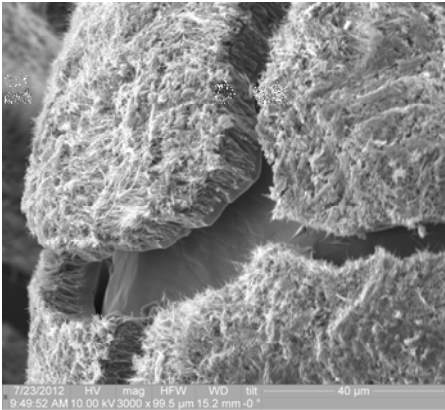
а



б



в

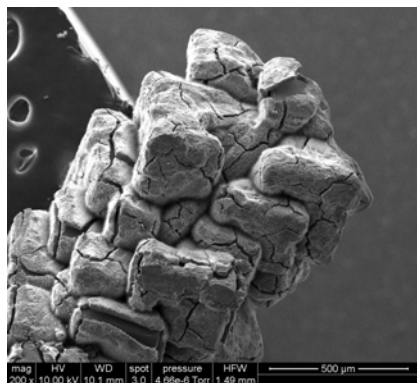


г

Рис. 2. ЭМИ исходного порошка ванадия марки ВЭЛ-2 при увеличениях 48× (а), 200× (б), 1600× (в) и 3000× (г)

Также следует отметить, что, согласно данным ЭМИ, частицы первой пробной партии порошка, обработанной описанным способом, имели чистую металлическую поверхность, однако, в глубинах поверхностных междендритных впадин оставались значительные количества неудаленных оксидных образований, имеющих, согласно РСМА, тот же элементный состав, что и оксидная пленка на поверхности частиц исходного неочищенного порошка. Наличие таких образований свидетельствовало о недостаточной очистке порошка после химической обработки. Повторная обработка с более длительным

контактом раствора кислоты с порошком в условиях интенсивного перемешивания привела к получению гораздо более чистого порошка, на ЭМИ которого остатки оксидных образований в поверхностных междендритных впадинах присутствовали в минимальных количествах.



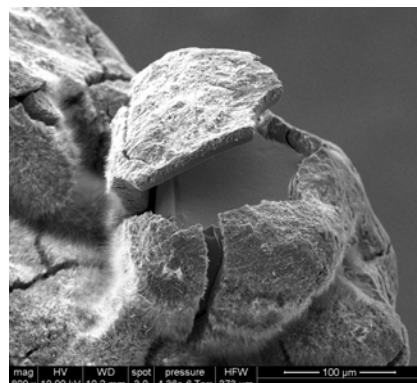
а



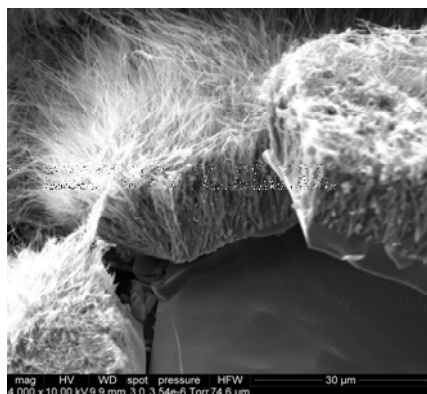
б



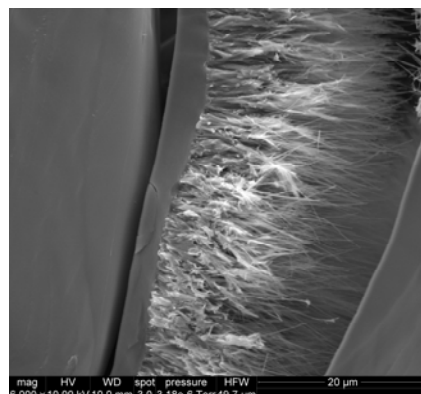
в



г

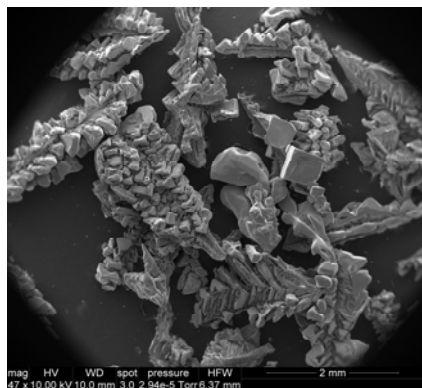


д

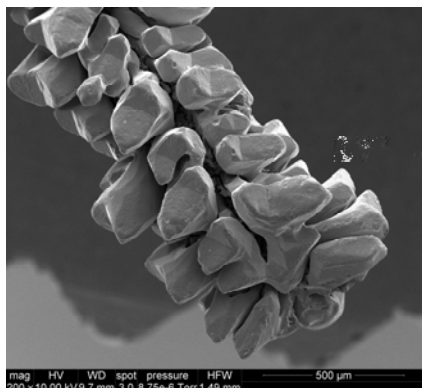


е

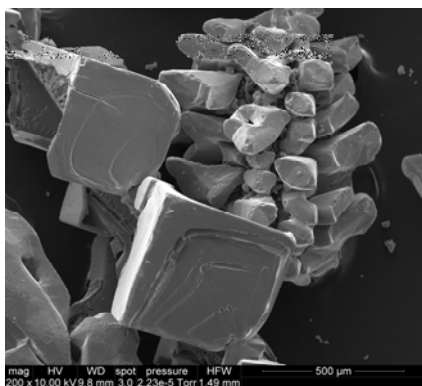
Рис. 3. ЭМИ поверхностной пленки на частицах порошка ванадия марки ВЭЛ-2 при увеличениях 200× (а), 250× (б), 650× (в), 800× (г), 4000× (д) и 6000× (е)



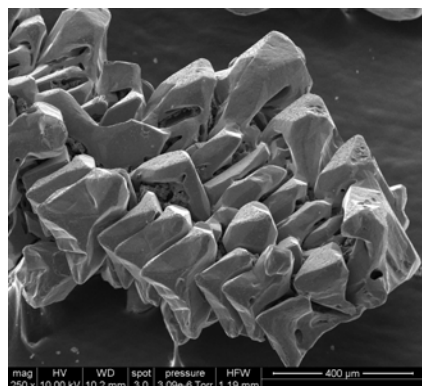
а



б

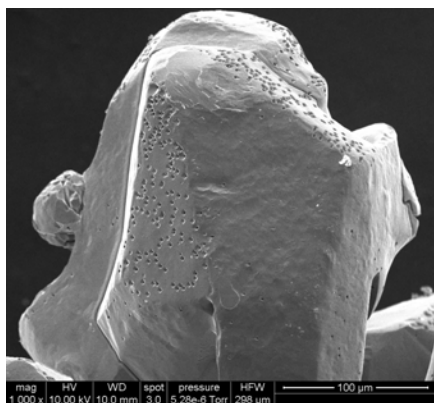


в

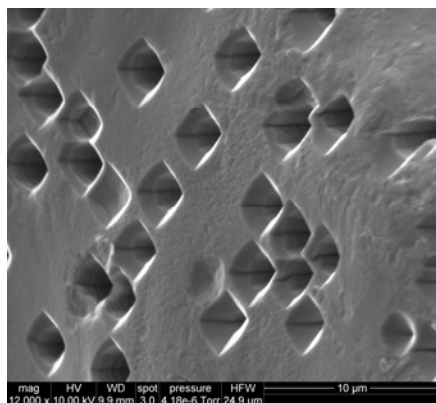


г

Рис. 4. ЭМИ порошка ванадия марки ВЭЛ-2 после химической очистки при увеличениях 47× (а), 200× (б, в), 250× (г)



а



б

Рис. 5. ЭМИ каверн на поверхности частиц очищенного порошка ванадия марки ВЭЛ-2 при увеличениях 1000× (а) и 12000× (б)

На ЭМИ очищенного порошка хорошо заметно также наличие множества мелких каверн правильной пирамидальной формы, уходящих вглубь мате-

риала (см. рис. 5). Данные РСМА свидетельствуют, что элементный состав материала в этих областях идентичен элементному составу очищенной поверхности ванадия. Очевидно, что эти каверны образовались в результате частичного растворения металлического ванадия в азотной кислоте, причем неравномерный характер растворения является типичным для большинства процессов травления металлической поверхности агрессивными реагентами (см., например, [7]). Как показано выше, в выбранных условиях проведения процесса данная реакция по сравнению с растворением оксидного покрытия идет гораздо медленнее, однако полностью исключить ее протекание, по-видимому, нельзя. Вследствие этого, для того, чтобы минимизировать влияние данного процесса на результаты очистки порошка, отдельные стадии обработки металла порциями азотной кислоты требуется завершать сразу же после визуальной регистрации прекращения изменения цвета раствора.

Таким образом, проведенный сравнительный анализ порошка до и после химической обработки показал, что выбранный метод очистки позволяет эффективно удалять оксидные пленки с поверхности частиц порошка ванадия марки ВЭЛ-2.

После выбора схемы очистки и ее отработки на небольших количествах металла была собрана лабораторная установка, позволяющая проводить очистку до ~1 кг порошка за одну загрузку. В результате работы данной установки было получено достаточное количество порошка, удовлетворяющего требованиям, предъявляемым к его использованию в термодесорбционных генераторах.

## Выводы

На основе анализа литературных данных предложена схема очистки порошка электролитического ванадия от поверхностных оксидных пленок химическим методом. В ходе экспериментальной проверки предложенной схемы установлены оптимальные условия проведения процесса очистки и выявлены некоторые особенности протекания его отдельных стадий. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского спектрального микроанализа показано, что выбранный метод позволяет эффективно удалять оксидные пленки с поверхности частиц ванадиевого порошка с получением материала, удовлетворяющего требованиям, предъявляемым к его использованию в термодесорбционных генераторах изотопов водорода.

Авторы выражают благодарность Н. В. Анфилову, В. И. Шустову и А. М. Демину за помощь в организации и проведении работ, а также П. Г. Бережко и М. А. Мурзиновой – за полезные замечания, сделанные при обсуждении результатов.

## Список литературы

1. Соцков В. И., Ярошенко В. В., Веденеев А. И. и др. Исследование возможности создания источника изотопов водорода высокого давления на

основе гидрида ванадия: Препринт РФЯЦ-ВНИИЭФ № 72–99. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 1999.

2. Соцков В. И., Ярошенко В. В., Голубев В. А. и др. Изучение сорбции и десорбции изотопов водорода ванадием: Препринт РФЯЦ-ВНИИЭФ № 65–98. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 1998.

3. Киндяков П. С., Коршунов Б. Г., Федоров П. И. и др. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 3 / Под ред. К. А. Большакова. М.: Высшая школа, 1976. С. 6–9.

4. Антонова М. М., Брахнова И. Т., Борисова А. Л. и др. Свойства элементов. В двух частях. Ч. 2. Химические свойства: Справочник. М.: Металлургия, 1976. С. 276.

5. <http://www.periodictable.ru/023V/V.html>

6. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия. Ч. 1: Учебник. М.: Изд-во МГУ, 1991.

7. Пискунов А. В. Получение полиядерных металлоорганических соединений прямым окислением металлов: Особенности механизма. Дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук. ННГУ им. Н. И. Лобачевского, Н. Новгород, 2001.

## **АППАРАТУРА, МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ИЗМЕРЕНИЮ КВАЗИИЗЭНТРОПИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ ДЕЙТЕРИЯ И ГЕЛИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 1500–5000 ГПа**

*А. Ю. Баурин, А. О. Бликов, М. А. Мочалов, В. А. Аринин,  
В. А. Огородников, А. В. Рыжков, А. А. Юхимчук*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.

### **Введение**

Метод измерения квазиизэнтропического сжатия для целей изучения параметров уравнений состояния (УРС) веществ с использованием конденсированных взрывчатых веществ (ВВ) в устройствах сферической и цилиндрической геометрии используется во ВНИИЭФ с 1970-х годов [1–4]. Сжатие в таких устройствах осуществляется серией ударных волн, циркулирующих в объеме газа, и сходящейся к центру устройства стальной оболочкой, разгоняемой продуктами взрыва (ПВ) мощного ВВ. При таком способе нагружения достигаются состояния сжатого газа на изэнтропах, положение которых зависит от массы ВВ и геометрии экспериментального устройства, т.е. параметров, которые можно менять в широком диапазоне.

Для регистрации положения оболочек, сжимающих исследуемое вещество, в устройствах с наличием больших масс металла и мощных ВВ во ВНИИЭФ широко используются конструкции безжелезных импульсных бетатронов (БИМ) [5, 6]. Современная экспериментальная база применена недавно в экспериментах по измерению квазиизэнтропического сжатия газообразных гелия и дейтерия до плотности  $\sim 4 \text{ г/см}^3$  при давлении  $P \approx 2000 \text{ ГПа}$  [7, 8]. С использованием устройств цилиндрической геометрии в диапазоне 100–500 ГПа исследована квазиизэнтропическая сжимаемость гелия в работе [9].

Исследование сжимаемости гелия и дейтерия представляет несомненный научный и практический интерес для описания различных высокоэнергетических состояний, широко распространенных в природе. Например, для изучения структуры планет-гигантов и происходящих в их недрах процессов необходимо использование УРС газов, при построении которых опираются на результаты экспериментов по исследованию их сжимаемости.

В настоящей работе получен новый рекордный результат по измерению квазиизэнтропической сжимаемости дейтерия и гелия в устройстве сферической формы при давлении порядка 5000 ГПа.

## Постановка экспериментов. Экспериментальное взрывное нагружающее устройство

Для достижения высокого давления в газе в настоящей работе, как и в [7, 8], использовалось двухкаскадное сферическое экспериментальное устройство, схема которого представлена на рис. 1. Внешняя прочная оболочка (1) такого устройства служит для создания высокого начального давления газа до 40 МПа и защищает внутренний каскад от прямого воздействия ПВ мощного ВВ. Внутренняя же оболочка (2) выделяет область исследуемого газа для создания высокого сжатия и защищает ее от попадания металлической пыли с внешней оболочки [10].

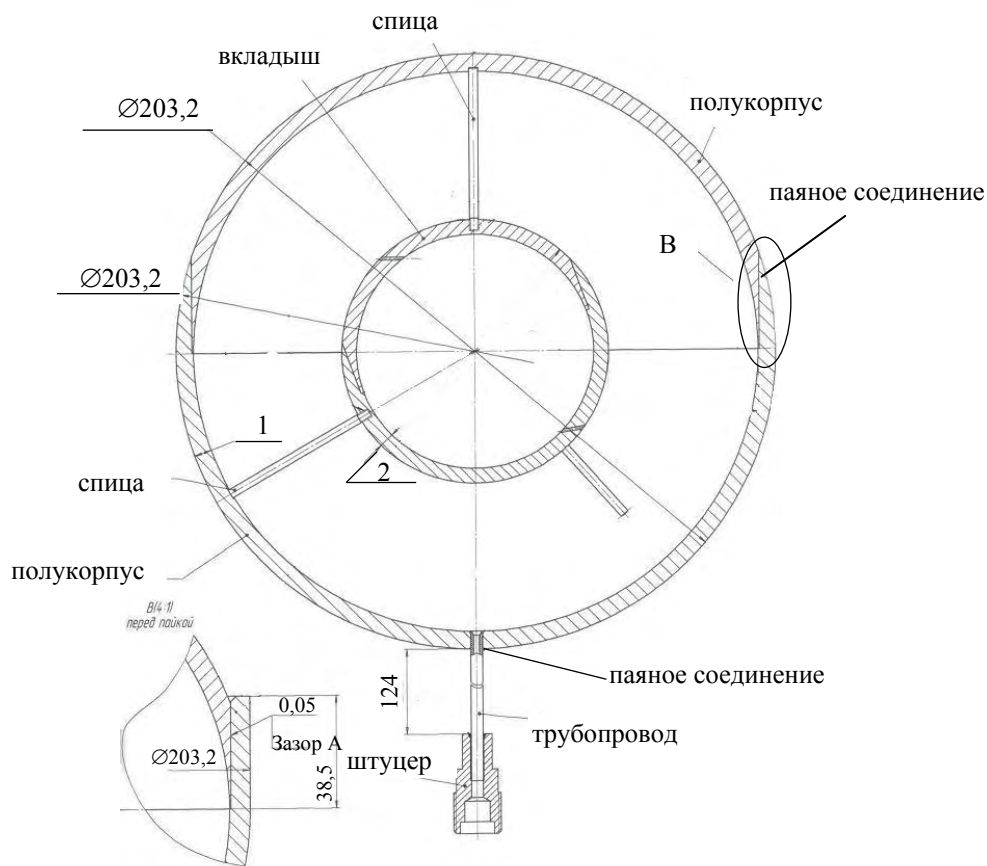


Рис. 1. Схема экспериментального устройства

Первоначально исследуемый газ в таких устройствах подвергается воздействию проходящей УВ, которая сжимает и нагревает его. В результате многократных отражений во внутренней полости газа формируется серия вторичных ударных волн, обеспечивающих сжатие практически без нагрева. Дополнительное сжатие осуществляется плавно сходящейся к центру внутренней

оболочкой, через смягчающий слой исследуемого газа, находящегося между оболочками. Таким образом, многократная циркуляция УВ и плавное сжатие оболочкой переводит ударно-волновое сжатие газа в квазиизэнтропическое при существенном снижении доли теплового давления и более длительном удержании газа при высоком давлении по сравнению с нагружением однократной УВ. Движение оболочки к центру происходит до тех пор, пока возрастающее давление внутри исследуемого газа ее не остановит. В этот момент и достигается максимальное сжатие газа.

Компоновка сферического устройства позволяла откачать обе полости экспериментальных камер от примесей воздуха в лабораторных условиях. Для разгона оболочек и сжатия газа в эксперименте использован блок ВВ с массой  $\sim 55$  кг в тротиловом эквиваленте.

Для наполнения сферических камер в условиях полигона использовалась уникальная многофункциональная малогабаритная система напуска высокого давления, в составе которой применялись металлогидридный источник дейтерия на основе ванадия [19] и термокомпрессор, состоящий из двух емкостей высокого давления с нагревательными элементами. Данная установка позволяет дистанционно заполнять газом экспериментальные сборки объемом 3 литра до давлений 50 МПа. Принципиальное устройство системы напуска при проведении эксперимента представлено на рис. 2.

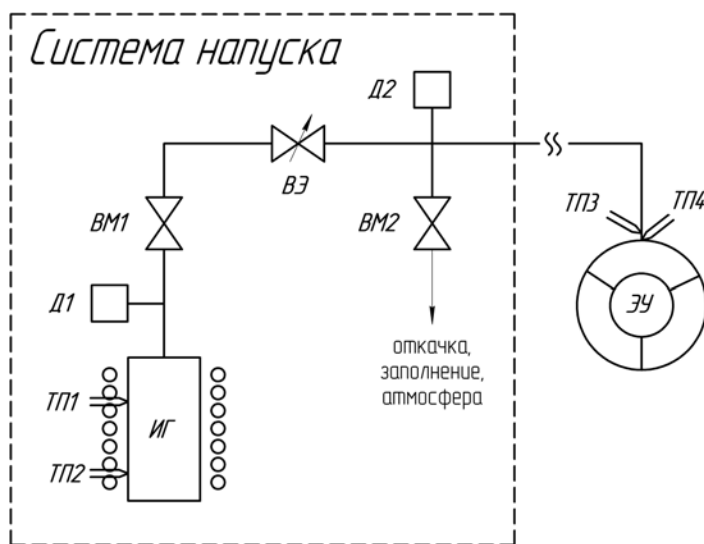


Рис. 2. Принципиальная схема системы напуска: ВМ1, ВМ2 – механические вентили; ВЭ – вентиль с электромеханическим приводом; Д1, Д2 – датчики давления АР1703; ТП1-ТП4 – термопары хромель-алюмель; ИГ – источник газа; ЭУ – экспериментальное устройство

Эксперименты проведены в постановке, показанной на рис. 3. Теневое изображение границ внутренней оболочки, сжимающей исследуемый газ, получено при одновременном использовании тормозного излучения трех мощных бетатронов (1) с граничной энергией электронов  $\approx 60$  МэВ [6], расположенных под углами  $45^\circ$  друг к другу в защитном сооружении (2). Особенно

стью рентгенографического комплекса является возможность каждого излучателя работать в трехимпульсном режиме, что позволяет за один эксперимент регистрировать до девяти фаз движения оболочки и таким образом проследить за всей динамикой процесса сжатия газа. Это облегчает проблемы воспроизводимости опытов, чего невозможно добиться при использовании однокадровой системы регистрации [1, 2]. При исследовании движения оболочки для каждого бетатрона используется индивидуальная оптико-электронная система детектирования, имеющая квантовую эффективность  $\sim 40\%$  и динамический диапазон регистрации  $\sim 10^3$ . В качестве гамма-конверторов в данной системе используются монокристаллы йодистого натрия, активированного теллуrom, NaI(Tl)  $\varnothing 150$  мм ( $\lambda_{\max} = 410$  мм, время высвечивания 250 нс) и силикат лютеция LSO  $\varnothing 80$  мм ( $\lambda_{\max} = 420$  мм, время высвечивания 50 нс) [6].

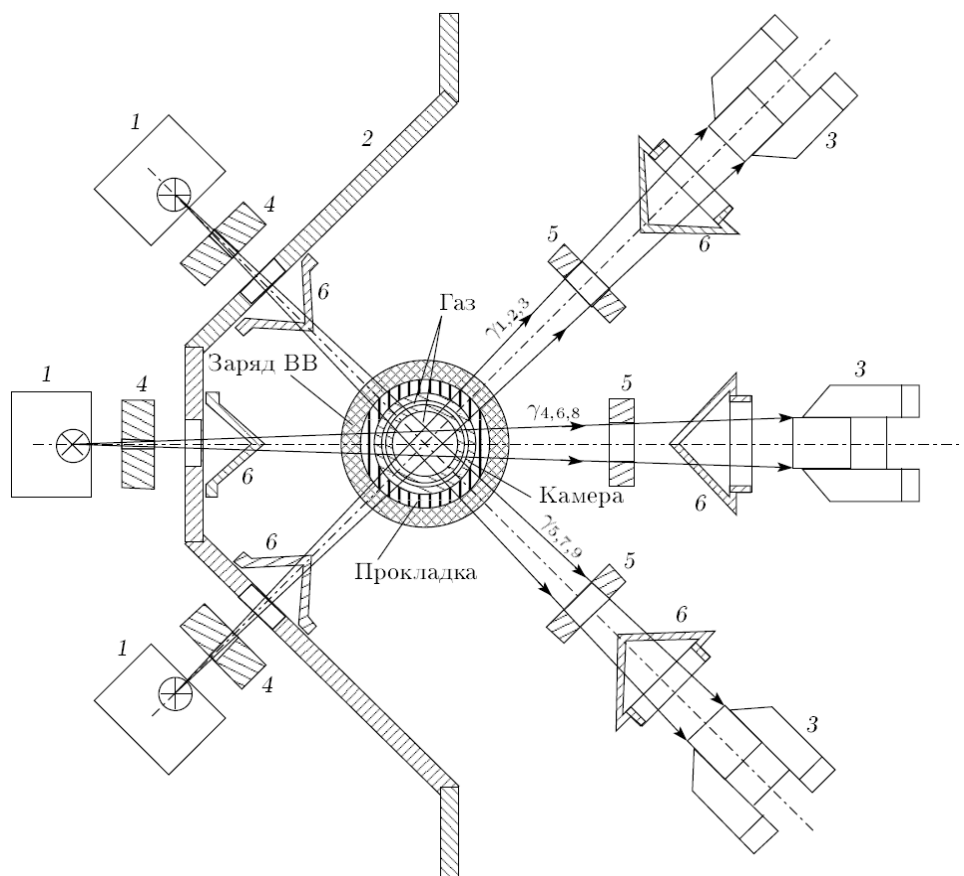


Рис. 3. Схема эксперимента по измерению квазиизэнтропической сжимаемости газов

Для устранения влияния рассеянного излучения на высокочувствительные регистраторы (3) размер поля регистрации в каждой из трех проекций ограничивается свинцовыми коллиматорами (4) и (5). Для защиты бетатронов (1) и оптико-электронных регистраторов рентгеновского излучения (3) применены алюминиевые конуса (6).

Ввиду трудностей прямого измерения давления в наших опытах, давление в газе определяли из газодинамических расчетов с учетом использования реальных термодинамических и прочностных свойств всех элементов экспериментальных устройств. Расчеты выполнены по одномерной газодинамической программе [11], предназначенной для численного решения одномерных нестационарных газодинамических задач различной геометрии с учетом теплопроводности и упругопластических свойств среды, из которых получены  $R(t)$  диаграммы движения границ оболочек сферического устройства и распределения давления и температуры в плазме дейтерия (гелия) по радиусу полости на момент максимального сжатия. Продукты взрыва ВВ на основе гексогена описаны уравнением состояния из [12]. Для обеих оболочек из стали использовали уравнение состояния железа [13]. Это однофазное уравнение состояния хорошо описывает ударную адиабату, но сглаживает  $\alpha$ - $\epsilon$  фазовый переход первого рода при  $P \sim 13$  ГПа. Расчет с учетом фазового перехода в железе не привел к существенному изменению результатов. Упругопластические свойства стали для внешнего каскада не учитывались (использовалось гидродинамическое приближение). Для внутренней оболочки влияние упругопластических свойств учитывалось по модели динамического деформирования [14] со специально подобранными для стали коэффициентами. Разрушение стали для обеих оболочек описывалось моделью «хрупкого» откола с параметром  $\sigma_{отк} = -4$  ГПа.

Для дейтерия использовалось уравнение состояния из [15], калиброванное по экспериментальным данным [1, 2]. Для гелия уравнение состояния в табличной форме рассчитано по модифицированной модели сжимаемого коволюма [15, 16] с использованием результатов расчетов методом Монте-Карло термодинамических свойств жидкости с обратным степенным потенциалом взаимодействия между частицами  $\phi(r) = \epsilon(\sigma/r)^n$  [17].

Окончательный подбор параметров расчетной схемы экспериментальной конструкции проводился по результатам тестирования движения УВ по элементам конструкции и рентгенограмме сферической оболочки на начальной стадии ее движения (момент первого рентгенографирования), когда влиянием исследуемого газа можно пренебречь.

## Результаты экспериментов

Проведены четыре эксперимента: по два опыта с дейтерием и гелием. Начальные параметры газа перед экспериментом приведены в табл. 1.

Таблица 1

Начальные параметры газа в экспериментах

| № опыта | № устройства | газ            | $T_0, ^\circ C$ | $P_0, \text{МПа}$ | $\rho_0, \text{г/см}^3$ |
|---------|--------------|----------------|-----------------|-------------------|-------------------------|
| 1       | I            | D <sub>2</sub> | 19,1            | 12,8              | 0,020                   |
| 2       |              | He             | 27,2            | 16,7              | 0,025                   |
| 3       | II           | He             | 29,4            | 27,0              | 0,038                   |
| 4       |              | D <sub>2</sub> | 28,8            | 26,4              | 0,037                   |

Среднюю плотность сжатого газа измеряли по радиусу внутренней границы оболочки (ВГО) внутреннего каскада устройства в момент максимального сжатия газа. В предположении сохранения массы сжатого вещества его плотность для сферического устройства вычисляли из выражения:

$$\rho = \rho_0 \cdot (R_0 / R_{\min})^3, \quad (1)$$

где  $\rho_0$  – начальная плотность газа,  $R_0$  и  $R_{\min}$  – внутренний радиус оболочки в исходном состоянии и в момент ее «остановки», измеренный по рентгенограмме. Для конкретного эксперимента это значение является предельно достижимым. При этом ошибка измерения плотности в основном определяется ошибкой измерения размера полости оболочки и, следовательно, существенно зависит от качества рентгеновского снимка и способа его обработки.

Одной из основных задач одномерных расчетов является необходимость в тех или иных предположениях воспроизвести движение УВ по элементам устройства и положение оболочек на момент первого рентгенографирования. Выбирая энергетику заряда ВВ на стадии почти свободного полета оболочки, когда наличие газа в центральной полости еще кардинально не влияет на ее скорость, в некоторой степени исключается обратное влияние уравнения состояния исследуемого газа. Это «исключение» не является полным. Газ, находясь в полости между оболочками, влияет на передачу энергии от первого каскада ко второму. Однако, как показывают одномерные газодинамические расчеты, из-за небольшой его массы и кратковременности взаимодействия оболочек, это влияние не очень сильное. Большую часть времени этот газ находится в слабо сжатом состоянии, и даже его максимальное давление в 50 раз меньше достигаемого в центральной полости.

Рассмотрим более подробно эксперимент по квазиизэнтропическому сжатию гелия, в котором достигнуто давление  $\sim 4750$  ГПа.

Сравнение рассчитанных  $R(t)$  траекторий и экспериментальных данных для этого опыта приведено на рис. 4. Там же показан ряд экспериментальных рентгенограмм, на которых эквивалентный радиус газовой полости нанесен пунктиром. Как видно из рисунка, при выбранной методике тестирования результаты расчета хорошо описывают как время ( $t_1$ ) прихода УВ на внешнюю границу первого каскада устройства ( $m.1$ ), время ( $t_2$ ) первого рентгенографирования ( $m.2$ ), измеренный интервал времени  $\Delta t = t_2 - t_1$ , так и размеры оболочки в остальные моменты сжатия, что и позволяет использовать результаты расчета для оценки давления сжатой газовой плазмы.

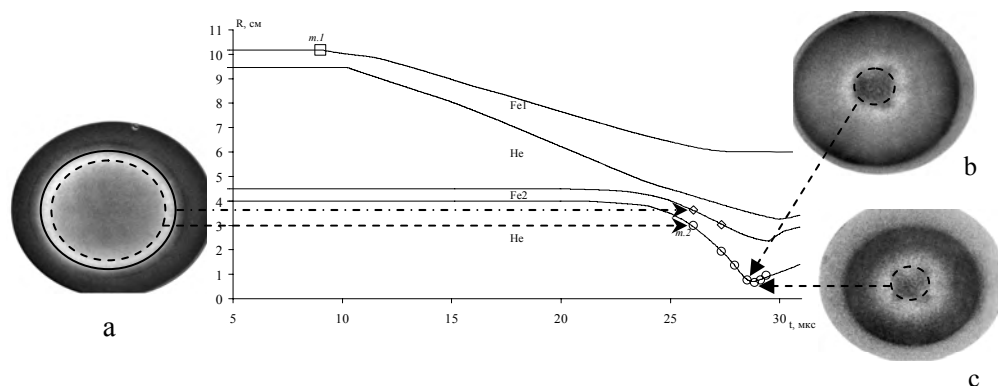


Рис. 4.  $R(t)$  диаграммы движения оболочек экспериментального устройства, времена отсчитываются от начала детонации заряда ВВ # – электроконтактные измерения движения УВ при газодинамическом исследовании устройства; результаты рентгенографирования: М – внешняя граница второго каскада (Fe2); . – внутренняя граница второго каскада (Fe2) Изображения: а)  $t = 26,06$  мкс; б)  $t = 28,52$  мкс; в)  $t = 28,85$  мкс (момент максимального сжатия) Пунктиром показаны границы оболочек, полученные в результате обработки рентгенограмм

Распределения давления и температуры по радиусу полости, полученные из газодинамического расчета на момент максимального сжатия гелия, приведены на рис. 5. Средневзвешенное давление по всей массе сжатого гелия в этом эксперименте составляет величину  $P_{ВЗВ} = 4750$  ГПа. При этом экспериментально измеренная величина  $\rho_{\text{экс}} = (8,4 \pm 1,9)$  г/см<sup>3</sup> согласуется с рассчитанным значением  $\rho_{\text{ср}} = 7,2$  г/см<sup>3</sup> в пределах 15 %.

Внутренняя и внешняя границы второго каскада экспериментального устройства в настоящей работе получены методом функциональной трассировки [18]. Отметим, что используемая в экспериментах аппаратура позволяет уточнять полученные данные путем рентгенографирования газовой полости в момент «остановки» одновременно всеми бетатронами, составляющими диагностический комплекс.

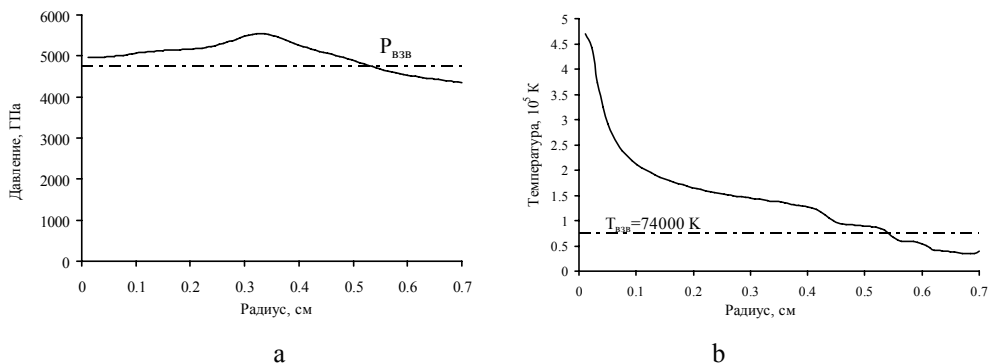


Рис. 5. Квазиизэнтропическая сжимаемость газообразного гелия. Распределения: давления – (а), температуры – (б)

На рис. 6 и 7 представлены все имеющиеся на данный момент результаты исследований квазиизэнтропической сжимаемости дейтерия и гелия.

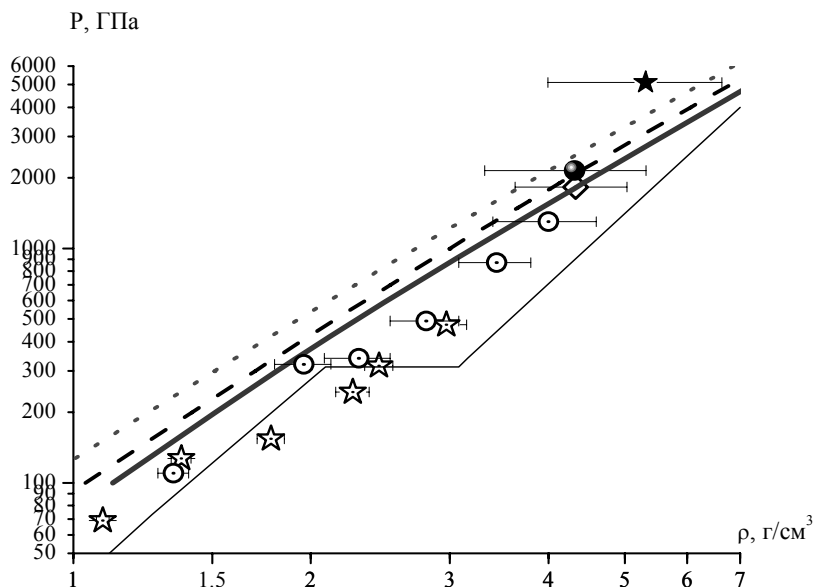


Рис. 6. Квазиизэнтропическая сжимаемость газообразного дейтерия. Расчеты: — — — — — изотерма  $T_0 = 0$  [15], — — — — — изэнтропа  $S/R = 16$  [22], — — — — — изэнтропа  $S/R = 18$  [22], ····· — изэнтропа  $S/R = 20$  [22]. Эксперименты: ○ — [1, 2], ☆ — [3], ◇ — [25], ● — [8], ★ — данная работа

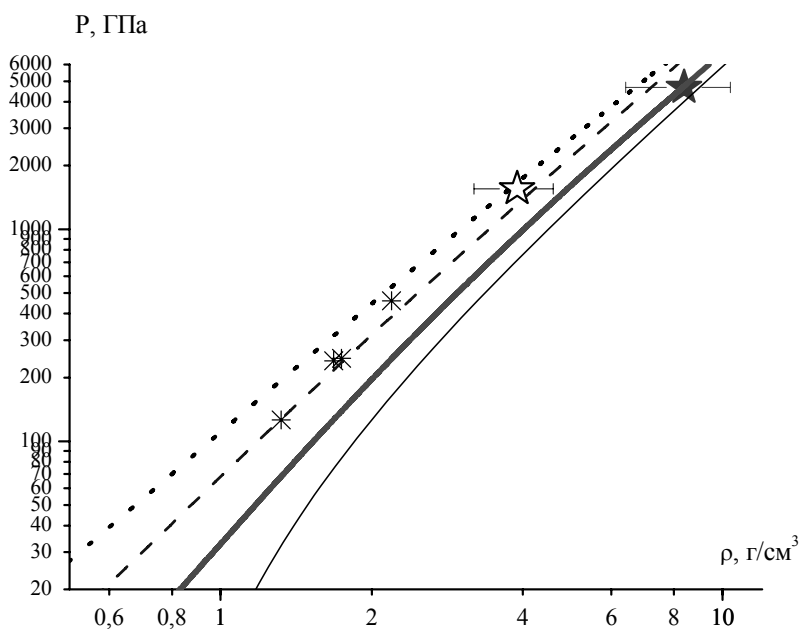


Рис. 7. Квазиизэнтропическая сжимаемость газообразного гелия. Расчеты: — — — — — изотерма,  $T_0 = 0$ ; — — — — — изэнтропа,  $r_0 = 0,02 \text{ г/см}^3$ ; ····· — изэнтропа,  $r_0 = 0,025 \text{ г/см}^3$ ; — — — — — изэнтропа,  $r_0 = 0,038 \text{ г/см}^3$ . Эксперименты: ☆ — [8], ★ — [23], \* — [9]

В табл. 2 представлены результаты, полученные авторами во ВНИИЭФ с использованием двухкаскадных экспериментальных устройств.

Таблица 2

## Результаты экспериментов

| № опыта | № устр. | газ            | $R_{\min}$ , мм | $\sigma$ , мм | $\rho_{\text{exp}}$ , г/см <sup>3</sup> | $P$ , ГПа | $\rho_{\text{calc}}$ , г/см <sup>3</sup> | $T_{\text{calc}}$ , К |
|---------|---------|----------------|-----------------|---------------|-----------------------------------------|-----------|------------------------------------------|-----------------------|
| 1       | I       | D <sub>2</sub> | 9,1             | 0,89          | $4,2 \pm 0,9$                           | 2210      | 4,6                                      | 22000                 |
| 2       |         | He             | 10,0            | 0,65          | $3,8 \pm 0,7$                           | 1580      | 3,4                                      | 74000                 |
| 3       | II      | He             | 6,6             | 0,49          | $8,4 \pm 1,9$                           | 4750      | 7,2                                      | 72000                 |
| 4       |         | D <sub>2</sub> | 7,6             | 0,63          | $5,3 \pm 1,3$                           | 5450      | 7,6                                      | 24500                 |

Из рис. 6 и 7 и табл. 2 видно, что авторами в области давлений 1500...5000 ГПа впервые исследована квазиизэнтропическая сжимаемость дейтерия и гелия. Результаты экспериментов с учетом погрешности согласуются с проведенными расчетами. Для уточнения результатов в области давлений ~5000 ГПа авторами предполагается провести дополнительные эксперименты.

## Список литературы

1. Григорьев Ф. В., Кормер С. Б., Михайлова О. Л. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1972. 16. 286.
2. Григорьев Ф. В., Кормер С. Б., Михайлова О. Л. и др. // ЖЭТФ. 1978. 75. 1683.
3. Fortov V. E., Ilkaev R. I., Arinin V. A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. 99. 185001.
4. Мочалов М. А. Свойства инертных газов и дейтерия при ударном и квазиизэнтропическом сжатиях до давлений ~1500 ГПа: Дис. на соискание ученой степени д-ра физ.-мат. наук. Саров, 2008. С. 222.
5. Павловский А. И., Кулешов Г. Д., Склизов Г. В. и др. // ДАН СССР. 1965. 160. 68.
6. Kuropatkin Yu. P. et al. In: 11th IEEE Pulsed Power Conference / Digest of technical papers, Ed. by G. Cooperstein, I. Vikovitsky. 1997. P. 1663.
7. Мочалов М. А., Ильяев Р. И., Фортвов В. Е. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2010. 92. 336.
8. Мочалов М. А., Ильяев Р. И., Фортвов В. Е. и др. // ЖЭТФ. 2012.
9. Жерноклетов М. В., Аригин В. А., Бузин В. Н. 65 лет ВНИИЭФ. Физика и техника высоких плотностей энергии. Вып. 2 / Под ред. Р. И. Ильяева и др. Саров, 2011. С. 178.
10. Огородников В. А., Михайлов А. Л., Бурцев В. В. и др. // ЖЭТФ. 2009. 136. 615.
11. Гаврилов Н. Ф., Иванова Г. Г., Селин В. И. и др. // ВАНТ. Сер. Методики и программы численного решения задач математической физики. 1982. Вып. 3. 11.
12. Евстигнеев А. А., Жерноклетов М. В., Зубарев В. Н. // ФГВ. 1976. 12. 758.

13. Глушак Б. Л., Гударенко Л. Ф., Стяжкин Ю. М. // ВАНТ. Сер. Матем. моделирование физических процессов. 1991. Вып. 2. 57.
14. Глушак Б. Л., Игнатова О. Н. // Там же. 1998. Вып. 2. 45.
15. Копышев В. П., Хрусталеv В. В. // ПМТФ. 1980. № 1. 122.
16. Копышев В. П. // Там же. 1971. № 10. 1304.
17. Hoover W. G., Gray S. G., Johnson K. W. // J. Chem. Phys. 1971. 55. 1128.
18. Аринин В. А. Цифровая обработка сигналов, 2006, № 2; V. A. Arinin, B. I. Tkachenko, Pattern Recognition and Image Analysis. 2010. 19. 63.
19. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A. High-Pressure Hydrogen Isotope Sources Based on Vanadium Hydride // Hyperfine Interactions. 2001. Vol. 138. P. 403.
20. Ternovoi V. Ya., Filimonov A. S., Pyalling A. A. et al. SCCM-2001 / Ed. by M. D. Furnish et al. AIP Press, New York. 2002. P. 107.
21. Nellis W. J., Holmes N. C., Mitchell A. C. et al. // Phys. Rev. Lett. 1984. 53. 1248.
22. Урлин В. Д. Уравнения состояния и фазовые диаграммы изотопов водорода: Препринт. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2011.
23. Мочалов М. А., Илькаев Р. И., Фортов В. Е. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2012. 96. 172.

Рис. 1. Исследованные в работе [1] соединения  $Ti^{3+}$

В спектре аниона  $[\text{TiH}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^-$  (4, рис. 1) отчетливо проявляется взаимодействие неспаренного электрона ( $g = 1,992$ ) с двумя эквивалентными гидридными протонами ( $a_{\text{H}} \approx 7$  Гс), обуславливающими триплет с распределением интенсивностей 1:2:1 (рис. 2).

Расщепление каждой линии триплета обусловлено взаимодействием с десятью эквивалентными цикlopентадиенильными водородами ( $a_{\text{H}} \approx 0,4$  Гс). Расположение двух ароматических колец не является строго параллельным, но за счет неограниченного вращения колец вдоль оси связи, проходящей через атом титана, взаимодействие неспаренного электрона с каждым цикlopентадиенильным водородом будет эквивалентным.

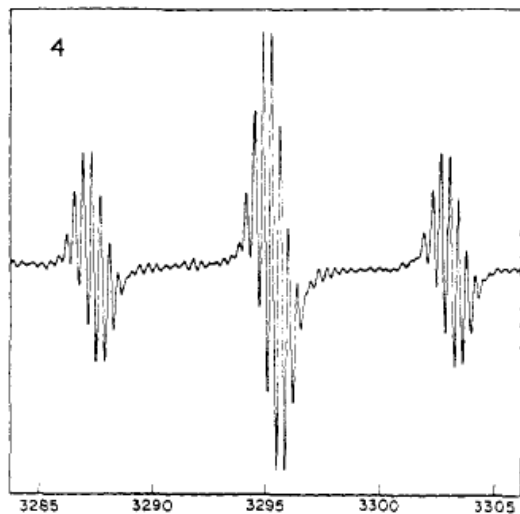


Рис. 2. Спектр ЭПР аниона  $[\text{TiH}_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^-$  [1]

Замещение гидридных водородов на алкильные и аллильные комплексы (рис. 1) приводит к значительным изменениям в спектрах ЭПР, что позволяет изучать структуру образовавшихся комплексов с помощью ЭПР спектроскопии.

### **Изучение дефектов, образующихся при легировании кремния металлами в атмосфере, содержащей пары воды**

В работе [2] изучались дефекты, образующиеся при легировании кремния платиной в атмосфере, содержащей пары воды. Дефекты образовывались в результате диффузии водорода в материал подложки с последующим захватом водорода атомами платины. Первый центр –  $\text{Pt-H}_2$  образовывался при быстром охлаждении образца до комнатной температуры; второй центр –  $\text{Si-NL53}$  – при медленном охлаждении образца.

Спектр ЭПР центра  $\text{Pt-H}_2$  представлен на рис. 3. Спектр состоит из трех групп линий, обусловленных существованием двух изотопов платины:  $^{194}\text{Pt}$  ( $I = 0$ ) и  $^{195}\text{Pt}$  ( $I = 1/2$ ). Сверхтонкую структуру внутри каждой группы авторы работы [2] объясняют присутствием двух эквивалентных атомов водорода.

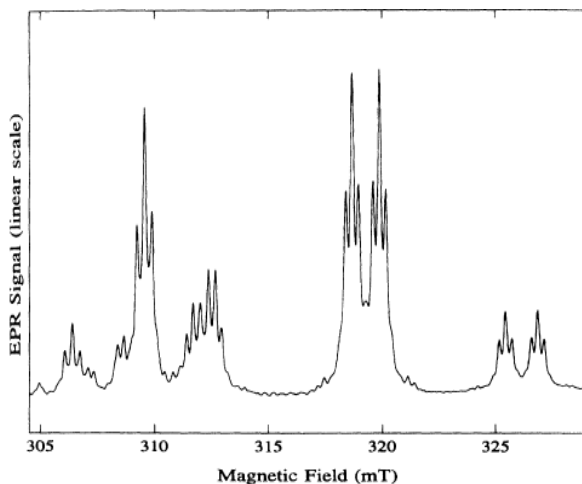


Рис. 3. Спектр ЭПР центра Pt-H<sub>2</sub>, внешнее магнитное поле направлено вдоль оси <100>. T = 7,5 K [2]

Угловая зависимость спектра ЭПР (рис. 3) описывается спиновым Гамильтонианом [2]:

$$H_{\text{Pt-H}_2} = \mu_B \bar{B} g \bar{S} + \bar{S} A^{\text{Pt}} \bar{I}^{\text{Pt}} = \sum_{k=1}^2 \bar{S} A_k^{\text{H}} \bar{I}_k^{\text{H}},$$

Из аппроксимации угловой зависимости спектров ЭПР были определены  $g$ -факторы и константы сверхтонкого взаимодействия с ядрами платины и водорода.

На рис. 4 представлен спектр ЭПР образца, приготовленного в атмосфере, содержащей пары тяжелой воды. Различие в спектрах ЭПР Pt-H<sub>2</sub> и Pt-D<sub>2</sub> объясняется различием ядерных спинов и магнитных моментов. Обнаружен небольшой сдвиг  $g$ -фактора для дейтерированного образца, что авторы работы [2] связывают с различием в массе атомов дейтерия и протия.

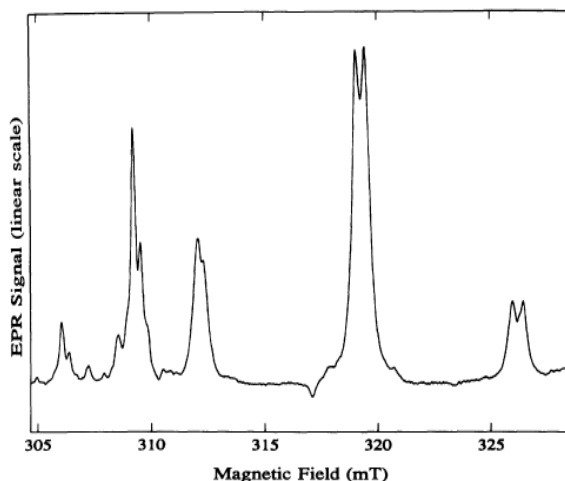


Рис. 4. Спектр ЭПР центра Pt-D<sub>2</sub> (дейтерированный образец), внешнее магнитное поле направлено вдоль оси <100>. T = 7,5 K [2]

Спектр ЭПР центра Si-NL53 представлен на рис. 5. Спектр состоит из пяти групп линий, обусловленных присутствием трех эквивалентных атомов платины. Сверхтонкую структуру внутри каждой группы авторы работы [2] объясняют присутствием шести эквивалентных атомов водорода. Из угловой зависимости спектров ЭПР центра Si-NL53 в работе [2] были определены  $g$ -факторы и константы сверхтонкого взаимодействия с ядрами платины и водорода.

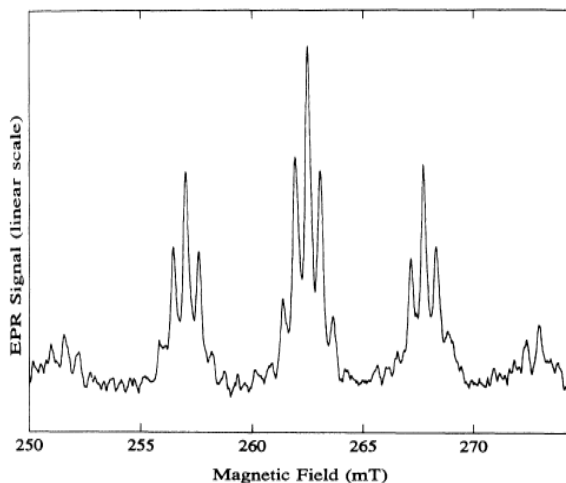


Рис. 5. Спектр ЭПР центра Si-NL53, внешнее магнитное поле направлено вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ .  $T = 7,5 \text{ K}$  [2]

Исходя из анализа распределения электронной плотности в комплексах  $\text{Pt-H}_2$  и Si-NL53, определенной из констант сверхтонкого взаимодействия, а так же учитывая взаимное расположение  $g$  и  $A$  тензоров, авторами работы [2] были определены структуры обоих дефектов (рис. 6 и 7).

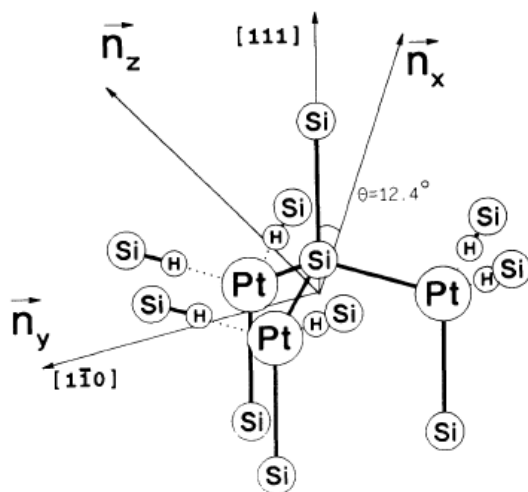


Рис. 6. Структура Si-NL53, предложенная в работе [2].  $\mathbf{n}_x$ ,  $\mathbf{n}_y$ ,  $\mathbf{n}_z$  — направление главных осей тензора сверхтонкого взаимодействия платины

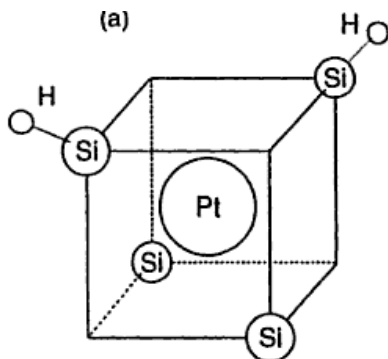


Рис. 7. Структура Pt-H<sub>2</sub>, предложенная в работе [3]

### Изучение влияния водорода на аустенитную нержавеющую сталь

В работе [4] изучалось влияние водорода на аустенитную нержавеющую сталь Cr18Mn20N0.88.

Легирование водородом проводилось в растворе  $1\text{NH}_2\text{SO}_4 + 125\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  NaAsO<sub>2</sub> с использованием платинового анода при плотности тока  $10\text{--}50\text{ mA}/\text{cm}^2$ .

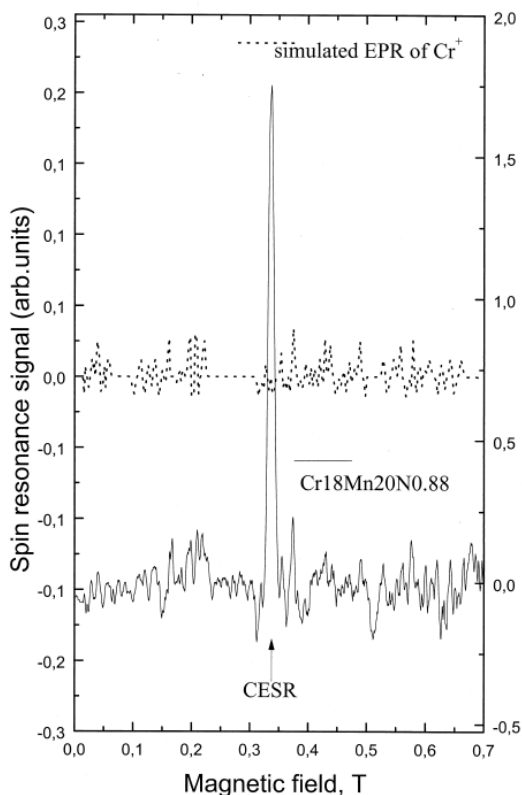


Рис. 8. Спектр ЭПР стали Cr18Mn20N0.88, не легированной водородом, пунктиром обозначен симулированный спектр ЭПР Cr<sup>+</sup>. T = 77 K [4]

Спектр ЭПР стали Cr18Mn20N0.88 не легированной водородом изображен на рис. 8. Интенсивная линия (обозначена, как CESR на рис. 8) с  $g = 2,04$  соответствует электронам проводимости. Большее, по сравнению со свободным электроном значение  $g$ -фактора, свидетельствует об обменном взаимодействии с локализованными магнитными моментами [4].

Группа линий низкой интенсивности (рис. 8) соответствует одиночному атому хрома, имеющему междоузельный атом азота в ближайшем окружении. Данный центр описывается следующими спектроскопическими параметрами:  $S = 5/2$ ,  $D = 0,0925$  Тл (константа кристаллического поля),  $A = 0,012$  Тл,  $g_{\parallel} = 1,981$  и  $g_{\perp} = 1,981$  [4].

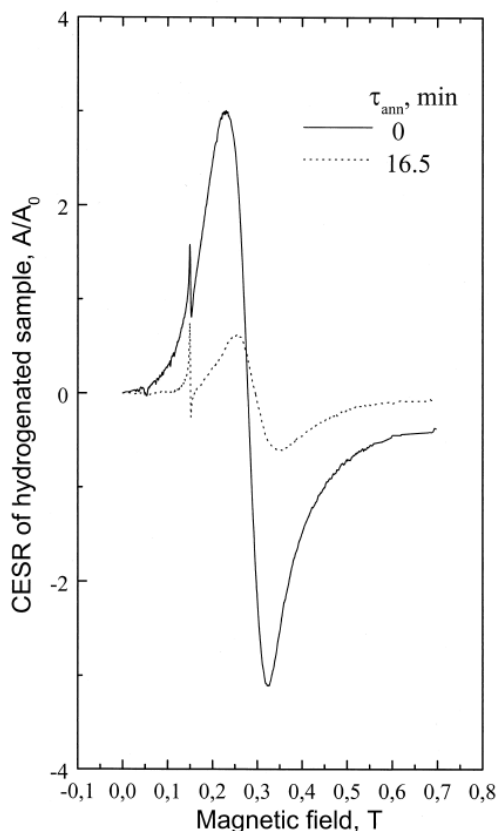


Рис. 9. Спектр ЭПР стали Cr18Mn20N0.88, легированной водородом при различном времени отжига (0 и 16,5 минут).  $T = 77$  К [4]

Легирование водородом приводит к значительным изменениям в спектре ЭПР стали Cr18Mn20N0.88 (рис. 9). Исчезает сигнал от локализованного центра  $\text{Cr}^+$ , что авторы работы [4] объясняют косвенным обменным взаимодействием  $d$ -электронов  $\text{Cr}^+$  с электронами проводимости через атомы водорода.

Легирование водородом значительно увеличивает интенсивность и ширину линии, отвечающей электронам проводимости. Линия становится более симметричной, что связано с увеличением электрического сопротивления, вызванным легированием водородом (рис. 9). При выведении водорода из образ-

ца интенсивность линии уменьшается, после полного выведения водорода спектр становится идентичным со спектром, изображенным на рис. 8.

Значительное увеличение концентрации электронов проводимости указывает на увеличение атомарных связей металлического характера [4]. Металлические связи слабее ковалентных связей и более склонны к пластичной деформации. Таким образом, авторы работы [4] делают вывод о том, что легирование водородом стали Cr18Mn20N0.88 приводит к увеличению атомарных связей металлического характера в данном соединении.

### Заключение

На примере ряда статей показано, что с помощью детального анализа спектроскопических характеристик спектров ЭПР гидридов переходных металлов возможно определять структуру ближайшего окружения гидрода металла (расстояние между атомами и их взаимное расположение). Анализируя концентрацию электронов проводимости, определяемую из спектров ЭПР, в сплавах, содержащих водород, возможно оценивать характер межатомного взаимодействия.

Важно отметить возможность исследования изотопного состава вещества с помощью ЭПР спектроскопии при изучении систем, содержащих атомы водорода и гелия. Это возможно благодаря различию ядерных спинов и магнитных моментов их изотопов, что приводит к различному положению в спектре линий, соответствующих различным изотопам.

Присутствие  $^4\text{He}$  в веществе не должно существенно сказаться на спектрах ЭПР ввиду отсутствия у него магнитного момента. Наличие  $^3\text{He}$  наоборот должно привести к появлению сверхтонкой структуры благодаря большому магнитному моменту. Ввиду большего, по сравнению с атомом водорода, ионного радиуса, присутствие атомов гелия должно приводить к большему сдвигу g-фактора парамагнитного центра.

ЭПР спектроскопия имеет ряд ограничений при исследовании гидридов металлов. Во-первых, основное состояние парамагнитного центра должно быть вырожденным. Во-вторых, большая концентрация парамагнитных центров вызывает сильные обменные взаимодействия, что уширяет линии ЭПР, препятствуя определению спектроскопических параметров и установлению структуры центра.

Так же возможны трудности при изучении методом ЭПР стали, легированной водородом. Например, присутствие Ni в аустенитной стали вызывает появление ферромагнетизма при легировании водородом, что препятствует измерению спектров ЭПР [4, 5]. По этой причине невозможно исследовать методом ЭПР влияние водорода на сталь Cr18Ni16Mn10 [4, 5].

### Список литературы

1. Brintzinger H. H. // J. Am. Chem. Soc. 1967. Vol. 89. P. 6871–6877.
2. Höhne M. EPR spectroscopy of platinum-hydrogen complex in silicon // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. P. 13424–13429.

3. Williams P. M. Structure-sensitive spectroscopy of transition-metal-hydrogen complexes in silicon // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol. 70. P. 3816–3819.
4. Shivanyuk V. N. Effect of hydrogen on atomic bonds in austenitic stainless steel // *Scripta mater.* 2001. Vol. 44. P. 276–2773.
5. Gavriljuk V. G. Electronic effect on hydrogen brittleness of austenitic steels // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. P. 0837231–0837239.

## ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОСЕТОЧНЫХ МЕТОДОВ В МАТЕМАТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ

*В. В. Попов*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.

Показана идея использования многосеточных методов при численном моделировании физико-химических процессов, что позволяет повысить скорость сходимости численного решения к точному и уменьшить размерность итоговой системы линейных алгебраических уравнений, решаемой на каждой итерации.

### Введение

В настоящее время в мире при проведении НИОКР широко используется математическое моделирование различных физико-химических процессов. При описании таких процессов используются дифференциальные уравнения, в том числе в частных производных. Сложность таких дифференциальных уравнений, как правило, не позволяет найти их аналитическое решение, поэтому ищется приближенное решение с использованием численных методов. При этом нужно получить максимально точное решение исходной дифференциальной задачи при заданных и ограниченных ресурсах компьютера. Для дискретизации исходной задачи часто используются конечно-разностные методы, метод конечных элементов и метод конечных объемов. Применение многосеточных методов позволяет получить решение дискретной задачи за меньшее количество арифметических операций (существует утверждение [1], что многосеточный метод в большинстве случаев единственный метод, который хорошо справится с данной задачей за  $O(N)$  арифметических действий). При этом стоит отметить, что на сегодняшний день очень многие уравнения в частных производных (но не любые), имеющие физический смысл, можно решить, используя указанные методы дискретизации и многосеточные методы.

В лекции-докладе изложена идея метода, приведен пример реализации, что должно помочь студентам, аспирантам и молодым специалистам, использующим математическое моделирование в научных исследованиях, более эффективно численно решать поставленные задачи и способствовать лучшему пониманию возможностей и внутреннего устройства современных инженерных пакетов программ. При подготовке материала использованы работы [1, 2]. В силу необходимости компактного изложения материала, доказательства различных утверждений не приводятся, их можно найти, например, в [1, 2].

## История метода

Впервые идея многосеточных методов была изложена в 60-е годы 20 века в работах советских математиков Федоренко [3] и Бахвалова [4]. В то время эти работы не привлекли широкого внимания. Позже в 70-е годы метод был заново открыт в работах Брандта [5, 6] и Хакбуша [7], после чего количество публикаций по данному методу резко выросло. В 80-е годы сформировалась современная теория многосеточных методов. Стоит отметить монографию Хакбуша [8], где была изложена абстрактная теория многосеточных методов и приведено описание многих приложений, и монографию Шайдурова [2], требующую серьезной математической подготовки.

## Некоторые базовые факты и понятия численных методов

Идею метода можно проиллюстрировать на примере решения одномерного стационарного уравнения диффузии с нулевыми граничными условиями, но сначала необходимо напомнить некоторые факты и базовые понятия.

Численное решение уравнений математической физики (уравнения и системы уравнений в частных производных, описывающие физико-химические процессы), как правило, сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) для  $n$  неизвестных, каждая из которых является значением искомой функции в некоторой точке пространства в некоторый момент времени. Для этого используются различные методы дискретизации (конечные разности, конечные элементы, конечные объемы). Такие СЛАУ могут быть записаны в матрично-векторной форме:

$$Ax = b, \quad (1)$$

где:  $A \in R^{n \times n}$  – заданная матрица, структура и свойства которой существенно зависят от решаемой задачи;  $b \in R^n$  – заданный вектор;  $x \in R^n$  – вектор из  $n$  искомых неизвестных. Матрица  $A$  предполагается обратимой, т. е.  $\det A \neq 0$ .

Для решения СЛАУ существуют прямые (точные) и итерационные методы (приближенные с заданной точностью). Достоинством прямых методов, например, метода Гаусса, является получение точного решения, но метод требует  $O(n^3)$  арифметических операций для решения СЛАУ с произвольной матрицей  $A$ , что делает метод неприемлемым при большом количестве неизвестных ( $10^6$  и выше). Достоинствами же итерационных методов (простой итерации, Якоби, Гаусса–Зейделя и др.) являются, как правило, меньшее количество арифметических операций, необходимых для нахождения приближенного решения с заданной точностью, и меньший объем занимаемой оперативной памяти, что является следствием сильной разреженности матрицы  $A$ .

Любой итерационный метод можно представить в следующем виде. Если задан вектор  $x^i$  ( $i$ -индекс), рассматриваемый как приближение к неизвестному вектору  $x$  из (1), то новое приближение  $x^{i+1}$  можно искать из соотношения:

$$W(x^{i+1} - x^i) = b - Ax^i, \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

Для практической реализации здесь необходимо выбрать: начальное приближение  $x^0$  (например  $x^0 = 0$ ); вспомогательную матрицу  $W$  (простой, но не самый удачный способ положить ее равной единичной матрице); критерий остановки (например, для выбранной нормы  $\|\cdot\|$  и  $\varepsilon > 0$  решение  $x^i$  достаточно хорошее если  $\|b - Ax^i\| \leq \varepsilon$ ). Матрицу  $W$  или  $W^{-1}$  называют *переобуславливателем*, а вычисление  $x^{i+1}$  при заданном  $x^i$  называют *итерацией*.

Метод сходится, если норма ошибки метода (величина  $e^i = x - x^i$  является ошибкой метода) стремится к нулю:

$$\|e^i\| \rightarrow 0, \quad i \rightarrow \infty.$$

Метод имеет геометрическую сходимость с показателем  $q \in [0, 1)$ , если на каждой итерации норма ошибки сокращается в  $q^{-1}$  раз:

$$\|e^{i+1}\| \leq q \|e^i\|, \quad i = 0, 1, 2, \dots$$

Из (1) и (2) следует, что вектор ошибки удовлетворяет соотношению

$$e^{i+1} = Se^i, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \quad (3)$$

где  $S$  – матрица итераций метода ( $S = I - W^{-1}A$ ,  $I$  – единичная матрица). Отсюда  $x^{i+1}$  удовлетворяет

$$x^{i+1} = Sx^i + g, \quad i = 0, 1, 2, \dots,$$

где  $g$  – вектор, зависящий от  $b$ , но не от  $x^i$ .

Существует достаточно много способов выбора матрицы итераций, которые приводят к упомянутым выше методам: простой итерации ( $W = w^{-1}I$ ,  $w > 0$  – параметр релаксации); Якоби ( $W = D = \text{diag}(A)$ ); Гаусса-Зейделя ( $W = L + D$ ,  $L$  ( $R$ ) – левая (правая) треугольная часть  $A$  в разложении  $A = L + D + R$ ); SOR (Successive Over Relaxation) ( $W = w^{-1}(D + wL)$ ) и другим.

### Идея многосеточного метода, пример двухсеточного метода

Для дальнейшего изложения идеи многосеточных методов рассмотрим одномерное стационарное уравнение диффузии с источником и нулевыми граничными условиями:

$$\begin{aligned} -(k(x)u')' &= f, & x \in (0, 1), \\ u(0) &= u(1) = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Произведем его дискретизацию методом конечных элементов [1].

Выберем пространство  $U_h$  кусочно-линейных непрерывных функций, заданных на отрезке  $[0, 1]$ , который поделен на  $N$  частей длины  $h$ . Конечно-

элементным решением задачи (4) называются функции  $u_h$  из  $U_h$ , удовлетворяющие равенству

$$\int_0^1 k(x) u_h' v_h' dx = \int_0^1 f v_h \quad \forall v_h(x) \in U_h. \quad (5)$$

В качестве функций  $v_h$  выберем в пространстве  $U_h$  базис, состоящий из функций  $\{\psi_h^i\}$ ,  $i = 1, \dots, N-1$ , изображенных на рис. 1 и заданных следующим образом:

$$\psi_h^i = \begin{cases} x/h - (i-1), & x \in [(i-1)h, ih], \\ -x/h + i+1, & x \in [ih, (i+1)h], \\ 0, & \text{иначе.} \end{cases} \quad (6)$$

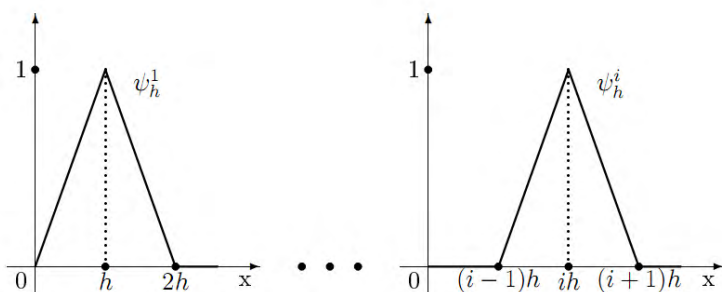


Рис. 1. Базисные функции для кусочно-линейных элементов

Решение  $u_h$  будем искать в виде разложения по базисным функциям ( $z_h \in R^{N-1}$  – вектор коэффициентов  $z_i$  разложения  $u_h$  по базису):

$$u_h = \sum_{i=1}^{N-1} z_i \psi_h^i. \quad (7)$$

Подставив (6) и (7) в (5) получим систему вида  $A_h z_h = f_h$ , где элементы матрицы и вектора правой части вычисляются следующим образом:

$$A_h = \{a_{ij}\}, \quad i, j = 1, \dots, N-1, \quad a_{ij} = \frac{1}{h} \int_0^1 k(x) (\psi_h^i)' (\psi_h^j)' dx, \quad (8)$$

$$f_h = \{f_i\}, \quad i = 1, \dots, N-1, \quad f_i = \frac{1}{h} \int_0^1 f \psi_h^i dx. \quad (9)$$

Для решения системы  $A_h z_h = f_h$  рассмотрим метод Якоби с релаксационным параметром  $w$ , начальное приближение  $z_0$  задано, а последующие приближения при  $i = 0, 1, 2, \dots$  вычисляются следующим образом ( $D = \text{diag}(A_h)$  – диагональная матрица из элементов главной диагонали  $A_h$ ):

$$z^{i+1} = z^i - w D^{-1} (A_h z^i - f_h).$$

Для данного примера метод эквивалентен методу простой итерации

$$z^{i+1} = z^i - w \frac{h^2}{2} (A_h z^i - f_h). \quad (10)$$

О сходимости (10) можно судить по спектру  $A_h$ , найденному из равенства

$$A_h \varphi^k = \lambda_k \varphi^k.$$

Для  $\varphi^k = \sin(\pi k j h)$ ,  $\lambda_k = 4h^{-2} \sin^2(\pi k h/2)$ ,  $k = 1, \dots, N-1$  минимальное и максимальное собственные числа равны  $\lambda_{\min} \leq \pi^2$ ,  $\lambda_{\max} = O(h^{-2})$ . Показатель сходимости для итерационного процесса (10) при оптимальном  $w$  можно оценить как  $1 - O(h^2)$ , а количество итераций, необходимых для решения системы с точностью  $\varepsilon$ , как  $O(h^{-2} \ln \varepsilon^{-1})$ . Из этой оценки следует, что при малых  $h$  (частая сетка) метод сходится очень медленно, а оптимальная сложность ( $O(h^{-1})$  для данной задачи) не достигается.

Теперь рассмотрим только «высокочастотные» собственные функции, т. е.  $\varphi^k$ ,  $k \geq N/2 = 1/(2h)$ . Для таких  $k$  справедливо  $2 = 4 \sin^2(\pi/4) \leq h^2 \lambda_k \leq 4$ .

Выберем  $w = 1/2$  в (10). Тогда для  $S_h = I - \frac{wh^2}{2} A_h$  имеем:

$$|\lambda_k(S_h)| = \left| 1 - \frac{h^2}{4} \lambda_k(A_h) \right| \leq \frac{1}{2}, \text{ при } k \geq \frac{N}{2}.$$

Поскольку матрица итераций ответственна за изменение ошибки в методе, то эта оценка означает, что на высоких гармониках метод Якоби имеет скорость сходимости не хуже чем 0,5. То есть, если вектор ошибки разложить в базисе собственных функций  $\varphi^k$ , то коэффициенты при высоких гармониках ( $k \geq N/2$ ) сокращаются на каждой итерации не меньше чем в два раза. После нескольких итераций вклад высоких гармоник в ошибку будет незначителен.

Теперь необходимо найти итерации для подавления «низкочастотных» компонент в ошибке, т. е.  $\varphi^k$ ,  $k < 1/(2N)$ . Этот шаг будем называть коррекцией с грубой сетки. Здесь необходимо сделать замечания:

– если  $e_h = z_h^i - z_h$  гладкая функция, то она может быть хорошо аппроксимирована на сетке с меньшим количеством узлов;

– ошибка  $e_h$  является решением уравнения  $A_h e_h = d_h$ ,  $d_h = A_h z_h^i - f_h$ .

Таким образом, на грубой сетке можно найти приближение  $e_{2h}$  к  $e_h$ , решая задачу  $A_{2h} e_{2h} = d_{2h}$ . Если  $p: R_{2h} \rightarrow R_h$  – оператор продолжения, то новое приближение  $z_h^{i+1}$  к решению  $z_h$  будет

$$z_h^{i+1} = z_h^i - p e_{2h}. \quad (11)$$

Данное соотношение называется коррекцией с грубой сетки. При этом возникают вопросы:

- Как выбрать оператор продолжения  $p$ ?
- Как выбрать оператор проектирования  $r : R_h \rightarrow R_{2h}$ , чтобы определить невязку на грубой сетке  $d_{2h} = rd_h$ ?
- Как задать оператор  $A_{2h}$  на грубой сетке?

В данных обозначениях выражение (11) может быть переписано

$$z_h^{i+1} = z_h^i - pA_{2h}^{-1}r(A_h z_h^i - f_h). \quad (12)$$

Оператор продолжения  $\bar{p}$  из  $U_{2h}$  в  $U_h$  определяется  $\bar{p}(U_{2h}) = U_{2h}$ , а продолжение в пространствах коэффициентов  $p : R_{2h} \rightarrow R_h$  определяется с помощью изоморфизмов  $P_h : R_h \rightarrow U_h$  и  $P_{2h} : R_{2h} \rightarrow U_{2h}$  :  $p : R_{2h} \xrightarrow{P_{2h}} U_{2h} \subset U_h \xrightarrow{P_h^{-1}} R_h$ . Остюда  $p = P_h^{-1}P_{2h}$ . Для кусочно-линейных элементов действие оператора продолжения  $p$  показано на рис. 2.

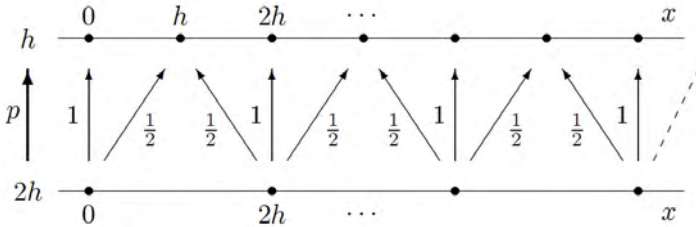


Рис. 2. Оператор продолжения для кусочно-линейных КЭ с грубой сетки на частую

Оператор проектирования с частой сетки на грубую определяется как  $r = p^*$ , где  $p^*$  оператор сопряжения к  $p$ . Для рассматриваемого примера  $r = 0,5p^T$ , здесь фактор 0,5 появляется за счет  $h$  и  $2h$ . Для кусочно-линейных элементов действие оператора проектирования  $r$  показано на рис. 3.

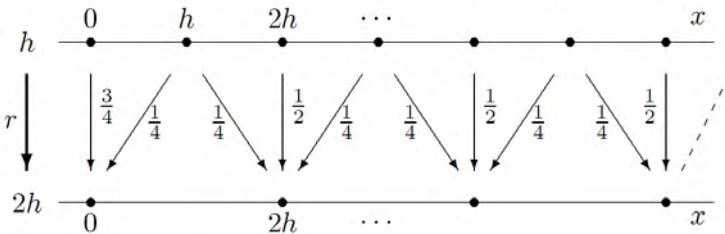


Рис. 3. Оператор проектирования для кусочно-линейных КЭ с частой сетки на грубую

Для выбора оператора  $A_{2h}$  на грубой сетке существует два подхода:

- непосредственная аппроксимация задачи на грубой сетке (прямой подход) в пространстве  $U_{2h}$ , т. е. для рассмотренного примера  $A_{2h}$  из соотноше-

$$\langle A_{2h}z, y \rangle_{R_{2h}} = \int_0^1 k(x)u_{2h}'v_{2h}'dx;$$

– определять  $A_{2h}$  как произведение  $A_{2h} = rA_h p$  (подход Галеркина).

В ряде случаев эти подходы дают разные  $A_{2h}$  на грубой сетке.

Таким образом, для нашего примера двухсеточный метод можно рассмотреть как итерационный, где по заданному приближению  $z_h^k$  следующее приближение  $z_h^{k+1}$  вычисляется в два этапа:

– несколько сглаживаний, например по методу Якоби (общим числом  $\nu$ )

$$\tilde{z}_h^k = S_h z_h^k + g^\nu \quad (\text{здесь } S_h = I - \frac{wh^2}{2} A_h - \text{матрица сглаживающих итераций, } g^\nu -$$

вектор, зависящий только от правой части системы  $f^h$ ,  $\tilde{z}_h^k$  – промежуточное приближение);

–  $z_h^{k+1}$  находится как результат коррекции  $\tilde{z}_h^k$  с грубой сетки, т. е. из (12)

$$z_h^{k+1} = \tilde{z}_h^k - pA_{2h}^{-1}r(A_h \tilde{z}_h^k - f_h).$$

Из этих двух выражений при  $\nu$  сглаживающих итерациях получаем ( $\bar{M}_h$  – матрица итераций двухсеточного метода):

$$z_h^{k+1} = \bar{M}_h z_h^k + \bar{g}^\nu, \quad \bar{M}_h = (I - pA_{2h}^{-1}rA_h)S_h^\nu. \quad (13)$$

Для сходимости метода достаточно, чтобы  $\|\bar{M}_h\| < 1$  в некоторой операторной норме или чтобы  $|\lambda(\bar{M}_h)| < 1$ . В [1] с помощью прямых вычислений и

анализа Фурье показывается, что  $|\lambda(\bar{M}_h)| < \frac{1}{2}$  и  $|\lambda(\bar{M}_h)| \sim \frac{1}{e} \frac{1}{\nu}$ ,  $\nu \rightarrow \infty$  и анало-

гично  $\|\bar{M}_h\| < \frac{1}{2}$  и  $\|\bar{M}_h\| \sim \frac{\sqrt{2}}{e} \frac{1}{\nu}$ ,  $\nu \rightarrow \infty$ . Таким образом норма матрицы итераций двухсеточного метода, в отличие от нормы матрицы базовых итераций, оценивается независимо от  $h$ , а зависимость от числа сглаживающих итераций вида  $O(\nu^{-1})$  характерная для многосеточных методов.

Таким образом, суть двухсеточного метода, как частного случая многосеточного метода, можно свести к следующему:

– делается несколько базовых сглаживающих итераций;

– строится задача для неизвестной ошибки на грубой сетке  $A_{2h}e_{2h} = d_{2h}$  и решается точно;

– после этого вычисляется приближение  $\tilde{e}_h = pe_{2h}$  к ошибке  $e_h$  на частой сетке;

– делается коррекция приближения к решению на частой сетке.

### Классический многосеточный метод

Классический многосеточный метод строится по аналогии с двухсеточным и может рассматриваться как рекурсивное применение двухсеточного

метода с количеством итераций  $\gamma$ . При этом достигается «самая грубая» сетка, на которой система уравнений может быть решена точно, например, с помощью метода Гаусса.

Для формального описания идеи многосеточного метода надо рассмотреть иерархию конечно-элементных пространств:

$$U_0 \subset U_1 \subset \dots \subset U_k \subset \dots \subset U_l = U_h. \quad (14)$$

Соответствующие пространства коэффициентов связаны операторами проектирования и продолжения:

$$\begin{array}{ccccccc} R_0 & \xrightarrow{P} & R_1 & \xrightarrow{P} & \dots & \xrightarrow{P} & R_k & \xrightarrow{P} & \dots & \xrightarrow{P} & R_l = R_h. \\ & \xleftarrow{r} & & \xleftarrow{r} & & \xleftarrow{r} & & \xleftarrow{r} & & \xleftarrow{r} & \end{array}$$

Операторы  $A_l = A_h$  и  $A_k$ ,  $k = 0, \dots, l-1$  заданы (рассчитаны) как описано выше. Заданы:  $\nu$  – количество сглаживающих итераций;  $\gamma$  – количество рекурсивных вызовов метода на каждом уровне в иерархии (14). Одна итерация решения системы  $A_h z_h = f_h$  определяется рекурсивной процедурой  $z^{new} = MGM(l, z^{old}, f_h)$ , где  $z^{old}$  – начальное приближение к  $z_h$ , а  $z^{new}$  – новое приближение. Схематично процедура имеет следующий вид.

$$\bar{z} = MGM(k, z, b)$$

{ if ( $k = 0$ )  $\bar{z} = A_0^{-1}b$ ; //точное решение на самой грубой сетке

If ( $k > 0$ )

{  $z^0 = z$ ,  $z^{i+1} = z^i - W_k^{-1}(A_k z^i - b)$ ,  $i = 0, \dots, \nu - 1$ ; //  $\nu$  базовых итераций – сглаживаний

$d = r(A_k z^\nu - b)$ ; //проектирование невязки на грубую сетку

$y^0 = 0$ ; //начальное приближение к ошибке

$y^{i+1} = MGM(k-1, y^i, d)$ ,  $i = 0, \dots, \gamma - 1$ ; //  $\gamma$  итераций многосеточного метода  
// на грубой сетке

$\bar{z} = z^\nu - p y^\gamma$ ; //коррекция приближения  $z^\nu$  с грубой сетки

};  
}

Одно выполнение процедуры  $z^{new} = MGM(l, z^{old}, f_h)$  является одной итерацией многосеточного метода. Всего выполняется заданное количество итераций или пока норма невязки  $\|A_h z^{new} - f_h\|$  не станет меньше заданного  $\varepsilon$ .

На практике параметр  $\gamma$ , как правило, выбирают равным  $\gamma = 1$  (V-цикл) или  $\gamma = 2$  (W-цикл). На рис. 4, 5 показана схема этих циклов (стрелочками показана передача данных с одного сеточного уровня на другой, горизонтальные стрелочки показывают вычисления на одном уровне). Кроме V и W циклов иногда используют другие типы циклов, например F-циклы (рис.6).



Рис. 4. V-цикл

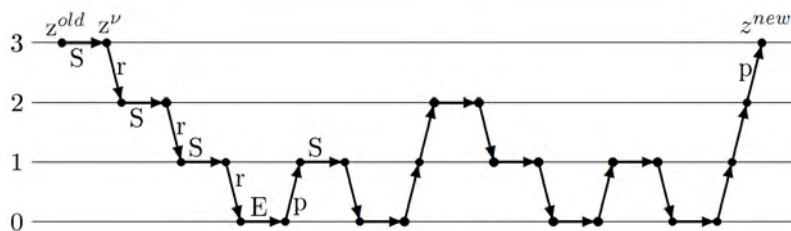


Рис. 5. W-цикл

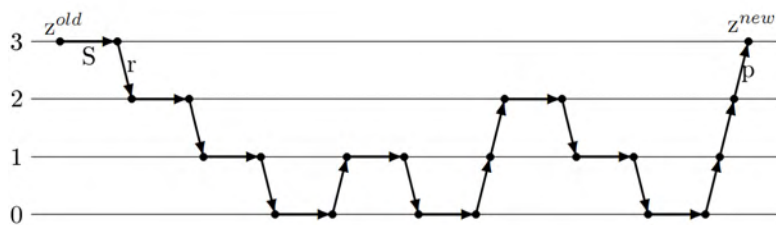


Рис. 6. F-цикл

Трудоёмкость алгоритмов при приближенном решении задач является оптимальной, если число арифметических операций для достижения заданной точности зависит линейно от числа неизвестных. Если обозначить через  $n_k$  число неизвестных на  $k$ -ом сеточном уровне, определить величину  $C_n = \inf_{k=1, \dots, l} (n_k / n_{k-1})$ , предположить, что одна итерация сглаживания, проектирования и продолжения на  $k$ -ом сеточном уровне требуют  $O(n_k)$  операций (выполняется для систем, возникающих в МКЭ для уравнений в частных производных и «разумных» сглаживающих итераций, таким как метод Якоби и Зейделя), то получим трудоёмкость  $N_{mg}$  одного цикла многосеточного метода ( $k = \gamma C_n^{-1}$ ) при  $l$  сеточных уровнях:

- $k < 1$ ,  $N_{mg} = O(n_l)$ ;
- $k = 1$ ,  $N_{mg} = O(n_l \ln n_l)$ ;
- $k > 1$ ,  $N_{mg} = O(k^l n_l)$ .

Для двухсеточного метода, рассмотренного выше,  $C_n = 2$ ,  $V$  – цикл соответствует первому, а  $W$  – цикл второму случаю.

Циклы сглаживания могут использоваться как перед рекурсивным вызовом процедуры  $\bar{z} = MGM(k, z, b)$  (предсглаживания), так и после вызова процедуры (постсглаживания). Для этого в алгоритм выше цикл сглаживания должен быть вставлен после коррекции приближения с грубой сетки.

По аналогии с двухсеточным методом (выражение (12)) можно указать матрицу итераций многосеточного метода с  $v_1$  предсглаживаниями и с  $v_2$  постсглаживаниями:

$$M_0(v_1, v_2) = 0, \quad M_k(v_1, v_2) = S_k^{v_2} (I - p(I - M_{k-1}^\gamma) A_{k-1}^{-1} r A_k) S_k^{v_1}, \quad k = 1, \dots, l. \quad (15)$$

Здесь  $S_k^{v_1}$ ,  $S_k^{v_2}$  – матрицы сглаживающих итераций до и после коррекции с грубой сетки.

В различных работах, кроме указанных, рассматриваются и другие варианты многосеточных методов, которые адаптированы для конкретных задач или обладают дополнительными преимуществами. Стоит отметить, что универсальной оценки сходимости многосеточного метода для широкого круга задач не существует. В различных работах можно найти оценки сходимости для конкретных вариантов реализации многосеточного метода для рассматриваемого типа задач. В частности, оценки сходимости для задач, описываемых уравнениями типа реакция-диффузия, конвекция-диффузия, Навье–Стокса и ряда других, можно найти в [1, 2].

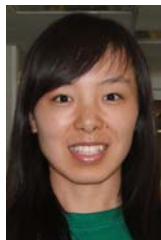
### Список литературы

1. Ольшанский М. А. Лекции и упражнения по многосеточным методам. Москва: Изд-во ЦПИ при механико-математическом факультете МГУ, 2003.
2. Шайдунов В. В. Многосеточные методы конечных элементов. Москва: Наука, 1989.
3. Федоренко Р. П. О скорости сходимости одного итерационного процесса // ЖВМиМФ 4. 1964. С. 227–235.
4. Бахвалов Н. С. О сходимости одного релаксационного метода для эллиптического оператора с естественными ограничениями // Там же. 1966. 6. С. 101–135.
5. Brandt A. Multi-level adaptive technique (MLAT) for fast numerical solution to boundary value problems // Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Conf. on Numerical Methods in Fluid Mechanics, Vol. 1, H. Gabannes, R. Temam (eds) in Lecture Notes in Physics 18, Springer, Berlin, 82–89. 1973.
6. Brandt A. Multi-level adaptive solution to boundary value problems, Math. Comput. 1977. Vol. 31. P. 331–390.
7. Hackbusch W. Ein iteratives Verfahren zur schnellen Auflösung elliptischer Randwertprobleme, Universität Köln, Report 77–8.
8. Hackbusch W. Multi-grid Methods and Applications. Berlin, Heidelberg: Springer, 1985.

---

## СПИСОК УЧАСТНИКОВ

---



Chang Yanhong,  
Assistant engineer,  
China Academy of  
Engineering Physics,  
Mianyang, China,  
changyan-  
hong@caep.ac.cn



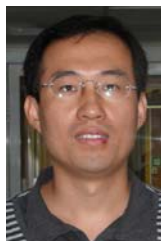
Feng Jie,  
Professor,  
Institute of Structural  
Mechanics,  
China Academy of Engi-  
neering Physics,  
Moanyang, Sichuan,  
China,  
Fjie168@sina.com



Peng Lixia,  
Engineer,  
China Academy of Engi-  
neering Physics,  
Mianyang, China,  
pengwjw@yahoo.com.cn



Weidu Wang,  
Associate Professor,  
Institute of Nuclear Phy-  
sics and Chemistry,  
China Academy of Engi-  
neering Physics,  
Mianyang, China,  
luckadu@hotmail.com



Wenzeng Bing,  
Institute of Nuclear Phys-  
ics and Chemistry,  
Chinese Academy of En-  
gineering Physics,  
Mianyang, China,  
bingwenzeng@163.com



Zhou Xiaosong,  
Deputy director,  
Institute of Nuclear Phy-  
sics and Chemistry,  
China Academy of Engi-  
neering Physics,  
Mianyang, China,  
zlxs77@163.com



Алдони  
Михаил  
Юрьевич,  
инженер,  
ФГУП «ВНИИА»,  
г. Москва, Россия,  
vniia4@mail.ru



Альбот  
Дмитрий  
Вадимович  
студент,  
СПбГУ,  
г. Санкт-Петербург,  
Россия



Буснюк  
Андрей  
Олегович,  
м. н. с.,  
СПбГУТ,  
г. Санкт-Петербург,  
Россия



Балуев  
Андрей  
Иванович,  
инженер-конструктор,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия,  
Andbal1982@Yandex.ru



Баурин  
Андрей  
Юрьевич,  
н. с.,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия,  
arkad@triton.vniief.ru



Беловодский  
Лев  
Федорович,  
главный научный  
сотрудник,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия,  
belovodsky@otd5.vhiief.ru



Бликов  
Антон  
Олегович,  
н. с.,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия



Бойцов  
Игорь  
Евгеньевич,  
начальник группы,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия,  
arkad@triton.vniief.ru



Букин  
Алексей  
Николаевич,  
ведущий инженер,  
РХТУ  
г. Москва, Россия,  
gytel@rambler.ru



Вертей  
Антон  
Викторович,  
инженер-исследователь,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия,  
arkad@triton.vniief.ru



Вихлянцев  
Олег  
Петрович,  
инженер-исследователь,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия,  
OlegV1979@mail.ru



Горелова  
Светлана  
Валентиновна  
вед. переводчик,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия



Денисов  
Евгений  
Александрович,  
доцент,  
СПбГУ,  
г. Санкт-Петербург,  
Россия,  
denisov70@bk.ru

Дмитриенко  
Александр  
Николаевич,  
инженер,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия,  
arkad@triton.vniief.ru



Добротворский  
Александр  
Мстиславович,  
технический директор  
НПО «Ленкор»,  
г. Санкт-Петербург,  
Россия,  
exert@DS7844.spb.edu



Добротворский  
Мстислав  
Александрович,  
инженер,  
НИИФ СПбГУ,  
г. Санкт-Петербург,  
Россия,  
mstislavd@mail.ru



Дьянов  
Николай  
Юрьевич,  
инженер-исследователь,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия,  
arkad@triton.vniief.ru



Елец  
Дмитрий  
Игоревич,  
аспирант,  
НИИФ СПбГУ,  
г. Санкт-Петербург,  
Россия,  
dmitriy.yelets@gmail.com



Забавин  
Евгений  
Валерьевич,  
инженер-исследователь,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия,  
zabavin\_ev@mail.ru



Защелкина  
Любовь  
Игоревна,  
студент,  
РХТУ,  
г. Москва, Россия,  
rastunov@rctu.ru



Злыгостев  
Григорий,  
студент,  
НИИФ СПбГУ,  
г. Санкт-Петербург,  
Россия,  
grishagrish@gmail.com



Искандарова  
Елена  
Фаукатовна,  
инженер-технолог,  
ФГУП «ПО "Маяк"»,  
г. Озерск, Россия,  
mayak@po-mayak.ru



Иванов  
Борис  
Владимирович,  
инженер,  
ОАО «ВНИИНМ»,  
г. Москва, Россия,  
kapjicohh@gmail.com



Иванова  
Светлана  
Владимировна,  
главный специалист,  
НИЯУ МИФИ,  
г. Москва, Россия,  
SV\_Ivanova@mail.ru



Киреева  
Лилия  
Валентиновна,  
м. н. с.,  
ОАО «ГНЦ НИИАР»,  
г. Димитровград,  
Россия,  
lily.kv@mail.ru



Киселев  
Владимир  
Григорьевич,  
начальник НИО,  
ФГУП «ВНИИА»,  
г. Москва, Россия,  
vniia4@mail.ru



Левина  
Елена  
Александровна,  
инженер-исследователь,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия



Лесина (Прыкина)  
Ирина  
Геннадьевна,  
зам. нач. отдела,  
ВНИИНМ,  
г. Москва, Россия  
iprykina@yandex.ru



Магомедбеков  
Эльдар  
Парпачевич,  
РХТУ,  
г. Москва, Россия,  
rastunov@rctu.ru



Максимкин  
Игорь  
Петрович,  
инженер-исследователь,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия,  
arkad@triton.vniief.ru



Малков  
Игорь  
Леонардович,  
с. н. с.,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия,  
arkad@triton.vniief.ru



Мишустина  
Ирина  
Юрьевна,  
г. Саров,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
специалист,  
arkad@triton.vniief.ru



Морозов  
Александр  
Николаевич,  
с. н. с.,  
ННЦ ХФТИ,  
г. Харьков, Украина,  
morozov@kipt.kharkov.ua



Мурзинова  
Мария  
Александровна,  
в. н. с.,  
ИПСМ РАН,  
г. Уфа, Россия,  
mma@imsp.ru



Надежина  
Ольга  
Михайловна,  
н. с.,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия



Попов  
Владимир  
Витальевич,  
нач. лаб.,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия,  
arkad@triton.vniief.ru



Растунова  
Ирина  
Леонидовна,  
доцент,  
РХТУ  
г. Москва, Россия,  
rastunov@rctu.ru



Розенкевич  
Михаил  
Борисович,  
профессор,  
РХТУ,  
г. Москва, Россия,  
rastunov@rctu.ru



Рубцова  
Екатерина  
Валерьевна,  
инженер,  
НИЦ «Курчатовский  
институт»,  
г. Москва, Россия,  
gubailovo@yandex.ru



Селиверстова  
Ольга  
Ивановна,  
вед. переводчик,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия



Ситдигов  
Дамир  
Талгатевич,  
студент,  
Казанский Университет



Тихонов  
Василий  
Валерьевич,  
инженер-исследователь,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия,  
arkad@triton.vniief.ru



Царев  
Максим  
Владимирович,  
с. н. с.,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия,  
tsarev@dep19.vniief.ru



Царева  
Ирина  
Алексеевна,  
инженер-исследователь,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия,  
mtsarev@yandex.ru



Чеботов  
Александр  
Юрьевич,  
студент,  
РХТУ,  
г. Москва, Россия,  
fishhtad@yandex.ru



Шарапов  
Валерий  
Михайлович  
в. н. с.,  
Институт физической  
химии и электрохимии  
им. А. Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия



Шевний  
Евгений  
Вячеславович,  
инженер-исследователь,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия



Шикин  
Илья  
Викторович,  
НИИФ СПбГУ,  
г. Санкт-Петербург,  
Россия,  
shikin\_ilya@mail.ru



Шугурова  
Людмила  
Павловна,  
с. н. с.,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия



Феоктистова  
Ирина  
Сергеевна,  
инженер-исследователь,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия,  
arkad@triton.vniief.ru



Хапов  
Александр  
Сергеевич,  
заместитель главного  
конструктора,  
ФГУП «ВНИИА»,  
г. Москва, Россия,  
vniia4@mail.ru



Юхимчук  
Аркадий  
Аркадьевич,  
начальник  
научно-иссл. отдела,  
РФЯЦ-ВНИИЭФ,  
г. Саров, Россия,  
arkad@triton.vniief.ru



Юхимчук  
Александр  
Аркадьевич,  
аспирант,  
СПбГУ,  
г. Санкт-Петербург,  
Россия,  
dr\_livse@mail.ru



Янилкин А. В.  
с. н. с.,  
ФГУП «ВНИИА»,  
г. Москва, Россия

---

# АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

---

**Ф**

FAN Ying 144

FENG Jie 144

**М**

Michler Th. 115

**Т**

TAN Yun 144

TAO Ping 144

**А**

Алимов В. Н. 10

Альбот Д. В. 62

Аринин В. А. 309

Андраманов А. В. 153

**Б**

Баикин Р. М. 300

Балуев В. В. 271

Баурин А. Ю. 135, 153, 309

Беловодский Л. Ф. 216

Беляев И. А. 278

Бликов А. О. 153, 309

Бойцов И. Е. 94, 115, 135, 153

Буснюк А. О. 10

**В**

Виноградов Ю. И. 260

Витошнев В. В. 62, 78

Вихлянцев О. П. 260

Волкова И. Н. 162

Волонин М. В. 300

Вострухин О. А. 72

Вьюшин А. Н. 260

**Г**

Габис И. Е. 78

Горелов В. В. 288

Горячев А. В. 162

Гусев А. В. 72

**Д**

Денисов Е. А. 32, 62, 78, 199

Дмитриенко А. Н. 107

Добротворский А. М. 188

Дудоров И. В. 288

Дьянов Н. Ю. 72

**Е**

Ерунов С. В. 153

**Ж**

Журба В. И. 47

**З**

Забавин Е. В. 288, 300

Злыгостев Г. А. 78

**И**

Иванова И. А. 162

Иванова С. В. 62

Искандарова Е. Ф. 169, 179

**К**

Капитонов В. И. 169, 179

Киреева Л. В. 162

Компаниец Т. Н. 32

Коршунов К. В. 288

Кремзуков И. К. 278

Курякин А. В. 260

Кулиш В. Г. 47

**Л**

Лившиц А. И.

**М**

Максимкин И. П. 135, 153

Малков И. Л. 122, 135, 153

Мац А. В. 47

Мокрушин В. В. 278, 288, 300

Морозов А. Н. 47

Мочалов М. А. 153, 309

Муринова М. А. 32

**Н**

Надежина О. М. 84  
Неклюдов И. М. 47

**О**

Огородников В. А. 153, 309

**П**

Половинкин П. Е. 300  
Попов В. В. 327  
Потанин А. А. 288  
Пупков А. С. 153  
Проголаева В. А. 47

**Р**

Рудских В. В. 169, 179  
Рыжков А. В. 309

**С**

Селезенев А. А. 84  
Сидоров Н. И. 78  
Ситдилов Д. Т. 319  
Стеньгач А. В. 84  
Сулин А. Н. 260

**Т**

Тихонов В. В. 271  
Туманова Н. Ю. 115

**Ф**

Федоров А. А. 278

**Х**

Хабаров Ю. А. 107  
Хапов А. С. 216

**Ц**

Царев М. В. 288, 300  
Царева И. А. 278, 300

**Ш**

Шаповалов А. М. 288  
Шевнин Е. В. 115, 135, 153

**Ю**

Юхимчук А. А. 115, 135, 153, 271, 309  
Юхимчук Алекс. А. 32

Научное издание

**Взаимодействие изотопов водорода  
с конструкционными материалами. IHISM'12 JUNIOR**

Сборник докладов Восьмой Международной  
школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова

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

Компьютерная подготовка оригинала-макета: *Н. В. Мишкина*

---

Подписано в печать 21.02.2014      Формат 70×108/16  
Печать офсетная. Усл. печ. л. ~28,3    Уч.-изд. л. ~28,2  
Тираж 120 экз.                      Зак. тип. 1588-2013

---

Отпечатано в Издательско-полиграфическом комплексе  
ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»  
607188, г. Саров Нижегородской обл., ул. Силкина, 23



*Нижний Новгород – Елабуга – Нижний Новгород,  
17-21 сентября 2012 г.*





