

Сборник докладов Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова. Саров, 7–11 июля 2014 г.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ IHISM'14

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

Сборник докладов Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова. Саров, 7–11 июля 2014 г.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM'14



г. Саров, 7–11 июля 2014 г.

Под редакцией доктора технических наук А. А. Юхимчука

Саров 2015

УДК 564.11 ББК 24.121 В40

Взаимодействие B40 изотопов водорода с конструкционными IHISM'14: Сборник докладов Пятой Международной материалами. конференции Международной школы И Девятой молодых ученых специалистов им. А. А. Курдюмова / Под И ред. д-ра техн. наук А. А. Юхимчука. – Саров: ФГУП «РФЯШ-ВНИИЭФ», 2015. – 448 с.: ил.

ISBN 978-5-9515-0294-0

Сборник содержит доклады, представленные на Пятую Международную конференцию и Девятую Международную школу молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'14».

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.

> УДК 564.11 ББК 24.121

Печатается с оригинальных текстов авторов

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

Редколлегия с большой благодарностью отмечает работу С. С. Ананьева, Е. В. Буряка, П. Г. Бережко, А. Н. Голубкова, С. К. Гришечкина, Е. А. Денисова, Н. Т. Казаковского, В. Г. Клевцова, Т. Н. Компаниец, В. Н. Лашкова, А. И. Лившица, С. В. Маврина, И. П. Максимкина, И. Л. Малкова, В. В. Мокрушина, Р. К. Мусяева, В. В. Попова, А. В. Спицына, В. М. Шарапова, А. А. Юхимчука, взявших на себя нелегкий труд рецензирования статей.

ISBN 978-5-9515-0294-0

© ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2015

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM'14.

г. Саров, 7–11 июля 2014 г.



ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»

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

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие Юхимчук А. А., Илькаев Р. И. Работы по водородной тематике в РФЯЦ-ВНИИЭФ. Состояние и перспективы	8 9
<i>Ентяков Б. Н.</i> Создание производства трития в СССР	28
Магомедбеков Э. П., Баранов С. В., Белкин Д. Ю., Розенкевич М. Б., Растунова И. Л. Тяжелая вода – свойства, получение и применение в ядерной отрасли	39
Розенкевич М. Б., Растунова И. Л. Теоретические основы процессов разделения изотопов	57
Секция 1. КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С ТВЕРДЫМИ ТЕЛАМИ, ВКЛЮЧАЯ ЭФФЕКТЫ НАКОПЛЕНИЯ РАДИОГЕННОГО ГЕЛИЯ	
Кенжина И. Е., Муканова А. О., Кульсартов Т. В., Чихрай Е. В., Шестаков В. П., Тажибаева И. Л., Гордиенко Ю. Н. Определение параметров взаимодействия гелия и трития с бериллием в условиях реакторного облучения	78
Кульсартов Т. В., Чихрай Е. В., Шестаков В. П., Муканова А. О., Кенжина И. Е., Тажибаева И. Л., Гордиенко Ю. Н., Заурбекова Ж. А., Гныря В. С., Бакланов В. В. Исследование процессов выделения гелия и трития из свинцово- литиевой эвтектики в условиях реакторного излучения	89
Звягинцева А. В., Морозов А. Н., Кирьян И. М. Температурные интервалы десорбции дейтерия из Ni–In композитов	106
<i>Ексаева А. А., Маренков Е. Д., Бородин Д., Киршнер А., Лаенгер М., Курнаев В. А., Кретер А.</i> Код ERO-PSI для моделирования взаимодействия изотопов водорода с материалами в линейных плазменных симуляторах	120
<i>Сумченко А. С., Букин А. Н., Марунич С. А., Пак Ю. С.,</i> <i>Розенкевич М. Б., Гаспарян М. Д.</i> Исследование нового сотового катализатора окисления водорода на основе высокопористого ячеистого материала	133

Передистов Е. Ю., Алимов В. Н., Буснюк А. О., Ноткин М. Е., Лившиц А. И.	
Композитные водородопроницаемые мембраны на основе ванадия: эффекты легирования палладием	141
Серушкин С. В., Шарапов В. М. Захват и удержание дейтерия в соосажденных вольфрам- дейтериевых пленках	148
Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы	155
Секция 2. ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА НА СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	
Морозов А. Н., Журба В. И., Неклюдов И. М., Мац А. В., Рудь А. Д., Черняк Н. А., Проголаева В. А. Структурные превращения в стали X18H10T, индуцированные имплантацией дейтерия. Часть 2. Облучение при 100 К	178
Морозов А. Н., Мац А. В., Мац В. А., Журба В. И., Хаймович П. А., Белан В. Н. Влияние различных дефектных состояний сплава Zr-1 %Nb на температурные диапазоны десорбции дейтерия	196
Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Журба В. И., Проголаева В. А., Куприн А. С., Овчаренко В. Д., Колодий И. В., Галицкий А. Г. Влияние концентрации Ті, Zr, V, Fe на температурные диапазоны десорбции дейтерия из композитов на основе Mg	206
Чихрай Е. В., Кульсартов Т. В., Шестаков В. П., Муканова А. О., Кенжина И. Е., Аскербеков С. К. Исследование взаимодействия графита РГТ с химически активными газами	232
Секция 3. ГИДРИДЫ И ГИДРИДНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ	
Гришечкин С. К., Киселёв В. Г., Сясин В. А., Хапов А. С. Обзор возможных способов формирования диффузионных газовых покрытий, повышающих термическую стойкость гидрида титана	248
<i>Рудских В. В., Волкова Т. С., Левченкова О. Н., Жарков А. Ю., Светлаков С. В.</i> Гидрирование дроби титана при пониженном давлении водорода	265

Голубков А. Н., Баурин А. Ю., Бучирин А. В., Малков И. Л., Мусяев Р. К., Юхимчук А. А. Распобления продолжить пробления в страника в страника в страника в страника в стран

Разработка технологии получения дроби титана гидрированной 277

Денисов Е. А., Альбот Д. В., Злыгостев Г. А., Елец Д. И., Иванова С. В., Компаниец Т. Н., Хазов И. А. Метод проницаемости в исследовании транспорта водорода и гидридообразования в циркониевом сплаве Э-110	284
Нецкина О. В., Комова О. В., Кайль Н. Л., Одегова Г. В., Озерова А. М., Симагина В. И. Водородгенерирующие материалы на основе амминборана	296
Анфилов Н. В., Кузнецов А. А., Бережко П. Г., Тарасова А. И., Царева И. А., Мокрушин В. В., Царев М. В., Малков И. Л. Применение гидридов металлов в качестве порообразователей при получении металлических пен	308
Секция 4. АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
Савватимова И. Б. Изменение элементного и изотопного состава материалов катода в условиях облучения ионами в тлеющем разряде	320
Беловодский Л. Ф. Методики радиационного контроля тритийсодержащих аэрозолей	341
Шишалова Г. В., Шельдяков А. А., Шишин В. Ю., Новиков А. М. Влияние оксидной пленки на результаты определения содержания водорода в облученных циркониевых сплавах методом ВТЭИГ	351
Гордиенко Ю. Н., Кульсартов Т. В., Понкратов Ю. В., Тажибаева И. Л., Бакланов В. В., Заурбекова Ж. А., Скаков М. К. Экспериментальный стенд для проведения исследований взаимодействия водорода и его изотопов с конструкционными материалами ЯР и ТЯР в условиях нейтронного облучения на исслеловательском реакторе ИВГ.1М	357
Медников А. А., Бобырь Н. П., Спицын А. В., Голубева А. В. Установка для сорбционно-десорбционных экспериментов с материалами термоядерных реакторов	368
Ананьев С. С., Спицын А. В., Кутеев Б. В. Расчетный код «TC-FNS» для DT топливного цикла стационарного термоядерного реактора	374
Попов В. В. Расчет физико-химических процессов в аппарате для получения дроби титана гидрированной	389

......

<i>Тихонов В. В., Юхимчук А. А., Мусяев Р. К.</i> Применение спектроскопии комбинационного рассеяния света для анализа газовых смесей изотопов водорода при высоких давлениях	406
Иванова Н. А., Контуганова Т. С., Марунич С. А., Пак Ю. С. Низкотемпературный каталитический конвертор водорода на основе гидрофобного платинового катализатора	411
Букин А. Н., Пак Ю. С., Ривкис Л. А., Розенкевич М. Б., Сумченко А. С. Исследование эффективности работы каталитического конвертора водорода в области низких концентраций трития	421
Логинов М. В., Дмитриенко А. Н., Ситдиков Д. Т., Фильчагин С. В., Вихлянцев О. П., Казимов М. В., Юхимчук А. А. Метрологическое обеспечение измерений температуры, давления и деформаций на установках, работающих с изотопами водорода	429
Афанасьев В. А., Бадыгеев А. А., Кужель М. П., Морозова Т. А., Румянцева Ю. Н., Тагиров Р. М. Разработка конструктивных мер и технических средств, позволяющих снизить концентрацию водорода в газовых средах,	
опасными грузами	438

предисловие

Семинар «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» в том или ином формате уже четвертый раз проводится в г. Сарове. За долгие годы существования данное научное мероприятие проходило в различных местах (Саров – 2001, 2004, 2009 г., Петрозаводск – 2005 и 2006 г., С.-Петербург – 2007 г., Воронеж – 2010 г., Звенигород – 2011 г., Н. Новгород – 2008 и 2012 г. (теплоход «Г. Жуков»), в нём принимало участие большое количество ученых и специалистов из различных научных и образовательных организаций России, Украины, Казахстана, Германии, Китая, Японии, США и др. стран. За эти годы удалось создать и поддерживать дружеские доброжелательные отношения между участниками, между старшим и младшим поколением ученых и специалистов, помочь наладить профессиональные творческие связи между коллективами исследователей. Все это во многом стало возможно благодаря одному из основателей данной конференции и школы – профессору А. А. Курдюмову.

В сборнике представлены доклады и лекции участников конференции и школы. Материалы конференции и школы традиционно сгруппированы по ключевым направлениям: 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.

Оргкомитет благодарит за спонсорскую поддержку и помощь в организации руководителей ФГУП «Российский федеральный ядерный центр – ВНИИЭФ», ГК «Росатом», Российский фонд фундаментальных исследований.

Оргкомитет

РАБОТЫ ПО ВОДОРОДНОЙ ТЕМАТИКЕ В РФЯЦ-ВНИИЭФ. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

А. А. Юхимчук, Р. И. Илькаев

Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров, Нижегородская область, Россия arkad@triton.vniief.ru

Приведен обзор работ, выполненных с участием РФЯЦ-ВНИИЭФ по водородной тематике в период с 2010г. Приводятся новые физические результаты в области исследований мюонного катализа и нейтронно-избыточных ядер, обсуждается проект нового эксперимента по поиску магнитного момента нейтрино с использованием тритиевого источника и гелиевого детектора. Приведены результаты работ по созданию источника нейтронов типа плазменного фокуса с интенсивностью 10¹³ с⁻¹, новые экспериментальные данные по динамической сжимаемости и электрофизическим свойствам дейтерия и гелия в экстремальных состояниях при давлениях до 5000 ГПа. Представлен краткий обзор результатов исследований в области взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами, применению алюмооксидной керамики для устройств хранения и генерации трития, созданию технологии и оборудования компактного гидрирования титана, а также новых методов и методик, обеспечивающих проведение работ с изотопами водорода.

Введение

Обзор работ, выполняемых с участием ВНИИЭФ по водородной тематике, последний раз докладывался авторами на 4 Международной конференции и 6 Международной Школе молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'10», которые проводились с 5 по 10 июля 2010 г. в г. Воронеже /1/. В настоящем докладе по этому направлению представлен обзор завершенных за этот период работ, приведено текущее состояние дел и представлены планы наших будущих исследований. Особое внимание в докладе будет уделено следующим работам:

В области фундаментальной науки

В Лаборатории Ядерных Проблем им. Джелепова Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) (г. Дубна) на комплексе ТРИТОН завершены работы по исследованию реакции радиоактивного захвата $d + d \rightarrow {}^{4}$ Не + γ из состояния J = 1 мюонной молекулы $dd\mu$ /2/. Экспериментально получено, что вероятность протекания данной реакции составляет $\eta_{\gamma} \leq 8 \cdot 10^{-7}$ на акт синтеза. Продолжаются работы по использованию явления мюонного катализа для определения вероятности протекания реакции рtµ → ⁴Heµ + e⁺e⁻ + 18,79 MэB /3/. Это явление исследовалось ранее в единственном эксперименте, и находится сейчас в центре внимания ядерной физики многих тел – снятие возбуждения ядра в электромагнитном процессе.

В Лаборатории Ядерных Реакций им. Флерова ОИЯИ (г. Дубна) на сепараторе АКУЛИНА с использованием системы тритиевого обеспечения и семейства тритиевых мишеней была проведена серия экспериментов. Получены спектры нижних состояний ядер ⁸Не и ¹⁰Не, заселённых в реакциях передачи ⁶He(t, ⁸He)р и ⁸He(t, ¹⁰He)р /4/. Впервые установлены структура и свойства основного резонансного состояния ядра ¹⁰Не: определена его энергия ⁸He + n + n распада, равная 2,1 ± 0,2 МэВ, определена его форма и найдена ширина $\Gamma \approx 2$ МэВ. Обнаружена околопороговая аномалия спектра ⁸He, которая была объяснена мягкой дипольной модой возбуждения, присущей ядру ⁸He, имеющему 4-х нейтронное гало /5/. В ближайшем будущем планируется в экспериментальной зоне строящегося сепаратора АКУЛИНА-2 создать новую систему подачи и утилизации трития, а также разработать новые мишени для исследования структуры нейтронно-избыточных ядер /6/.

Во ВНИИЭФ:

• в сферическом устройстве с плазменным фокусом, заполненном равнокомпонентной смесью DT, при максимальной амплитуде тока в газоразрядной камере ~1,5 MA зарегистрированы импульсы нейтронного излучения длительностью на полувысоте 75–80 нс и интегральным выходом DT нейтронов ~1,3·10¹³ /7/. Работы продолжаются в направлении создания мобильного источника нейтронов;

• разрабатывается интенсивный искусственный источник (анти)нейтрино активностью до 40 МКи для эксперимента по поиску магнитного момента нейтрино на уровне 10^{-12} магнетона Бора с детектором использующим эффект рассеяния нейтрино на электронах атомов жидкого гелия /8/;

• получены новые экспериментальные данные по динамической сжимаемости и электрофизическим свойствам дейтерия и гелия в экстремальных состояниях при давлениях до 5000 ГПа /9, 10/.

В области прикладных исследований

Будет представлен краткий обзор основных результатов завершенных работ в области исследований взаимодействия изотопов водорода (ИВ) с конструкционными материалами (КМ), содержащими радиогенный ³Не.

Кратко будут представлены результаты исследований применимости алюмокерамики в качестве КМ устройств содержащих тритий при высоких температурах и состояние работ по созданию конструкций с их использованием.

В 2013–2014 годах ВНИИЭФ разработал технологию компактного гидрирования дроби титана, которая используется для биологической защиты ядерных энергетических установок /11/. На основе этой технологии планируется создание оборудования для получения гидрированной дроби титана.

Одним из перспективных методов анализа состава газовых смесей, содержащих изотопы водорода, является метод комбинационного рассеяния света (КРС), который позволяет осуществлять безотборный контроль состава газовых смесей в экспериментальных и технологических производственных процессах. Во ВНИИЭФ разработано оборудование, позволяющее проводить такой анализ при давлениях ИВ до 400 МПа /12/. Данный метод особенно перспективен и в будущем должен найти свое широкое применение при работах со смесями ИВ, содержащими тритий.

1. МЮОННЫЙ КАТАЛИЗ

Для исследований процессов мюонного катализа в различных смесях ИВ коллаборацией РФЯЦ-ВНИИЭФ и Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) г. Дубна в 1995/96 г.г. был создан комплекс ТРИТОН, позволяющий проводить работы с тритием активностью до 10 кКи в условиях открытых лабораторий /13/. За десятилетие на этом комплексе проведены систематические исследования явления мюонного катализа в широком диапазоне варьируемых параметров /14/. Эти исследования показали невозможность создания энергетического реактора на основе мюонного катализа. Однако, достигнутый прогресс в теоретических



Рис. 1. Жидкотритиевая мишень

и экспериментальных исследованиях явления мюонного катализа позволяет использовать это явление для изучения многочастичных взаимодействий.

В 2014–2015 гг. планируется эксперимент по исследованию реакции pt $\mu \rightarrow {}^{4}$ He $\mu + e^{+}e^{-} + 18,79$ MэB/3/.

Для этой цели во ВНИИЭФ разработана жидкотритиевая мишень объемом 50 см³ (рис. 1). На комплексе ТРИТОН /13/ с использованием данной мишени в ЛЯП ОИЯИ будут проведены эксперименты с протий – тритиевой смесью (0,5 и 1 % трития).

К сожалению работы по этому направлению сворачиваются и в 2016– 2017 гг. планируется утилизация комплекса ТРИТОН.

2. ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК НЕЙТРОННО-ИЗБЫТОЧНЫХ ЯДЕР

Создание уникального оборудования для работы с тритием в условиях неспециализированных ЛАБОРАТОРИЙ /15, 16/ позволившее получить на циклотроне У-400М ЛЯР ОИЯИ единственный в мире (в настоящее время) пучок ядер трития, а также применение радиационно-безопасных тритиевых мишеней обеспечили создание уникальных возможностей для исследования структуры атомных ядер, находящихся на границе стабильности по отношению к самопроизвольному испусканию нейтрона.

В цикле экспериментов, проведенных на этом комплексе оборудования, были впервые изучены спектры состояний ультра нейтронно-избыточных ядер водорода и гелия с массовыми числами 4–5 /16–19/ и 8–10 /4, 5, 20, 21/, соответственно, и определены свойства этих ядер, имеющие большое значение для развития теории малонуклонных ядерных систем. Были впервые надежно установлены свойства основных и возбужденных состояний ряда ядер, ⁴H ⁵H, ⁹He, ¹⁰He, находящихся за пределами нейтронной стабильности, и были получены новые существенные данные, определяющие структуру возбужденных состояний ядра ⁸He, имеющего в структуре, по современным представлениям, ⁴He кор- и гало, образованное четырьмя нейтронами.

Получены спектры нижних состояний ядер ⁸Не и ¹⁰Не, заселённых в реакциях передачи ⁶Не(t, ⁸Не)р и ⁸Не(t, ¹⁰Не)р, изученных под малыми углами в системе центра масс при энергии пучков ядер ⁶Не и ⁸Не ~25 МэВ/нуклон /20,21/. Основное 0⁺ состояние ⁸Не и его возбужденные состояния 2⁺, при энергии возбуждения $E^* = 3,6-3,9$ МэВ, и (1⁺) $E^* = 5,3-5,5$ МэВ, были получены с поперечными сечениями 200, 100–250, и 90–125 мкб/ср, соответственно. Обнаруженная околопороговая аномалия спектра ⁸Не была объяснена заселением 1⁻ состояния, т. е. мягкой дипольной модой возбуждения, присущей ядру ⁸Не, имеющему 4-х нейтронное гало.

Впервые установлены структура и свойства основного резонансного состояния ядра ¹⁰Не: определена его энергия ⁸Не + n + n распада, равная 2,1 ± 0,2 МэВ, определена его форма и найдена ширина Г \approx 2 МэВ. В измеренных угловых корреляциях продуктов распада выявлены четкие структуры интерференции трех состояний ядра ¹⁰Не: основного состояния, имеющего спинчетность 0⁺, первого возбужденного состояния со спин-четностью 1⁻ и энергией 4–6 МэВ и второго состояния 2⁺ с энергией выше 6 МэВ. Найденный порядок следования уровней ¹⁰Не указывает на резкое ослабление нейтронной оболочки N = 8 в этом дважды магическом ядре, главной особенностью которого является исключительно высокая протон-нейтронная асимметрия.

3. ИНТЕНСИВНЫЙ ИСТОЧНИК НЕЙТРОНОВ ТИПА ПЛАЗМЕННОГО ФОКУСА

Исследования физических явлений и процессов генерации нейтронного и рентгеновского излучений в сферических газоразрядных камерах с плазменным фокусом (ПФ) ведутся во ВНИИЭФ с начала 1960-х гг. /22, 23/. При относительно простой конструкции импульсные нейтронные источники (ИНИ) на базе сферических камер с ПФ обладают рядом достоинств по сравнению с другими типами генераторов нейтронов. Они имеют небольшие размеры излучающей области (порядка нескольких миллиметров) и малую длительность импульса, большую плотность потока (до 10^{18} нейтронов/см²·с) и высокую монохроматичность. Такие ИНИ могут применяться для контроля подкритичности реакторных сборок, формирования дефектов в полупроводниках и калибровки детекторов проникающих излучений, в исследованиях в области нейтронной радиографии, для активациионного анализа элементного состава веществ и обнаружения делящихся материалов и взрывчатых веществ.

За последние три года во ВНИИЭФ была создана конденсаторная передвижная установка КПУ-200 /7/. Установка представляет собой генератор импульсов тока, в котором происходит накопление электрической энергии, формирование импульса тока и передача его в плазменную нейтронную камеру.

Составные части КПУ-200, кроме пульта управления, расположены в транспортируемом фургоне. Управление установкой, а также регистрация параметров импульса осуществляется с удаленного на расстояние до 100 м пульта управления.

При проведении экспериментов камера с ПФ предварительно откачивалась с помощью поста газового наполнения (ПГН) до остаточного давления $(10^{-1}-10^{-2} \text{ Па})$ и затем наполнялась дейтерием или равнокомпонентной смесью дейтерия с тритием до рабочего давления $(1-3)\cdot10^3$ Па. Схема ПГН представлена на рис. 2, а общий вид на рис. 3. Функционально ПГН включает в себя системы вакуумной откачки и газового наполнения, блок управления и контроля и пульт управления. Откачка, наполнение камеры ИВ и их поглощение после эксперимента выполняются дистанционно из удаленного пульта управления.



Рис. 2. Схема поста газового наполнения установки КПУ-200



Рис. 3. Общий вид поста газового наполнения установки КПУ-200

Система откачки включает в себя форвакуумный VN и турбомолекулярные TM насосы (см. рис. 2). Для хранения и подачи и утилизации ИВ используются металлогидридные ловушки с интерметаллидным соединением: для подачи дейтерия – BS1, для подачи тритий-дейтериевой смеси BS3. Аналогичная по конструкции ловушка BS2служит в качестве резервной для поглощения дейтерий-тритиевой смеси на случай если произойдет «отравление» металлогидрида ловушки BS3. Для более полного поглощения дейтерийтритиевой смеси служит ловушка BS4 прокачного типа.

В эксперименте при разрядном токе ~1,5 МА камера генерирует импульсы нейтронного излучения длительностью на полувысоте 75–80 нс и интегральным выходом ~ $1,3\cdot10^{13}$ ДТ-нейтронов. Импульс ДТ-нейтронов (рис. 4) зарегистрирован между 5,8 и 6,3 мкс, он характеризуется двухпиковой структурой. Вклад второго пика в интегральный выход составляет ~20-30 %, а интервал времени между пиками – 150 нс. В спектральном интервале 0,3–14,5 МэВ флюенс нейтронов на корпусе камеры по ее оси равен ~ $9\cdot10^9$ см⁻². Средняя энергия нейтронов в указанной части спектра равна 11,9 МэВ. Доля нейтронов в диапазоне энергий 13,5–14,5 МэВ составляет 78,4 % от общего спектра.



Рис. 4. Структура импульса нейтронного излучения

4. ТРИТИЕВЫЙ ИСТОЧНИК АКТИВНОСТЬЮ 40 МКИ И ГЕЛИЕВЫЙ ДЕТЕКТОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ МАГНИТНОГО МОМЕНТА НЕЙТРИНО

В 2000^х годах ВНИИЭФ разрабатывал интенсивный искусственный источник (анти)нейтрино активностью до 40 МКи /24/ для эксперимента по поиску магнитного момента нейтрино на уровне 10^{-12} магнетона Бора с детекторами, регистрирующими рассеяния нейтрино на электроне с порогом регистрации ~10 эВ /25/. В то время ВНИИЭФ была предложена схема тритиевого источника, в которой 4 кг трития помещаются в 80 трубчатых элементов (ТЭ) на тритиде титана. В одном ТЭ содержится 50 г трития (500 кКи) и обращение с ним осуществляется как с ловушкой для хранения трития в рамках действующей нормативной базы РФ по обращению с тритием. Были проработаны вопросы транспортировки и обращения с таким ТЭ на всех этапах его жизненного цикла /20/. Разработкой детекторов занимались ИТЭФ и ОИЯИ. Од-

нако создать детекторы с необходимыми характеристиками тогда не удалось. Проект был заморожен.

В 2012 г. появилось новое предложение /8/ по созданию детектирующей системы. Суть предложения заключается в детектировании рассеяния нейтрино на электронах атомов жидкого гелия: $e^- + v = e^- + v$. Согласно оценкам в области переданной энергии до 1 кэВ в канале электромагнитного взаимодействия наблюдается значительное увеличение сечений по сравнению с сечениями упругого рассеяния на свободном электроне. Для проведения эксперимента с данным детектором тритиевый источник (анти)нейтрино является лучшим кандидатом. При использовании детектора с 10 кг жидкого гелия и ИТИН с активностью 40МКи можно получить ограничение на лабораторный предел ММН на уровне 10^{-12} µ_B (в 10 раз меньше существующих ограничений).

Схема эксперимента выглядит следующим образом (рис. 5) /26, 27/. Детектор, представляющий собой сосуд, заполненный 10 кг жидкого гелия, просматривается фотоэлектронными умножителями (ФЭУ), которые регистрируют вспышки света от рассеяния нейтрино на электронах гелия. ТЭ (рис. 6) тритиевого источника окружают по периферии детектор. При 1-4 кг трития средняя плотность потока нейтрино на поверхности детектора составляет $(1-4) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$.



Рис. 6. Конструкция ТЭ

В настоящее время ведется проработка конструкции ТЭ, применительно к особенностям проведения эксперимента с жидко-гелиевым детектором, рассматривается возможность проведения эксперимента в низкофоновой подземной лаборатории (~600 м водного эквивалента). С учетом современных требований нормативно-правовой базы прорабатываются вопросы обращения с ИТИН и его элементами на всех этапах его жизненного цикла от изготовления до утилизации.

5. ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЕЙТЕРИЯ И ГЕЛИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 5000 ГПа

Современная физика высоких плотностей энергии охватывает области состояний с концентрацией энергии в веществе выше $10^4 - 10^5 \text{ Дж/см}^3$, что соответствует энергии связи конденсированных сред и уровню давлений в миллионы атмосфер. При таких параметрах вещество находится в плазменно-ионизированном состоянии вследствие термической ионизации и (или) ионизации давлением. Будучи экзотическими для земных условий, эти ультраэкстремальные состояния вполне характерны для большинства астрофизических объектов и определяют строение, эволюцию и светимость звезд, планет солнечной системы, а также открытых недавно экзопланет /10/.

Исследованиями в этой области экспериментальной физики ВНИИЭФ занимается с 70^х годов прошлого столетия, используя для этих целей порохо-вые и легко газовые ускорители – «пушки», взрывные генераторы мощных ударных волн (УВ), магнитокумулятивные генераторы, мощные лазерные установки, сильноточные генераторы мощных импульсов электрического тока, ускорители заряженных частиц и возможные комбинации этих устройств. Для снижения эффектов необратимого нагрева исследуемых материалов широкое распространение получили устройства, трансформирующие ударное сжатие в квазиизэнтропическое, когда сжатие осуществляется последовательностью падающих и отраженных УВ, позволяя получить более высокие степени сжатия (в 10-50 раз) и менее высокие температуры по сравнению с однократным ударно-волновым сжатием. В этих исследованиях наибольшее применение во ВНИИЭФ нашли экспериментальные одно- и двухкаскадные устройства цилиндрической и сферической геометрии, с помощью которых было реализовано квазиизэнтропическое сжатие водорода, дейтерия и инертных газов. В последние годы прогресс в этой области исследований связан с применением трехлучевого рентгенографического комплекса с возможность работы каждого излучателя в трехимпульсном режиме (см. рис. 7), что позволяет за один эксперимент регистрировать до девяти фаз движения оболочки и таким образом проследить за динамикой процесса сжатия газа /10/.

Для достижения более высоких давлений в исследуемых газах применяется двухкаскадное сферическое экспериментальное устройство (см. рис. 7) /28/. Сжатие газа во внутренней полости такой конструкции происходит через слой исследуемого газа, защищая, таким образом материал оболочки от прямого воздействия BB, что исключает выброс частиц металла в газовую полость, где измеряется средняя плотность.

Для заполнения экспериментальных устройств газом высокого давления в полевых условиях разработана многоцелевая Малогабаритная УСТАНовка Газов (МУСТАНГ) (см. рис. 8), в состав которой входит либо металлогидридный источник дейтерия на основе дейтерида ванадия /29/, либо термокомпрессорное оборудование /28/. МУСТАНГ оборудован автоматизированной системой, которая позволяет дистанционно проводить заполнение экспериментальных устройств необходимым газом до давлений 25–300 МПа. Следует отметить, что во ВНИИЭФ создана серия установок МУСТАНГ с давлением до 400 МПа, которые успешно эксплуатируются как во ВНИИЭФ, так и на предприятиях отрасли.



Рис. 7. Схема эксперимента на рентгенографическом комплексе ВНИИЭФ: 1 – бетатрон; 2 – защитное сооружение; 3 – регистратор; 4, 5 – коллиматор; 6 – защитный конус



Рис. 8. Общий вид установки МУСТАНГ в полевых условиях

В ходе исследований квазиизэнтропической сжимаемости дейтерия и гелия во ВНИИЭФ достигнуты рекордные давления дейтерия (5450 ГПа) и гелия (4750 ГПа). В будущем мы планируем создать установку типа МУСТАНГ, обеспечивающую заполнение каскадов экспериментальных устройств различными газами.

6. ВОДОРОД И ГЕЛИЙ В КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

В работе /30/ по данному направлению деятельности РФЯЦ-ВНИИЭФ мы ограничились описанием созданных методик и оборудования для проведения исследований свойств конструкционных материалов, содержащих радиогенный ³He, наработанный в матрице материалов методом «тритиевого трюка». С тех пор были завершены работы по исследованию никеля /31/ и нержавеющей стали (HC) 12X18H10T /32/, выполнены работы по исследованию сплава CrNi40MoCuTiAl /33/ и сплава CrNi35MoTiAl /34/.

Основные результаты исследований взаимодействия Ni, содержащего радиогенный ³He с водородом можно суммировать следующим образом /31/. Наличие в чистом никеле радиогенного ³He даже на уровне 5,6 аррт приводит к катастрофическим изменениям: происходит деградация механических свойств металла, выражающаяся в резком уменьшении его пластичности и повышении хрупкости; образуется открытая сквозная пористость, проявляющаяся в резком изменении характера сорбции водорода, а также в появлении молекулярного потока сквозь холодный образец в опытах по проницаемости.



Рис. 9. Энергетическая диаграмма взаимодействия водорода с HC 12X18H10T, содержащей 75 аррт ³He

Присутствие ³Не в HC 12X18H10T /32/ приводит к возникновению нового высокоэнергетичного состояния – ловушек для водорода (рис. 9). В диапазоне исследованных концентраций ³Не в HC (до 160 аррт) количество водорода, захваченного дефектами HC, монотонно возрастает до концентрации ³Не 100 аррт, а затем стремится к насыщению. При повышении концентрации ³Не до ~500 аррт увеличивается и концентрация плейтлетов, при этом по размерам плейтлеты образуют две характерные группы с размерами ~8–10 и ~15–30 нм. Водород и ³Не при концентрациях до 500 аррт и их совместное воздействие не оказали существенного влияния на предел прочности образцов из HC 12X18H10T в интервале температур 273–873K. Максимальное изменение характеристики $\sigma_{\rm в}$, вызванное ³Не, наблюдается при ~500 аррт ³Не и температуре 873 К, по сравнению с исходным значением снижение временного сопротивления разрыву составляет 12–12,5 %. Воздействие водорода высокого давления (80 МПа) на исходные образцы незначительно (~6%) снижает пластические характеристики HC, в то время как ³Не при концентрациях 500 аррт приводит к снижению характеристик пластичности на 71–73%, а синергетическое воздействие водорода и ³Не усиливает эту тенденцию (характеристики пластичности снижаются на 77–80%).

Такое поведение материала прогнозируемо и полностью укладывается в существующие представления о поведении конструкционных материалов, содержащих радиогенный гелий, при их взаимодействии с водородом. Поэтому неожиданными оказались результаты, полученные в работе /33/. При исследовании сплава ХН40МДТЮ с концентрациями ³Не до 190 аррт было получено, что при комнатной температуре в инертной среде пластические характеристики сплава снижаются на 30-34 %, в то время как при температуре 600 °C зависимость носит немонотонный характер – в диапазоне концентраций ³Не до 80 аррт пластические свойства материала снижаются, а затем повышаются при концентрациях ³Не до 190 аррт. Такое поведение материала требует проведения дополнительных исследований. Тем более что в результате испытаний сплава этого же типа XH35BTЮ, содержащего 560 аррт³Не и исследованного в диапазоне температур до 600 °С каких либо аномальных отклонений от существующих представлений не обнаружено /34/. При температуре 600 °С временное сопротивление разрыву сплава, содержащего 560 аррт ³Не, 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 σ_{0.2} при испытаниях в среде водорода при температуре 600 °C, так как разрушение образца произошло на упругом участке.

Максимальное охрупчивание образцов с наибольшим содержанием ³Не наблюдается при температуре 600 °C. Снижение относительного удлинения и относительного сужения после разрыва в среде инертного газа при температуре 600 °C составило 86 и 71 % соответственно (по сравнению с испытаниями при комнатной температуре). В среде водорода при температуре 600 °C разрушение образцов произошло на упругом участке, δ_5 и ψ близки к нулю, т. е. произошло практически стопроцентное охрупчивание сплава.

7. ПРИМЕНЕНИЕ БЕСПОРИСТОЙ АЛЮМОКЕРАМИКИ ДЛЯ ТРИТИЕВЫХ УСТРОЙСТВ

Одной из основных проблем при создании устройств, работающих с тритийсодержащими средами при повышенных температурах, являются диффузионные утечки трития. С одной стороны они приводят к ухудшению радиационной обстановки на месте проведения работ, а с другой – к безвозвратным потерям трития. Особенно остро эта проблема стоит перед конструкциями обратимых ловушек хранения трития и технологическими камерами, которые по роду своей работы должны десятки - сотни часов находится под давлением тритийсодержащей среды при повышенных температурах (камеры тритирования образцов, изготовление различного рода мишеней и т. п.). Си-

туация усугубляется еще и тем, что, как правило, нагрев этих устройств осуществляется внешним нагревателем, разогревая при этом силовой герметизирующий корпус и увеличивая время разогрева собственно целевого объекта (гидрида металла, в случае ловушки, либо образца, в случае тритирования материала). Для уменьшения диффузионных утечек трития применяются различные защитные покрытия, выполняются дополнительные вакуумируемые полости между силовым и герметизирующим корпусом, вводится во внутреннюю полость силового корпуса нагреватель и т. п., что значительно усложняет конструкцию.

Кардинальным решением данной проблемы может быть применение в качестве конструкционного материала устройств такого типа беспористой керамики из Al₂O₃. Это делает возможным применение прямого индукционного нагрева непосредственно объекта взаимодействия с тритием (гидридообразующего металла либо насыщаемых материалов) без существенного нагрева силового и герметизирующего корпуса.



Рис. 10. Прототип ловушки для хранения трития: 1, 2 – герметичные каналы для ввода контрольных термопар; 3 – трубопровод для подачи и вывода газа; 4 – индукционный нагрева-

тель; 5 – порошок титана

В рамках работ /35, 36/ проведены сравнительные исследования проницаемости дейтерия через камеры, изготовленные из аустенитной нержавеющей стали AISI304 и из керамики Al₂O₃, при температуре 773 К и давлении дейтерия 1200 мбар установлено, что поток диффундирующего дейтерия из стальной камеры составляют $8 \cdot 10^{-5}$ см³/с, а из керамической камеры не превышают чувствительности метода измерения, что составляет – $1,5 \cdot 10^{-7}$ см³/с.

В ходе проведения ресурсных испытаний двух керамических камер после 1000 циклов термо-баро циклирования была показана работоспособность конструкции камеры без разрушения и потери герметичности. Кроме того, керамическая камера остается герметичной при её нагружении внутренним давлением вплоть до 10 бар.

Экспериментально показана возможность использования керамики и индукционного нагрева для создания ловушки обратимого хранения трития (рис.10), что, в свою очередь, позволит для устройств такого типа:

– снизить как минимум на 4 порядка проницаемость ИВ через герметичный корпус устройства, обеспечив тем самым снижение диффузионных потерь ИВ;

- повысить безопасность эксплуатации устройства при работе с тритием;

- снизить на сотни градусов температуру герметизирующего корпуса;

 – значительно (от десятков часов до минут) сократить времена проведения технологических операций, связанных с нагревом гидридообразующего металла или гидрида;

 – достичь более полного извлечения ИВ из металлогидрида за счет более высокого его разогрева, вплоть до плавления, в случае окончательной утилизации устройства.

8. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ КОМПАКТНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ДРОБИ ТИТАНА

Во второй половине 2013 года перед ВНИИЭФ была поставлена задача по разработке технологии гидрирования дроби титана и создания опытно-промышленных образцов установок гидрирования высокой производительности. Дробь гидрида титана (ДГТ) используется в качестве наполнителя в новых композиционных материалах на цементной основе, используемых для высокоэффективной биологической зашиты транспортных ядерных энергетичеустановок. Сотрудниками ских ВНИИЭФ в сжатые сроки были опробованы три технологии получения



Рис. 11. Общий вид опытнопромышленной установки производства ДГТ

ДГТ /37/. На первом этапе каждой технологии осуществлялась активация исходной дроби титана (ДТ) в динамическом вакууме, затем: 1) к ДТ прошедшей активацию подавался водород при температуре активации с последующим контролируемым охлаждением ДТ в среде водорода; 2) через ДТ пропускался поток смеси водорода и гелия; 3) к ДТ, находящейся при температуре активации, с контролируемой скоростью подавался водород с постепенным повышением давления, после достижения требуемой степени насыщения титана, подача водорода прекращалась и устройство гидрирования охлаждалось неконтролируемым образом до комнатной температуры. По итогам этой работы для практической реализации был предложен третий способ гидрирования. В короткие сроки были разработаны и изготовлены образцы опытно-промышленных установок получения ДГТ производительностью 35 кг ДГТ в сутки. На рис. 11 представлен общий вид опытно-промышленной установки. В ходе разработки были проведены оптимизационные расчеты конструкции аппарата насыщения и режимов его работы /38/. В настоящее время осуществляется отработка технологии производства ДГТ на этих установках.

После отработки технологии планируется создание промышленных установок и оснащение ими участка по серийному производству ДГТ на ПО «Маяк».

9. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ РАБОТ С ИЗОТОПАМИ ВОДОРОДА

Все исследовательские, испытательные, опытно-промышленные и промышленные установки и комплексы, создаваемые во ВНИИЭФ в последние десятилетия, оснащены автоматизированными системами контроля и управления (АСКУ) (см., например, главу 4 в сборнике /39/. Несмотря на различное назначение этих установок, их системы измерения и управления имеют много общего по структуре, выполняемым функциям, аппаратурному и программному обеспечению. По своей структуре это системы на базе персональных компьютеров, к которым подключена распределенная локальная сеть из «интеллектуальных» модулей аналогового и дискретного ввода-вывода серии I-7000 (фирма ICP DAS). Именно с помощью модулей решается задача измерения аналоговых и дискретных электрических сигналов, а также выработка аналоговых и дискретных электрических сигналов управления. Применение распределенных систем управления и сбора данных сегодня является основной тенденцией при автоматизации сложных установок, в которых оборудование занимает большую площадь, а основной процесс сопровождается массой вспомогательных.

Уникальной особенностью АСКУ установок, работающих с изотопами водорода, является использование собственного многоцелевого пакета (CRW-DAQ) /40/, ориентированного на решение определенного круга задач измерений и управления. Пакет не является жесткой программой, пригодной только для конкретной установки, а скорее средой разработки, совмещенной со средой исполнения. Пакет обеспечивает единую для всех установок графическую среду (предоставляет возможности, необходимые для всех установок- отображение информации на графиках, в таблицах, организацию активных мнемосхем и т. д.). Пакет снабжен встроенным транслятором языка Pascal. В результате на всех установках работает один и тот же программный пакет, а вся специфика конкретной установки описывается в виде конфигурационных файлов и программ на встроенном языке. Процедура разработки прикладных программ для систем измерения и управления конкретных установок и их сопровождение становятся достаточно простыми и не требуют привлечения программистов высокой квалификации.

Тем не менее, ахиллесовой пятой АСКУ установок, использующихся для проведения ОКР и в серийном производстве, было отсутствие метрологически аттестованных методик выполнения измерений. Этот пробел был практически устранен в 2013 году метрологической аттестацией отраслевой лабораторий измерительной техники ряда основных методик выполнения измерений: температуры, давления и относительной деформации. При разработке методик произведен расчет погрешностей измерений физических величин типовых измерительных каналов, как при нормальных условиях окружающей среды, так и при условиях, отличных от нормальных. Проведен большой объем аттестационных измерений и их статистическая обработка для установления метрологических характеристик. Детали этой работы подробно изложены в /41/. Существенным шагом в области работы с изотопами водорода и, в частности, в области тритиевых технологий является разработка и внедрение в практику исследований безотборного метода определения состава газовых смесей изотопов водорода с помощью КРС спектроскопии /42, 43/. Преимущества КРС спектроскопии можно суммировать следующим образом:

– работа без отбора проб, при этом не изменяется давление и температура исследуемой смеси, а так же не изменяется геометрия и материал емкости, содержащей исследуемый газ, следовательно, не нарушается концентрация гетероядерных молекул водорода (HD, HT, DT). В случае работы с тритием это не приводит к образованию радиоактивных газообразных отходов;

– отсутствие аппаратурного влияния, спектроскопия КРС является бесконтактным методом измерений, т. е. процесс анализа не приводит к значительным изменениям состава исследуемой смеси, и таким образом мы получаем наиболее объективные данные об объекте исследования;

 – работа в режиме реального времени, анализ исследуемой смеси происходит за секунды, это дает возможность практически непрерывного отслеживания изменения состава исследуемой смеси;

 – определение всех гомоядерных и гетероядерных молекул водорода.

На рис. 12 представлен общий вид стенда КРС спектроскопии для определения состава газовых смесей изотопов водорода. Стенд создан во ВНИИЭФ на базе монохроматора-MS247, спектрометра лазера МОЦАРТ-5 и набора оптических зондов, изготовленных с использованием оптических волокон. Стенд позволяет проводить измерения при давлениях изотопов водорода до 400 МПа, погрешность измерений составляет 1-1,5 % абс. В ближайшей перспективе планируется разработка и метроло-



Рис. 12. Общий вид передвижного стенда КРС спектроскопии

гическая аттестация методики выполнения измерений с помощью данного метода.

Выводы

С использованием оборудования и методик работы с тритием и тритийсодержащими веществами, созданными во ВНИИЭФ, специалистами ВНИИЭФ в коллаборации с ОИЯИ проведены работы и получены физические результаты мирового уровня в области исследований реакций радиоактивного захвата d+d \rightarrow ⁴He+ γ из состояния J = 1 мюонной молекулы dd μ и в области исследованию характеристик нейтронно-избыточных ядер ⁸He и ¹⁰He.

Создан передвижной источник нейтронов типа плазменного фокуса с рекордным интегральным выходом DT нейтронов ~1,3 · 10¹³.

Готовятся эксперименты по определению вероятности протекания реакции pt $\mu \rightarrow {}^{4}$ He $\mu + e^{+}e^{-}$ и поиску магнитного момента нейтрино на уровне 10⁻¹² магнетона Бора с детектором использующим эффект рассеяния нейтрино на электронах атомов жидкого гелия и интенсивным (до 40 МКи) тритиевым источником.

В ходе исследований квазиизэнтропической сжимаемости дейтерия и гелия во ВНИИЭФ достигнуты рекордные давления дейтерия (5450 ГПа) и гелия (4750 ГПа).

В области прикладных исследований:

• проведены всесторонние исследования взаимодействия изотопов водорода с никелем и нержавеющей сталью 12Х18Н10Т, содержащими ³Не. Аналогичные работы проводятся с высокопрочными сплавами аустенитного типа CrNi40MoCuTiAl и CrNi35MoTiAl;

• показана возможность применения беспористой алюмооксидной керамики в качестве КМ устройств, работающих с тритийсодержащими средами при высоких температурах. Обсуждены преимущества конструкций с использованием данной керамики;

• метрологической аттестацией методик измерения давления, температур и деформаций узаконено применение АСКУ в качестве измерительного инструмента регистрации физических параметров при проведении исследований, испытаний и технологических процессов с изотопами водорода;

• в практику исследований с нерадиоактивными ИВ внедрен безотборный метод определения состава газовых смесей ИВ с помощью КРС спектроскопии. Следующим шагом планируется создание оборудования для работы с тритийсодержащими газами.

Приведенные здесь работы выполнены при поддержке РФФИ (гранты 12-02-01047 и 12-02-12121-офи_м), МНТЦ (проекты 2276 и 3672).

Список литературы

1. Сб. докладов Четвертой Международной конференции и Шестой Международной Школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'10». Саров, 2011, 340 стр.

2. Baluev V. V. et al. Experimental search for the radiative capture reaction from muonic molecule state J = 1.2011. Vol. 113, N 1. P. 68–74.

3. Bogdanova L. N. et al. Experimental Study of Nuclear Fusion Reactions in a pt μ System. Physics of Particles and Nuclei Letters. 2012. Vol. 9, N 8. P. 605–614.

4. Golovkov M. S. et al. The 8He and 10He spectra studied in the (t, p) reaction. Physics Letters B 672 (2009) 22–29.

5. Grigorenkov L. V. et al. Soft Dipole Mode in 8He. Physics of Particles and Nuclei Letters. 2009. Vol. 6, N 2. P. 118–125.

6. Fomichev A. S. et al. Long-range plans for research with radioactive ion beams at JINR. Preprint JINR E7-2012-73.

7. Zavyalov N. V. et al. A Source with a 10^{13} DT Neutron Yield on the Basis of a Spherical Plasma Focus Chamber. Plasma Physics Reports. 2013. Vol. 39, N 3. P. 243–247.

8. Martemynov V. P., Tsinoev V. G. Physics of Atomic Nuclei. 2011. Vol. 74, N 1.

9. Мочалов М. А. и др. Измерение квазиизэнтропической сжимаемости гелия при давлении ~5000 ГПа. Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96. Вып. 3. С. 172–177.

10. Мочалов М. А. и др. Измерение квазиизэнтропической сжимаемости гелия и дейтерия при давлениях 1500–2000 ГПа. ЖЭТФ. 2012. Т. 142. Вып. 3. С. 696–709.

11. Голубков А. Н. и др. Разработка технологии получения дроби титана гидрированной. Тезисы доклада на IHISM'2014, г. Саров.

12. Тихонов В. В., Юхимчук А. А., Мусяев Р. К. Применение спектроскопии комбинационного рассеяния света для анализа газовых смесей изотопов водорода при высоких давлениях. Тезисы доклада на IHISM'2014, г. Саров.

13. Юхимчук А. А. и др. Комплекс газового обеспечения экспериментов по мюонному катализу ядерных реакций синтеза. Приборы и техника эксперимента. 1999. № 6. С. 17–23.

14. Bom V. R. et al. Experimental investigation of muon-catalyzed fusion in wide ranges of D/T mixture condition. JETP, 100 (4) 663 (2005).

15. Yukhimchuk A. A. et al. Tritium target for research in exotic neutronexcess nuclei. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A513 439 (2003).

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

17.Оганесян Ю. Ц. и др. Изучение структуры ультранейтронноизбыточных ядер водорода и гелия с использованием реакций радиоактивных пучков на тритиевой мишени. Известия Академии Наук. Серия физическая, 66 (5) 619 (2002).

18. Golovkov M. S. et al. Evidence for resonance states 5H. Physics Letters B, 556 70–75 (2003).

19. Golovkov M. S. et al. Observation of Excited States in 5H. Physical Review Letters 93 262501 (2004).

20. Fomichev A. S. et al. Eur. Phys. J. A 42 465–469 (2009).

21.Sidorchuk S. I. et al. Structure of ¹⁰He low lying states uncovered by correlation. Phys. Rev. Lett. 108, 202502 (2012).

22. Макеев Н. Г., Румянцев В. Г., Черемухин Г. Н. Тр. ученых ядерных центров России / Под ред. Н. Г. Макеева. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. **5** 281 (1996).

23. Макеев Н. Г., Румянцев В. Г., Маслов В. В. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Сер. Б. Справочные приложения, базы и банки данных. Т. IX-3 Радиационная плазмодинамика / Под ред. В. Е. Фортова. М.: ЯНУС-К, 2007. С. 176.

24. Yukhimchuk A. A. et al. Status of works on a 40-MCi tritium source for the measurement of the antineutrino magnetic moment. Fusion Sci&Technol., 48 731 (2005).

25. Neganov B. S. et al. Status of the experiment on the laboratory search for the electron antineutrino magnetic moment at the level $\mu_v \leq 3 \cdot 10^{-12} \ \mu_B$. J. Nucl. Phys., 64(11) (2001) 2033–2039.

26. Martemyanov V. P. et al. Probing of the neutrino magnetic moment at the level of $10^{-12} \mu_B$ with an intense tritium source of (anti)neutrino and helium target (Project). Fusion Sci&Technol (in press).

27. Попов В. В. и др. Разработка малогабаритного интенсивного тритиевого источника (анти)нейтрино. «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM"14». Сб. тезисов докладов Пятой международной конференции и Девятой международной Школы им. А. А. Курдюмова. Саров, 2014. С. 217.

28. Баурин А. Ю. и др. Аппаратура, методика и результаты экспериментов по измерению квазиизэнтропической сжимаемости дейтерия и гелия при давлениях 1500–5000 ГПа. Сб. докладов Восьмой Международной Школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'12 junior» / Под ред. А. А. Юхимчука. Саров, 2013. С. 309–318.

29. Голубков А. Н., Кононенко А. А., Юхимчук А. А. Термодесорбционные источники изотопов водорода на основе гидрида ванадия. В сб. «Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования» / Под ред. А. А. Юхимчука. Саров, 2009. С. 516–525.

30. Yukhimchuk A. A., Il'kaev R. I. RFNC-VNIIEF experience in development and operation of hydrogen isotopes gas-handling systems for basic research. Fusion Sci&Technol., 54 137–142 (2008).

31. Kompaniets T., Yukhimchuk A., Denisov E. et al. Hydrogen Interaction with Nickel Containing Radiogenic Helium. Fusion Sci&Technol., 60, 1552 (2011).

32. Yukhimchuk A., Boitsov E., Grisheckin S. et al. Hydrogen Interaction with Stainless Steel Containing Radiogenic ³He. Fusion Sci&Technol., 60, 1556 (2011).

33. Maksimkin I., Yukhimchuk A., Boitsov E. et al. Radiogenic ³He and Hydrogen Impact of Mechanical Properties and Structure of CrNi40MoCuTiAl Alloy. Fusion Sci&Technol., 60, 1519 (2011).

34. Maksimkin I. et al. Mechanical Properties and Permeability of Hydrogen Isotopes through CrNi35WTiAl Alloy Containing Radiogenic Helium. Fusion Sci&Technol (in press).

35. Yukhimchuk A.A. et al. Application of Nonporous Alumina Based Ceramics as Structural Material for Devices Handling Tritium at Elevated Temperatures. Fusion Sci&Technol (in press).

36. Максимкин И. П. и др. Исследование алюмооксидной керамики как перспективного конструкционного материала для тритиевых технологий. «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM"14», сб. тезисов докладов Пятой международной конференции и Девятой международной Школы им. А. А. Курдюмова. Саров, 2014. С. 60.

37. Голубков А. Н. и др. Разработка технологии получения гидрированной дроби титана. «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM"14», сб. тезисов докладов Пятой международной конференции и Девятой международной Школы им. А. А. Курдюмова. Саров, 2014. С. 102.

38. Попов В.В. Расчет физико-химических процессов в аппарате для получения дроби титана гидрированной. «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM"14», сб. тезисов докладов Пятой международной конференции и Девятой международной Школы им. А. А. Курдюмова. Саров, 2014. С. 124.

39. Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования. Сб. статей под ред. А. А. Юхимчука. Саров, 2009.

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

41. Логинов М. В. и др. Метрологическое обеспечение измерений при проведении испытаний в среде водорода высокого давления (до 500 МПа). «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM"14», сб. тезисов докладов Пятой международной конференции и Девятой международной Школы им. А. А. Курдюмова. Саров, 2014. С. 60.

42. Tikhonov V. V. et al. The use of Raman spectroscopy in the study of isotopic exchange kinetics in a gaseous mix of hydrogen isotopes at pressures up to 200 MPa. Fusion Sci&Technol (in press).

43. Тихонов В. В., Юхимчук А. А., Мусяев Р. К. Применение спектроскопии комбинационного рассеяния для анализа газовых смесей изотопов водорода при высоких давлениях. «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM"14», сб. тезисов докладов Пятой международной конференции и Девятой международной Школы им. А. А. Курдюмова. Саров, 2014. С. 130.

СОЗДАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ТРИТИЯ В СССР

Б. Н. Ентяков

ФГУП «Производственное объединение "Маяк"»

После испытания первой атомной бомбы в СССР достаточно быстро прошел шок у руководителей США, которые, основываясь на мнении собственных экспертов, были уверены, что раньше 1950-х годов создание и испытание в СССР атомного оружия абсолютно невозможно. Успехи одной страны неизбежно вызывали активное действие другой по созданию собственных аналогов, и если не в большем количестве, то в силе воздействия. В январе 1952 года президент Г. Трумен объявил о своем решении начать полномасштабную деятельность по разработке супероружия – водородной бомбы. В соответствии с этим решением была начата реализация программы работ, составленной еще в годы создания первой атомной бомбы в США. Впервые с докладом по проблеме создания отечественного термоядер-

Впервые с докладом по проблеме создания отечественного термоядерного оружия выступил на заседании Спецкомитета 17 декабря 1945 года профессор Я. Б. Зельдович. В нем излагались физические принципы действия более мощного, чем атомное, оружия. В водородной бомбе в качестве детонатора использовался атомный взрыв, который обеспечивал необходимую для начала реакции синтеза температуру не менее двадцати миллионов градусов. При такой температуре происходит взаимодействие ядер дейтерия и трития и в результате мгновенного выделения внутриядерной энергии происходит взрыв.

Стратегический план разработки принципиально нового вида оружия был принят на совещании ведущих ученых Атомного проекта, организованном Б. Л. Ванниковым и И. В. Курчатовым 4–9 января 1949 года в КБ-11 (ныне г. Саров). Кроме того, обсуждены направления научных исследований и определены предприятия по производству важнейших компонентов РДС-6 – так назвали первую водородную бомбу. Комбинату 817 (ПО «Маяк») поручалась разработка и освоение производства трития на небольшом опытнопромышленном реакторе. В этой связи начальник ПГУ Б. Л. Ванников своим приказом дал, в частности, следующие поручения:

приказом дал, в частности, следующие поручения: «1. Начальнику Второго Управления А. Д. Звереву и директору комбината 817 Б. Г. Музрукову построить на площадке № 1 комбината агрегат "АИ" для получения иттрия (*следует понимать: трития – Ped.*) в количестве 100 условных единиц (*следует понимать: граммов – Ped.*) и пустить его в эксплуатацию во втором квартале 1951 года.

2. Директору Ленгипростроя А. И. Гутову совместно с НИИхиммаш разработать технорабочий проект агрегата "АИ" к 15 августа с. г.».

Выбор места расположения реактора «АИ» диктовался возможностью использования инфраструктуры уже работавшего реактора «А», что значительно сокращало затраты и, самое главное, время на строительство.

Тритий

Агрегат «АИ» занимает особое место в истории не только отечественного, но и мирового реакторостроения. Его создание преследовало две цели: проведение научных экспериментов и производство трития в промышленных масштабах. «АИ» отличался от других реакторов тем, что мог работать при значительно более высокой температуре графитовой кладки, доходившей до 500 °C, что стало возможным благодаря продувке ее азотом. Это требовало строительства рядом с объектом «АИ» воздухоразделительных установок для получения газообразного азота. Возникшая в связи с этим возможность получения жидкого азота предопределила выбор метода очистки трития путем низкотемпературной ректификации, где жидкий азот используется как первичный хладагент процесса перевода газообразного водорода в жидкое состояние. Следует отметить, что к моменту принятия этого решения в лабораториях НИИ-9 (ВНИИНМ им. А. А. Бочвара – Ред.) методами противоточной масс-диффузии «вода – водород» и паровой ректификации жидкого аммиака впервые получены тритий и тяжелая вода (окисленный дейтерий) высокой чистоты. Принятый к промышленному использованию метод выделения трития низкотемпературной ректификацией жидких изотопов водорода оказался правильным. До настоящего времени химическое производство предприятия ПО «Маяк» эксплуатирует оборудование по технологии этого метода.

Наряду с другими организациями решающую роль в разработке материалов и технологий для первого образца и последующих конструкций водородной бомбы сыграл коллектив НИИ-9. Главные усилия ученых концентрировались на разработке технологии получения трития из облученных соединений лития. Для решения этой задачи организуется химико-технологический отдел, научным руководителем которого стал профессор К. А. Большаков, заведующий кафедрой радиоактивных и рассеянных элементов Института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, а его заместителем – 3. В. Ершова.

Все исследования по тритиевой проблеме начинались практически с нуля. Не было в нашей стране каких-либо научных и технологических разработок по тритию. Тем не менее, уже в 1951 году в институте начала действовать опытная установка, производившая газообразный тритий кондиционной чистоты. Созданию установки предшествовал комплекс научно- технических исследований. Были разработаны химико-аналитические, спектральные и радиометрические методы анализа трития в газообразном и жидком состоянии; методы контроля состава парогазовой фазы, образующейся в изделии во время облучения; методы очистки трития от протия и химических примесей. Изучены процессы диффузии трития через конструкционные материалы при высокой температуре и предложены способы снижения его выбросов в окружающую среду. И. В. Курчатов осуществлял еженедельный контроль этих исследований. В лабораториях НИИ-9 освоили изготовление герметичных литиевых блоков-поглотителей (ЛБП) в алюминиевой оболочке методом аргонодуговой сварки. Реактор «АИ» строился рекордно быстрыми темпами, пуск цеха по снаряжению литиевых блоков на комбинате 817 безнадежно отставал. Поэтому их изготовление ПГУ поручило НИИ-9. Свыше трех тысяч штук герметичных ЛБП с сульфатом лития вовремя загрузили в «АИ», а строительство цеха так и не состоялось.

В природе литий состоит из изотопов ⁷Li(92,58 %) и ⁶Li(7,42 %). Так как из ⁶Liнарабатывается тритий, в производстве в основном используются литиевые соединения, обогащенные ⁶Li. Значимость лития для изготовления термоядерного оружия так же велика, как урана для атомной бомбы, для получения плутония и для ядерной энергетики. В разработку технологии разделения изотопов лития основной вклад внес академик Б. П. Константинов – заведующий, а затем директор лаборатории ЛФТИ, с 1960 года действительный член АН СССР, с 1966 года вице-президент АН СССР. Под его руководством разработан метод разделения изотопов, который послужил основой для организации промышленного производства в широких масштабах. Производство ЛБП длительное время находилось на единственном заводе 12 в городе Электросталь.

Эксплуатация ядерных реакторов, производящих тритий, порождала многочисленные проблемы, среди которых первостепенное значение имел вопрос повышения ядерной безопасности. В некоторых режимах работы реакторов происходило непредвиденное изменение запаса реактивности, что компенсировалось системой регулирования мощности. Но в целом сложившаяся ситуация оценивалась как недопустимая в эксплуатации реактора. Проведенные исследования показали, что наблюдавшееся явление связано с изменением положения сульфата лития внутри ЛБП в связи с плавлением соли. Возникла необходимость разработать новое соединение лития с повышенной температурой плавления. В течение пяти-семи лет в НИИ-9 создали новый литий-алюминиевый сплав и конструкцию литиевых блоков-поглотителей. Еще два года потребовалось на решение организационных вопросов. На рубеже 1960–1970-х годов руководство Четвертого главного управления Минсредмаша, Института атомной энергии им. И. В. Курчатова, комбината 817 постановило создать промышленное производство таких ЛБП на Новосибирском заводе химических концентратов. Решение крупной производственной проблемы увенчалось награждением Государственной премией в 1982 году группы ученых и работников атомной промышленности, в составе которой находился директор химического производства ПО «Маяк» Алексей Евстигнеевич Спирин.

Большой объем научных, исследовательских, экспериментальных работ позволил сформировать принципиальную схему технологической цепочки производства трития. Главными звеньями ее были установка загрузки ЛБП в трубы для постановки их в реактор, установка резки труб для извлечения ЛБП после облучения, установки вскрытия блоков и их термической обработки для извлечения и очистки газа. Располагались они в здании реактора «АИ». В соседнем здании предполагалось разместить аппараты разделения изотопов водорода и воздуха для получения технических газов (азот, кислород). Все ус-



Принципиальная технологическая схема производства трития

тановки, кроме самого реактора «АИ», представляли основу химического цеха. Кроме того, предусматривалось значительное количество вакуумных, ртутных насосов, специальных компрессоров, лаборатория, прочее оборудование общеинженерного назначения.

Руководство ПГУ внимательно следило за состоянием строительномонтажных работ по «АИ» и химическому заводу. Планируемые сроки ввода объекта не выполнялись. Причины были и научные, и хозяйственные. В решения всех вопросов включалось руководство самого высокого уровня. Важность создания этого комплекса для государства и вследствие этого жесткий контроль за ходом его возведения отражает докладная записка И. В. Курчатова, Б. Г. Музрукова, А. П. Александрова, Г. В. Мишенкова от 18 января 1952 года в адрес А. П. Завенягина и Е. П. Славского, в которой предельно четко перечислялись нерешенные проблемы обеспечения производства оборудованием и причины, их порождавшие.

В январе – феврале 1952 года первая бригада НИИ-9 под руководством К. А. Большакова принимала участие в монтаже, наладке оборудования, обучении персонала химического цеха, в составлении рабочих инструкций. Первым начальником химического цеха назначен А. С. Никифоров.

Освоение технологии извлечения трития из облученных ЛБП началось в апреле 1952 года. В первый период работы персонал цеха испытывал значительные трудности. Никак не удавалось избежать больших потерь продукта. Проникновение трития в помещения, где находились люди, приводило к резкому ухудшению радиационной обстановки. Положение усугублялось появлением пыли вокруг боксов из облученного сульфата лития. Несмотря на многочисленные трудности в ходе освоения технологии накопление исходной газовой смеси началось. В промышленную эксплуатацию химический цех сдан 30 октября 1952 года, и 14 декабря 1952 года он вышел на проектную производительность. В период освоения производства начальниками установок работали Б. С. Зверев, А. П. Зиневич, С. А. Мельников, А. Д. Частухин. Общая численность химцеха в июне 1952 года составляла 162 человека, из них 65 инженерно-технических работников.

В октябре 1952 года в связи с готовностью химцеха к промышленной эксплуатации на комбинат командирована вторая бригада НИИ-9, сформированная из сотрудников лабораторий, специализировавшихся на вопросах подготовки ЛБП и очистки получаемого в них газа после облучения в реакторе. В ее работе принимали участие академик И. В. Петрянов и профессор Г. К. Боресков. Работали специалисты НИИ-9 на реакторе, в химцехе и на химико-металлургическом заводе. Освоение технологии началось до полного окончания монтажа оборудования. Первой операцией в химцехе после поступления облученных ЛБП из реактора было прокалывание блоков для извлечения газа. Операция проводилась на проколочных аппаратах типа «чемодан». Негерметичность этих аппаратов, как и другого технологического оборудования, с самых первых опытов вызвала ухудшение радиационной обстановки на рабочих местах. Негативную ситуацию добавляли нестабильно работающие насосы, предназначенные для откачки выделяющегося газа при прокалывании.

В январе 1953 года инженер-технолог А. Н. Писарев обнаружил отсутствие записи в рабочей документации о выполнении операции прокалывания, хотя показания приборов об откачиваемом газе после термообработки соответствовали предшествующим операциям. Проведенное расследование и эксперименты выявили, что обязательная технологическая операция не выполнялась, и при этом данный факт никакого негативного влияния на количество продукции не оказал. В апреле 1953 года по предложению группы специалистов цеха во главе с А. С. Никифоровым операцию прокалывания изъяли из технологической цепочки. Еще раньше в лаборатории НИИ-9 обнаружили, что тритий при определенных условиях свободно проникает через стенки оборудования и трубопроводов. Это явилось большой неожиданностью для ученых и впоследствии вызвало специальные научно-практические работы по определению норм безвозвратных потерь продукта и параметров в технологических процессах.

В январе 1953 года при прогорании стакана реактора произошел несчастный случай. Выброс радиоактивного газа высокой концентрации в операторской зоне и в зоне ликвидации аварии привел к облучению и гибели начальников смен В. И. Барышева и И. И. Бардина. Причинами несчастного случая, по мнению комиссии, явились отсутствие опыта, несовершенное оборудование, тяжелые условия первых месяцев работы. Председателем комиссии по расследованию причин несчастного случая назначен И. В. Курчатов. Коллектив предприятия чтит память первопроходцев химического производства, отдавших жизнь для достижения поставленной цели. В экспозиции информационного центра о химическом производстве их портреты помещены в общем строю с самыми почетными людьми цеха.

Освоение процесса низкотемпературной ректификации велось на опытной установке лабораторного устройства пленочного типа. Процесс разделения изотопов основан на использовании разных температур кипения жидких изотопов водорода – протия, дейтерия, трития (температур перехода из жидкого состояния в газообразное и наоборот). В качестве начального источника холода для перевода газа в жидкое состояние использовался жидкий азот, получаемый с воздухоразделительной установки. Освоение технологии разделения изотопов происходило на опытном аппарате малой мощности, где в едином корпусе находились и ожижитель водорода, предназначенный для перевода газообразного водорода в жидкое состояние, и разделительные колонны. Сжиженный водород поступал на охлаждение стенок колонн разделения, внутри которых пропускался исходный газ и в разных зонах происходил переход в жидкое состояние протия и дейтерия, что и приводило к их разделению. Установка носила технологическое название «установка пленочного типа», так как сжиженные изотопы осаждались пленкой на внутренних стенках колонн. На этом оборудовании освоен процесс получения трития. В марте 1953 года его запустили на проектную мощность. К середине 1953 года необходимое количество трития для первой водородной бомбы поставлено потребителю.

12 августа 1953 года в 7 часов 30 минут на Семипалатинском полигоне было произведено испытание первого советского водородного заряда мощностью 400 килотонн. В отличие от американцев советские ядерщики сразу проверяли образец заряда, который конструктивно мог быть оформлен в виде бомбы, транспортироваться бомбардировщиком. Впервые в гонке оружия массового поражения СССР опередил США, и немалую роль в этом сыграл коллектив комбинат № 817. Указом Президиума Верховного Совета СССР 4 марта 1954 года комбинат № 817 награжден орденом Ленина. Постановлением правительства от 31 декабря 1953 года звания лауреатов Сталинской премии удостоены ученые, конструкторы, руководители подразделений комбината, среди которых работники химического производства Э. Г. Апёнов, А. Н. Писарев и В. Т.Сомов.

Успешные результаты испытания водородной бомбы привели к увеличению объема дальнейших исследований, увеличению мощности производства трития. Первое обоснование модернизации производства разработано доктором физико-математических наук Н. И. Павловым в 1953 году. Вследствие того, что радиационная ситуация на рабочих местах всех технологических переделов не соответствовала нормам безопасности, главное внимание уделялось как вопросам повышения производительности, так и обеспечению нормальных условий труда, значительному снижению влияния на окружающую среду.

В январе 1954 года остановлен цех, в феврале прекратила работу установка разделения. В это время уже велось интенсивное строительство отдельного здания цеха. В сентябре 1954 года сданы в эксплуатацию новые установки извлечения и очистки газа, в составе которых находились печные блоки с полным обеспечением безопасных условий работы и механизированным перемещением стаканов-реакторов с продукцией. С незначительным усовершенствованием это оборудование эксплуатируется до настоящего времени. В середине 1950-х годов в НИИ-9 в отделах З. В. Ершовой и А. Н. Вольского образованы новые лаборатории по тематике производства и соединениям трития. На протяжении длительного периода результаты их исследований оказывали существенное положительное влияние на производство. В Московской проектной конторе (МПК) завершалась разработка технического и рабочего проектов дальнейшей реконструкции цеха. Главный инженер проекта на протяжении многих лет Л. Т. Житченко внес большой личный вклад в решение этой задачи государственной важности.

В сентябре 1955 года цех полностью остановлен на консервацию. Его штат в основном расформирован, персонал переведен в другие подразделения предприятия. После испытания 22 ноября 1955 года заряда РДС-37 и последовавшего затем принятия его на вооружение возникла необходимость в возобновлении производства трития. В сентябре 1957 года возобновляется процесс извлечения из ЛБП, очистки и выделения трития. В новом здании работали печные блоки, установки очистки газа и принципиально новое оборудование по разделению изотопов, конструкцию аппаратов которых разработало и изготовило Муромское специальное конструкторское бюро (СКБ). Ожижитель водорода и разделитель изотопов выполнены раздельными в индивидуальных корпусах. В отдельном специальном помещении смонтированы взрывобезопасные водородные компрессоры. Освоение новой техники потребовало длительного времени, поэтому ранее выведенное из эксплуатации оборудование разделения изотопов, которое размещалось в пристройке к зданию воздухоразделительной установки вернули в строй.

В 1959 году перед цехом встала новая задача – дополнительно к основному производству освоить регенерацию ранее наработанного продукта. В процессе хранения образуются продукты распада, и чистый газ переходит в газовую смесь. По предложению специалистов цеха внесен ряд технических дополнений в схему установки в новом здании и изменена конструкция некоторых узлов аппаратов, что позволило освоить технологию очистки газарегенерата. Одним из определяющих успех всего дела стало предложение начальника цеха В. Т. Сомова и инженера-технолога Е. А. Зорина поставить палладиевый катализатор на входе в разделительную колонну, что обеспечило возможность рекомбинации изотопов водорода и повысило качество разделения с присутствием регенерата.

В 1962 году по проекту Московской проектной конторы к новому зданию цеха выполнена пристройка и возведена еще одна установка ректификации, ожижитель и разделитель которой значительно отличались от аппаратов первой. Были учтены все выявленные при эксплуатации недостатки. Производительность цеха росла, появлялись сопутствующие этому новые задачи. Для полного выделения продукта из шлаковых веществ, используемых в технологии хранения газа, на узле загрузки печного блока смонтирована высокотемпературная печь. В январе 1964 года увеличено количество печных блоков. В эти годы ртутные вакуумные насосы заменяются насосами НВГ-2, строится отдельное здание и в нем размещается оборудование, позволившее создать безопасные для персонала условия перегрузки отработанных ЛБП из стаканреакторов в тару для захоронения.



Шкаф управления установки разделения изотопов водорода

Еще в лабораторных условиях в НИИ-9 обратили на себя внимание факты кристаллизации минимальных количеств кислорода в водороде в условиях температур ректификации, что создавало взрывоопасную ситуацию. Для ее устранения разработаны безопасные периоды работы разделителей с чередованием режима «работа – отогрев». При остановке и отогреве аппараты «промывались» газом для удаления кислорода. Нарастающее повышение объема производства, рост производительности аппаратов привели к тому, что принятый безопасным период работы в отдельных случаях оказывался недостаточным.

С 1961 по 1964 год произошло четыре взрыва в разных аппаратахразделителях. Они не приводили к аварийным последствиям, но требовали длительного ремонта. Тщательный анализ причин взрывов выявил недостаточную чистоту по кислороду привозного водорода, используемого в холодильном цикле. В связи с этим в 1964 году разработана и внедрена тонкая очистка водорода, установлен газоанализатор для контроля объемной доли кислорода в сжатом водороде. Ситуация нормализовалась.

В 1968 году в цехе смонтирован еще один аппарат разделения изотопов. Это позволило остановить и демонтировать аппаратуру в пристройке к зданию воздухоразделительных установок. Программа производства требовала одновременной работы двух установок на единую технологическую схему цеха, что вызвало необходимость разработки новых технических решений и мероприятий, в результате чего установлен дополнительно водородный компрессор и выполнен ряд других работ. Главным идеологом новой схемы параллельной работы оборудования с отогревом в этот период третьего аппарата был начальник цеха В. Т. Сомов. В таком режиме цех работал до времени зна-
чительного снижения объема производства в связи с сокращением ядерных вооружений. Достигнутое к этому времени оснащение и производительность цеха удовлетворяли потребность в выпускаемой продукции, и дальнейшее развитие производства трития было направлено на повышение гарантийного выполнения государственного оборонного заказа по объему и качеству продукции, улучшению условий и повышению производительности труда, сокращению непроизводственных потерь продукции и выбросов в атмосферу

В 1971 году реализовано предложение Е. А. Зорина, А. А. Борисова, В. Т. Сомова. Первую колонну одного из аппаратов-разделителей оборудовали вместо одного тремя входами. Это значительное изменение внутренней схемы обвязки дало повышение качества процесса разделения изотопов водорода при росте части газа-регенерата в исходной газовой смеси. Рост парка вакуумных насосов привел к необходимости очистки от радионуклидов отработанных масел. Учтенный объем трития в скопившихся количествах масла и нормативы по уровню его загрязнения потребовали разработки технологии и техники для извлечения радиоактивных веществ. Специалисты-технологи цеха В. И. Канальин, Е. А. Зорин, А. А. Борисов, В. Т. Сомов решили все технологические вопросы и организовали строительство на имевшихся площадях установки по очистке масел от радиоактивности.

Заинтересованность коллектива в повышении экономических показателей побуждала выявлять непроизводительные потери времени работы оборудования на протяжении всей истории цеха. Насосное хозяйство в производстве трития играло определяющую роль. Ему уделялось особое внимание. Автоматизация расходов воды на охлаждение насосов НВГ-2 резко сократила число аварийных выходов. По предложению А. А. Борисова традиционный отбор проб заменен на экспресс-анализ содержания трития в газе. В 1984 году в работу введены насосы ДВН-150Г, которые обладали большей производительностью и создавали глубокий вакуум. Применение насосов на печных блоках при операциях газовых промывок объемов печей снизило на 37 процентов расход водорода.

Вновь вводимые требования безопасности предусматривали необходимость ограничений времени работы основного технологического оборудования.

Конструкторская документация ожижителей и разделителей не содержала назначенных сроков эксплуатации. Для их определения в течение 2000– 2001 годов силами группы неразрушающего контроля ОТК ПО «Маяк», ЦЗЛ и производства обследован аппарат № 3. На основании результатов обследования выданы заключения, в которых определялись допустимые пределы времени работы оборудования. Заключения распространили на все три аппарата установки. Но это требовало решения вопроса предстоящей замены аппаратов. Поиск возможности изготовления новых аналогичных аппаратов оказался безрезультатным. Командировка начальника цеха А. А. Борисова в г. Муром показала, что СКБ давно ликвидировано. Оно создавалось только для разового задания. Заводское СКБ, некогда изготовившее цельно медные ожижители и разделители, давно переквалифицировано, утратило технологию и специалистов-медников. Следов конструкторской документации найти не удалось. К созданию современных установок по ректификации изотопов водорода привлечены НИИ-9, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (РХТУ), ОАО «Криогенмаш». В процессе решения технических и организационных вопросов роль научного руководства перешла к РХТУ им. Д. И. Менделеева. ОАО «Криогенмаш» силами опытного производства разработало конструкции ожижителя и разделителя из нержавеющей стали.



Аппарат получения жидкого водорода 252

Практика эксплуатации подтвердила правильность такого решения. В конструкциях и технических требованиях на изготовление, в средствах контроля и управления применены самые современные достижения криогенной техники. Научное руководство осуществлял кандидат технических наук Э. П. Магомедбеков. Автор конструкций – руководитель конструкторской группы опытного производства ОАО «Криогенмаш» К. В. Безруков. Следует отметить, что они к решению задачи относились с большим энтузиазмом, чем заслужили благодарность производства.

Первый опытный аппарат – стенд смонтирован на замену существовавшего в боксе аппарата \mathbb{N} 1 в паре с ожижителем. Проект привязки стенда к действовавшей установке выполнило уральское отделение «ВНИПИЭТ». По специальной программе про ведены приемо-сдаточные испытания, и 8 сентября 2003 года стенд признан пригодным для проведения экспериментальных работ на реальном продукте. С 1 ноября 2004 года опытно-промышленный стенд низкотемпературной ректификации изотопов водорода введен в промышленную эксплуатацию для плановой работы в схеме установки как аппарат \mathbb{N} 1. Результаты большого объема экспериментальных работ, проводимых по программам с участием ученых РХТУ, использованы для уточнения технологических инструкций производства, констант и программ расчетов будущих аппаратов разделителей. Это послужило началом планового перехода на принципиально новое оборудование основной части технологического процесса производства трития.

В декабре 2006 года аппарат-разделитель № 3 демонтирован и в его каньоне установлен новый разделитель, изготовленный ОАО «Криогенмаш». Включение аппарата в технологическую схему требовало большого объема трудоемких работ на действовавшем оборудовании, продолжавшихся в течение года. 26 января 2009 года он введен в промышленную эксплуатацию с действующим ожижителем.

Строительные объемы каньонов ожижителя и разделителя № 2 признали недостаточными для размещения заменяющего оборудования. Существовавший шкаф управления установки с газгольдерами также требовал современного оформления. Для оснащения цеха второй новой установкой на замену аппарата № 2 следовало сделать пристройку к зданию цеха с размещением в ней полного комплекса аналогично действующей установки в составе аппарата, шкафа управления с полным парком газгольдеров. Техническим заданием на строительство предусматривалась максимально возможная автоматизация управления технологическим процессом. Ранее автоматизация, недоступная для такой техники, представилась доступной после создания и освоения производства электроприводов для вакуумных вентилей, которыми оснащалось тритиевое производство. Разработка и производство электроприводов выполнены приборным заводом предприятия. Последними решениями предусмотрено завершить все пусконаладочные работы, включая программное обеспечение средств автоматизации, до состояния технической готовности к опытной эксплуатации. После ввода в эксплуатацию пристройки, замены ожижителей аппаратов № 1 и 2 будет выполнен первый этап программы комплексного плана технического перевооружения цеха.

ТЯЖЕЛАЯ ВОДА – СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В ЯДЕРНОЙ ОТРАСЛИ

Э. П. Магомедбеков¹, С. В. Баранов², Д. Ю. Белкин², М. Б. Розенкевич¹, И. Л. Растунова¹

¹ Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, ² ΦГУП «Производственное объединение "Маяк"», Озерск eldar@rctu.ru

Тяжелой водой называют оксид дейтерия (D₂O) с природным содержанием изотопов кислорода. Практическое применение тяжелой воды обусловлено ее ядерно-физическими свойствами, такими как высокий коэффициент замедления и малое сечение захвата нейтронов. Следствием этого явилось применение тяжелой воды в качестве замедлителя нейтронов и теплоносителя в тяжеловодных реакторах. Представлен обзор основных способов разделения изотопов водорода (ректификация, химический изотопный обмен), анализ промышленных установок получения тяжелой воды из природного сырья и способы переработки тяжеловодных отходов в России и за рубежом.

История открытия дейтерия

Дейтерий, стабильный изотоп водорода, был открыт более 80 лет назад, однако еще в 1917 году немецкий ученый Шерингер выдвинул гипотезу о том, что водород состоит не только из протия (от греческого protos – первый), т. е. «легкого» водорода с атомной массой 1, а из разных изотопов водорода. В 1919 году Штерн и Фольмер пытались обнаружить присутствие более тяжелого изотопа в обычном водороде, используя для разделения изотопов водорода метод диффузии, с помощью которого Астону в 1913 году удалось доказать существование изотопов неона. Несмотря на то, что попытка окончилась неудачей, в 1920 году Резерфорд в своей лекции в Королевском обществе высказывался в пользу существовании разновидности водорода с массой, примерно в 2 раза превышающей массу обычного водорода. [1]

В 1927 году Астон сообщил о том, что ему удалось определить изотопный состав водорода с помощью масс-спектрографа. По результатам измерения отношение масс атомов водорода и кислорода составило 1,00778:16,0000, что, казалось, находится в прекрасном соответствии с результатами самых точных измерений атомной массы водорода химическим путем, равными 1,00777:16,0000. Однако два года спустя американские ученые Джиок и Джонстон обнаружили, что кислород имеет три изотопа, откуда следовало, что атомные массы, полученные с помощью масс-спектрографа и химическими методами, совпадать не могут. Тогда результат, полученный Астоном, был переведен в химическую шкалу, при этом значение атомной массы водорода оказалось равным 1,00751, что существенно отличалось от принятого значения, полученного химическими методами, причем данное различие лежало за пределами ошибок измерений. На основании этого Бардж и Мензел в 1931 году высказали предположение о том, что данное различие можно объяснить присутствием в обычном водороде примерно одной части тяжелого изотопа водорода на примерно 4500 частей обычного [1].

Основываясь на различии в атомных массах, а также на том факте, что существование изотопа водорода с атомной массой 2 вытекало из закономерностей расположения в периодической таблице известных изотопов, была предпринята новая попытка получения тяжелого изотопа водорода. В конце 1931 года группа американских физиков – Юри со своими учениками Брикведде и Мерфи, взяли 4 л жидкого водорода и подвергли его фракционной перегонке, получив в остатке всего 1 мл, т. е. уменышив объем в 4 тысячи раз. Содержание дейтерия в остатке составляло только около 0,5 ат.%, однако это дало возможность обнаружить в спектре остатка новую линию. Статья, в которой сообщалось об открытии тяжелого изотопа водорода, была напечатана весной 1932 года, а в 1934 году за это открытие Юри была присуждена Нобелевская премия по химии [1, 2].

Вскоре после этого Юри совместно с Уошборном предположили, что частичное разделение изотопов можно проводить путем электролиза воды. Уже в 1933 году Льюис и Макдональд, подвергнув электролизу старые растворы щелочей в электролизерах, используемых для производства чистого водорода, получили 0,1 грамм воды, содержание тяжелого изотопа в которой составляло 67,5 ат.%. Эти работы явились началом производства тяжелой воды [1, 3].

Поскольку атомные массы изотопов водорода относятся приблизительно как 2:1, что значительно превосходит соответствующее отношение для изотопов других элементов, то и различия в физических и химических свойствах для них оказываются наиболее выраженными. Вследствие этого, было предложено назвать тяжелый изотоп водорода дейтерием (от греческого deuterus – второй), и это название и обозначающий его символ D стали общепринятыми.

Свойства тяжелой воды

Тяжелой водой называют оксид дейтерия D₂O с природным содержанием изотопов кислорода. Дейтерий в природной воде находится в форме молекул HDO. Природное содержание дейтерия в воде достаточно сильно колеблется: так, в поверхностных водах отношение D/(D + H) = $(132-151)\cdot10^{-6}$, в прибрежной морской воде D/(D + H) = $(155-156)\cdot10^{-6}$. По международному стандарту SMOW D/H = $155,76\cdot10^{-6}$. В большинстве случаев содержание дейтерия в воде ниже этого стандарта: так, для природных вод России характерны главным образом минусовые отклонения от SMOW на $(10-15)\cdot10^{-6}$, а в отдельных случаях – и до $(60-67)\cdot10^{-6}$, при этом встречаются и положительные отклонения до $20\cdot10^{-6}$. Среднее принятое значение содержания дейтерия в воде составляет 0,0145–0,0146 ат.% или массовое содержание 0,0160–0,0162 масс.% в условном пересчете на D₂O [4, 5]. Химические реакции в среде тяжелой воды проходят несколько медленнее, по сравнению с обычной водой, водородные связи с участием дейтерия несколько сильнее обычных. Тяжелая вода замедляет биологические процессы, действует угнетающе на живые организмы. Протолитические реакции и биохимические процессы в D₂O значительно замедлены. Однако существуют и такие реакции, скорость которых в тяжелой воде выше, чем в H₂O. В основном это реакции, катализируемые ионами D⁺ и H⁺ или OD⁻ и OH⁻ [4, 5].

В табл. 1 представлено сравнение некоторых свойств тяжелой и природной воды.

Таблица 1

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

Некоторые физические свойства тяжелой и природной воды

Тяжелая вода, характеризуясь высокой теплоемкостью, являясь апротонным растворителем, обладает низким сечением захвата тепловых нейтронов. По замедляющей способности в отношении нейтронов D_2O в 3–4 раза эффективнее графита, чем обусловлено использование тяжелой воды в ядерной энергетике, в ЯМР-спектроскопии, в фундаментальных научных исследованиях, связанных с изучением структуры атомного ядра [4–7].

Тяжелая вода, как и дейтерий, широко используется также для производства детерийсодержащих меченых химических соединений, применяющихся в медицине, биологии, в различных отраслях химии и ядерной физики. В виде дейтерида лития дейтерий входит в состав компонентов термоядерного оружия, а в будущем, по мнению ряда специалистов, наряду с тритием станет одним из компонентов топлива энергетических термоядерных реакторов [6].

На сегодняшний день основное потребление тяжелой воды обусловлено ее использованием в качестве замедлителя нейтронов и теплоносителя в энергетических и исследовательских ядерных реакторах. В табл. 2 представлены свойства тяжелой воды в сравнении с другими замедлителями, использующимися в ядерных реакторах [8].

Таким образом, вследствие появления потребности ядерной отрасли в тяжелой воде практически сразу после открытия дейтерия встала задача организации промышленного производства тяжелой воды с концентрацией дейтерия не менее 99,81 ат.%.

Некоторые свойства теплоносителей

Тепло- носитель	Темпе- ратура плавле- ния, К	Темпе- ратура кипения, К	Плот- ность, кг/м ³	Теплопро- водность, Вт/(м·К)	Удельная тепло- емкость, кДж/(кг·К)	Сечение захвата тепловых нейтронов, 10 ⁻²⁸ м ²
H ₂ O	273	373	998 (293 К)	0,67 (353 K)	4,184 (293 K)	0,6
D ₂ O	276,82	374,43	1106	0,67 (353 K)	4,201 (293 K)	0,009
Na	370,8	1156	930 (<i>t</i> _{пл})	76,76 (573K) 67,45 (773 K)	1,285 (573K) 1,276 (773 K)	0,52
Na–K (22–78 %)	260,5	1057±2	870±5 (<i>t</i> _{пл})	23,7 (400K)	0,89±0,05 (573K) 0,905±0,001 (770 K)	~0,4
Pb–Bi (56,5 % Bi)	398	1943	10400 (<i>t</i> _{пл})	11,32 (673 К)	0,146 (673 K)	_
CO_2	Ι	194,65	0,8 (673 К)	0,046 (673 K)	1,096 (673 K)	0,005
Не	_	4,23	0,07 (673 K)	0,273 (673 K)	5,193 (273–773 К)	0,001
Li 73Li + 10n	453,67	1616	531 (293 K)	262,67 (300 K)	0,7 (295 K)	3,85.10-5

Промышленные методы получения тяжелой воды Электролиз воды

Электролиз воды является исторически первым методом получения тяжелой воды, что обусловлено рядом причин. Во-первых, как уже указывалось ранее, первые опыты Юри по выделению дейтерия осуществлялись именно методом электролиза, второй важной причиной явились высокие значения коэффициента разделения. В основе электролитического метода лежит изотопный эффект разделения, имеющий место при разложении воды на водород и кислород под действием электрического тока [4, 6]:

$$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{H}_{2} + \frac{1}{2}\mathrm{O}_{2}. \tag{1}$$

Однократный эффект разделения повторяется в последовательно соединенных электролизерах, в каждый следующий из которых подается электролит с увеличенной концентрацией дейтерия из предыдущего, в то время, как образующийся обедненный по дейтерию водород после превращения его в воду подается в один из предыдущих электролизеров (рис. 1).

Закономерности работы каждого электролизера и каскада в целом характеризуются следующими уравнениями (X_i – концентрации дейтерия в воде, ат. доли; Y_i – концентрация дейтерия в водороде, ат. доли, i – номер ступени (электролизера) в каскаде; L_1 – поток электролита на выходе из 1 ступени электролиза; L_0 , L_B – потоки питания и продукта соответственно) [4, 6]:



Рис. 1. Принципиальная схема электролитического каскада получения тяжелой воды

– коэффициент разделения при электролизе воды на *i*-й ступени каскада:

$$\alpha_i = \frac{X_i \left(1 - Y_i\right)}{Y_i \left(1 - X_i\right)_i},\tag{2}$$

- степень разделения изотопов в *i*-м электролизере и каскаде в целом:

$$K_{i} = \frac{X_{i} \left(1 - X_{i-1}\right)}{X_{i-1} \left(1 - X_{i}\right)},\tag{3}$$

$$K_{\Sigma} = K_i^n, \tag{4}$$

 степень извлечения дейтерия в отдельном электролизере и каскаде в целом:

$$\Gamma_i = \frac{L_1 X_1}{L_0 X_0},\tag{5}$$

$$\Gamma_{\Sigma} = \frac{L_B X_B}{L_0 X_0} = \Gamma_i^n.$$
(6)

Уже в 1934 году в г. Рьюкане (Норвегия) начал работать первый завод по производству тяжелой воды методом электролиза, на котором в 1938 году было произведено 40 кг продукта, в 1939 году – вдвое больше, а максимальная производительность завода в последний год его существования (в 1942 году) составила 1,54 тонны тяжелой воды [4, 9].

В СССР первая тяжелая вода была получена в 1934 году Бродским и его сотрудниками в очень небольших количествах. Однако когда после окончания Великой Отечественной войны возникла задача создания в исключительно короткие сроки промышленного производства D_2O , эта задача была успешно решена, благодаря имевшимся научно-техническим заделам. Таким образом, до 1943 года все мировые запасы тяжелой воды были произведены методом электролиза [4, 10, 11].

Во время войны и в первые послевоенные годы были построены установки по производству воды методом многоступенчатого электролиза в сочетании с каталитическим изотопным обменом дейтерия между водородом

и парами воды. По этому методу были построены первые в стране заводы получения D₂O. Первая установка по производству тяжелой воды электролизным методом была смонтирована и пущена в октябре 1945 года на Чирчикском комбинате Народного комиссариата химической промышленности с производительностью 3,6 т/год [12]. Для обеспечения ядерной отрасли СССР тяжелой водой планировалось строительство 11 электролитических цехов производства тяжелой воды общей мощностью 21,3 т в год, в городах: Чирчик – 3,6 т/год, Богослов – 1,4 т/год, Каменск (Донбасс) – 2,2 т/год, Красноярск – 1,4 т/год, Горловка (Донбасс) – 1,4 т/год, Ленинград – 2,2 т/год, Днепродзержинск – 2,2 т/год, Норильск – 2,2 т/год, Сталиногорск – 2,2 т/год, Кировакан – 2,2 т/год, Березники – 1,4 т/год. Такая география размещения объектов была выбрана из соображений необходимости рассредоточить производство тяжелой воды, возможности использования свободных мощностей электростанций, а также возможности использования отходящего водорода на азотнотуковых заводах Наркомата химической промышленности. Строительство планировалось провести в 1946-1948 гг. с выходом на производительность 13.7 т тяжелой воды в год к 1 июля 1948 г. Общая стоимость оборудования и строительства электролизных заводов оценивалась в 1 млрд. руб. Стоимость 1 тонны тяжелой воды оценивалась в 3-3,5 млн. руб. при условии утилизации образующихся водорода и кислорода [11].

Трудность создания производства определялась низким содержанием дейтерия в природной воде (~0,015 ат.%), что требовало перерабатывать на начальных стадиях процесса от 10 до 100 м³ сырьевой воды на каждый литр производимой тяжелой воды и строить многоступенчатый каскад из разделительных элементов сложной структуры. Несмотря на большие значения коэффициентов разделения при электролизе водных растворов, получение тяжелой воды данным методом характеризуется огромными энергозатратами. В качестве примера приведем расчет расхода электроэнергии для получения 1 кг тяжелой воды этим методом при следующих условиях: $X_0 = 0,015$ ат.% концентрация дейтерия в природной воде); $X_B = 99,75$ ат.%; $\alpha_i = 5$; $K_i = \alpha_i^{0.5} = 2,24$; $K_{\Sigma} = 2,66 \cdot 10^6$. Для этого необходимо повторить процесс электролиза 18,3 раза при величинах $\Gamma_i = 0,692$ и $\Gamma_{\Sigma} = 0,0012$. Следовательно, для получения $L_B = 1$ кг/ч D₂O нужно разложить $L_0 = 5540$ т/ч воды. Учитывая, что для электролиза 1 кг воды тратится 5–6 кВт.ч электроэнергии, требуемая электрическая мощность составляет 28–30 МВт.

В связи с этим проводились интенсивные разработки новых методов разделения изотопов водорода для получения тяжелой воды, некоторые характеристики которых приведены в табл. 3 [13, 14].

Таблица З

Сравнительная характеристика основных способов получения тяжелой воды

Способ разделения	Температура, К	Коэффициент разделения	Энергозатраты, МВт·ч/кг D ₂ O	
Электролиз воды	360–370	5–7	120–150	
Ректификация				
Воды	353–373	1,043–1,026	40	
Аммиака	283–293	1,024–1,020	8	
Водорода	22–23	1,47–1,52	4–5	
Химический изотопный обмен				
Однотемпера- турный в сис- теме H ₂ -NH ₃	248	5,3	3,0	
Однотемпера- турный в сис- теме H ₂ -H ₂ O	333	3,14	65–70	
Двухтемпера- турный в сис- теме H ₂ S–H ₂ O	$T_1 = 303$ $T_2 = 403$	2,34 1,82	2,8	
Двухтемпера- турный в сис- теме H ₂ -	$T_1 = 223$ $T_2 = 313$	7,9 3,6	1,0	
Двухтемпера- турный в сис- теме H ₂ -NH ₃	$T_1 = 248$ $T_2 = 333$	5,3 2,9	1,0	

Методы ректификации

Значительное снижение энергозатрат наблюдается при использовании для получения тяжелой воды методов ректификации, основанных на различии изотопного состава жидкой и паровой фаз. Другими словами, коэффициент разделения при ректификации определяется равновесным распределением изотопных форм между паром и жидкостью. Как видно из табл. 3, в качестве рабочих веществ, при этом, используются водород, вода и аммиак [4, 6, 10, 13, 14].

Низкотемпературная ректификация водорода

Как видно из табл. 3, наибольшее значение коэффициента разделения наблюдается при ректификации водорода. Однако этот процесс требует для своего осуществления низких температур (температура кипения жидкого водорода при атмосферном давлении – около 23К) и использования катализатора для осуществления реакции гомомолекулярного изотопного обмена $H_2 + D_2 \leftrightarrow 2HD$. Кроме того, исходный водород требует очень глубокой степени очистки от примесей, особенно, примесей кислорода, наличие которого делает процесс чрезвычайно взрывоопасным [4, 6, 10, 14–16]. Тем не менее, несмотря на такие жесткие технологические требования, в 1958 г. на второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве было доложено об успешной эксплуатации в СССР завода, на котором тяжелая вода производилась методом ректификации водорода. Это был первый в мире завод, на котором основной технологический процесс осуществлялся при температуре жидкого водорода. Принципиальное значение для всего процесса имело обеспечение взрывобезопасности производства, требовавшее очистки водорода от примесей кислорода до уровня $10^{-10} - 10^{-11}$ объемных долей, который в то время не был доступен ни одному аналитическому контролю. Отметим, что удельные затраты в этом методе были в 30 раз ниже, чем при электролизе, и он стал основным способом производства D₂O в СССР [4, 15, 16].

Технологический процесс получения тяжелой воды методом ректификации водорода состоит из пяти стадий, следующих за процессами глубокой очистки и охлаждения [4, 15]:

1. Начальное концентрирование с получением 5–10 % HD;

2. Вторая ступень ректификации с получением концентрированного HD (от 90 %);

3. Разложение HD с получением смеси $H_2 + HD + D_2$;

4. Выделение концентрированного дейтерия;

5. Сжигание дейтерия в кислороде с получением тяжелой воды.

Получение тяжелой воды низкотемпературной ректификацией водорода было реализовано по «транзитной» схеме, при которой для извлечения дейтерия использовался электролитический водород, предназначенный для производства аммиака и азотных удобрений. Такие установки были реализованы в СССР на базе предприятий НПО «Азот» в Днепродзержинске и Чирчике [11, 12, 15, 16]. Аналогичные установки в XX веке работали в Индии (14 т/год), Франции (2 т/год) и ФРГ (4 т/год). В настоящее время этот процесс успешно применяется для депротизации и детритизации (с получением тритиевого концентрата) во Франции, Канаде и США [4, 10].

Ректификация воды

Вода – наиболее удобный сырьевой источник дейтерия. Ректификация воды под вакуумом является одним из наиболее экологически чистых технологий, рабочие вещества обладают низкой коррозионной активностью и не являются токсичными [4]:

$$H_2O_{\mathfrak{K}} + HDO_{\mathfrak{n}} \leftrightarrow HDO_{\mathfrak{K}} + H_2O_{\mathfrak{n}}$$

$$\tag{7}$$

Производство тяжелой воды ректификацией под вакуумом разбивают на две стадии:

1. Начальное концентрирование (5–15 % дейтерия).

2. Конечное концентрирование с получением тяжелой воды с концентрацией дейтерия не ниже 99,8 %. Практическое использование ректификации воды для получения тяжелой воды из природного сырья было осуществлено в США, где в 1943–1945 гг. были построены три установки с суммарной проектной производительностью 2,4 т D_2O в месяц. Установки обеспечивали концентрирование дейтерия до 90 %, а окончательное концентрирование до 99,8 % осуществлялось электролизом. Вследствие неэффективности и высоких энергозатрат после наработки 23 т тяжелой воды в 1945 г. их эксплуатация была прекращена. В дальнейшем метод использовался для конечного концентрирования и кондиционирования тяжеловодных отходов в России, США и других странах мира [4, 10].

Ректификация аммиака

Ректификация аммиака обладает рядом преимуществ по сравнению с ректификацией воды, таких как: более высокое содержание водорода, а, следовательно, и дейтерия в молекуле, а именно, в аммиаке – в 1,59 раз больше, чем в воде; теплота испарения аммиака почти в 2 раза меньше, чем воды; аммиак производится в больших масштабах, причем крупные мощности сосредоточены на отдельных предприятиях, что позволяет осуществлять получение дейтерия транзитным методом [4].

Наиболее масштабное производство тяжелой воды методом ректификации аммиака было осуществлено в СССР в 1955–1962 гг. в Норильске на основе разработок, проведенных в 1945–1952 гг. [4, 16]. Расход энергии на стадии начального концентрирования составлял около 5 МВт/кг D_2O , т. е. примерно в 6 раз меньше, чем в электролитическом методе. Однако, несмотря на использование теплового насоса, позволявшего снизить основные энергозатраты в несколько раз, из-за низкого КПД тарельчатых контактных устройств в разделительных колоннах каскада, процесс оказался малоэффективным, и в дальнейшем его использовали только на стадии конечного концентрирования [4, 14, 17].

Методы химического изотопного обмена

Для реакций химического изотопного обмена характерны существенно более высокие значения коэффициентов разделения, чем для ректификации (см. табл. 3). Основным препятствием для промышленного использования данного метода в системах с молекулярным водородом ($H_2 - NH_3$, $H_2 - H_2O$, $H_2 - CH_3NH_2$) является низкая скорость изотопного обмена [4, 14].

Изотопный обмен в системе вода-водород

Изотопный обмен водорода с водой является потенциально наиболее перспективным методом для разделения изотопов водорода. В результате исследований, проведенных во второй половине XX века в Канаде, Японии и России были созданы эффективные платинированные катализаторы, обладающие гидрофобными свойствами и сохраняющие свою активность в присутствии жидкой воды [18–21]. В присутствии данного катализатора изотопный обмен проходит в две стадии [4]:

Cat

 $H_2O_{(n)} + HD_{(r)} \leftrightarrow HDO_{(n)} + H_{2^{(r)}}$ (каталитический изотопный обмен) (8) HDO_{(n)} + H_2O_{(ж)} \leftrightarrow H_2O_{(n)} + HDO_{(ж)} (фазовый изотопный обмен) (9)

$$H_2O_{(ж)} + HD_{(r)} \leftrightarrow HDO_{(ж)} + H_{2(r)}$$
 (химический изотопный обмен) (10)

Вследствие невысокой термостабильности катализатора процесс реализован в однотемпературном варианте. Из-за больших энергозатрат на обращение потоков на богатом конце колонны путем разложения воды в электролизере данный метод не нашел применения для решения крупномасштабной задачи получения тяжелой воды из природного сырья. Вследствие этого метод с успехом используется на стадии конечного концентрирования, при переработке некондиционной тяжелой воды и для решения задач детритизации. а в варианте реакции каталитического изотопного обмена в парогазовой фазе используется для переноса дейтерия из воды в водород с последующим концентрированием методом ректификации водорода [4, 10, 14].

Двухтемпературный сероводородный метод

Основным промышленным методом получения тяжелой воды в настоящее время является двухтемпературный сероводородный метод, основанный на реакции, которая характеризуется высокими значениями коэффициента разделения, а также резкой зависимостью его от температуры [4]:

$$H_2O_{(\mathfrak{K})} + HDS_{(r)} \leftrightarrow HDO_{(\mathfrak{K})} + H_2S_{(r)}.$$
 (11)

На рис. 2 представлена принципиальная схема двухтемпературной установки, являющейся первой ступенью разделительного каскада.

Теоретическую возможность метода доказал Ландау, а теория технологического процесса была разработана Розеном и Биром [10, 22]. Основное достоинство метода заключается в том, что вместо энергоемкого узла обращения потоков используется вторая колонна изотопного обмена, в которой протекает та же обратимая реакция, что и в первой колонне, но при более высокой температуре.

Первая в мире крупная установка получения тяжелой воды производительностью 4 т D₂O/год, основанная на реакции (11), была построена в СССР в г. Алексин Тульской области в 1947 году, а способ производства получил название двухтемпературного сероводородного способа [22, 23]. Недостаточная изученность процесса, отсутствие инженерной теории его описания и опыта создания подобных установок не позволили осуществить процесс в оптимальных условиях, следствием чего явилась низкая эффективность разделения (степень извлечения составила около 13 %). Тем не менее, установка успешно эксплуатировалась эта в течение почти 30 лет [4].





H₂O H₃S
$$X_{\kappa}$$

В США в 1952–1953 гг. были построены заводы по производству тяжелой воды в Саванна-Ривер и Дейне [10], а в 70-е годы XX века – в Канаде в связи с развитием в стране атомной энергетики, базирующейся на тяжеловодных реакторах типа CANDU [24]. В 1996 году мировое производство тяжелой воды этим методом составляло 1300 тонн D₂O/год. Всего сероводородным методом было получено около 90 % всей тяжелой воды в мире. Основными производителями являлись США и Канада. Однако данному методу присущ ряд недостатков как технологического, так и экологического характера, таких как необходимость глубокой дегазации воды, возможность образования элементарной серы, высокая коррозионная активность, токсичность и пожаровзрывоопасность сероводорода. В связи с этим большинство производств сегодня закрыты. Работающие производства расположены в Аргентине, Иране, Китае, Индии и, очевидно, в КНДР [24–26].

Основным потребителем D_2O является ядерная энергетика, базирующаяся на тяжеловодных реакторах, в которых на один мегаватт мощности требуется 450 кг D_2O . После начальной загрузки D_2O в дальнейшем требуется только восполнение ее потерь. Для реализации же программы масштабного использования тяжеловодных реакторов в настоящее время у сероводородного метода нет альтернативы [14, 24].

В табл. 4 представлены опубликованные данные по производственным мощностям установок для получения тяжелой воды в разных странах по состоянию на конец XX века.

Таблица 4

Страна- производитель	Действующие	Проектируемые	Остановленные
Аргентина	250	_	_
Индия	588	_	_
Иран	16	400	_
Канада	463	800	800
Китай	50	нет данных	_
Россия	10*	_	-
Румыния	180	_	_
CIIIA	_	_	400

Мощности по производству тяжелой воды, т/год [13]

* За счет переработки некондиционной тяжелой воды.

Как видно из данных таблицы, производство D_2O из природного сырья существует в целом ряде стран мира, что обусловлено в первую очередь наличием в них тяжеловодных энергетических реакторов. В СССР тяжеловодные реакторы применялись только для специальных целей, а производства, расположенные в союзных республиках, обеспечивали текущие потребности страны в тяжелой воде.

Тяжелая вода в России сегодня – состояние и перспективы

В СССР были разработаны и освоены наиболее эффективные методы получения тяжелой воды. Однако в настоящее время Россия осталась без собственного производства D_2O из природного сырья, так как после распада СССР основные заводы остались в Узбекистане и в Украине (прекратили свое существование в 1994 г.), а более мелкие производства были закрыты еще в 80-е годы как нерентабельные. Текущие потребности в тяжелой воде удается пока удовлетворять, благодаря переработке имеющихся тяжеловодных отходов на установке в Гатчине. Эта установка, работающая по методу изотопного обмена в системе вода – водород, использует технологию и катализатор, разработанные в РХТУ им. Д. И. Менделеева, и производит в течение более 15 лет тяжелую воду с концентрацией дейтерия не менее 99,9 ат. % [20, 27, 28].

Таким образом, в настоящее время в России разработаны и опробованы технологии, которые позволяют получать любые количества D₂O, используя сочетание методов ректификации водорода или воды, а также химический изотопный обмен. Сочетание сероводородного метода на стадии начального концентрирования и химического изотопного обмена в системе вода – водород на стадии конечного концентрирования позволит существенно снизить энергозатраты на электролиз до ~25 кВт·ч/кг D₂O, при этом высота колонны конечного концентрирования составит 2,5–3 метра.

Существенные количества дейтерия достались нам в качестве советского наследия в виде дейтерида и гидрида лития, которые служат источником для получения тяжелой воды [29, 30]. В настоящее время для получения тяжелой воды из дейтерида лития используется процесс «разубоживания», основанный на растворении LiD в воде, принципиальная блок-схема которого представлена на рис. 3.



Рис. 3. Блок-схема процесса получения тяжелой воды из дейтерида лития

Процесс «разубоживания» включает в себя следующие основные стадии:

• Растворение гидрида лития:

 $LiD + H_2O \rightarrow LiOH + HD.$

• Перевод гидроксида лития в хлорид лития

 $\text{LiOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{LiCl} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^{\text{o}}} \text{LiCl}.$

Окисление водорода до тяжелой воды

 $2\text{HD} + \text{O}_2 \xrightarrow{Cat} 2\text{HDO}.$

Таким образом, в результате процесса осуществляется перевод лития в безопасную форму для хранения (LiCl) и образуется вода с содержанием дейтерия порядка 42 ат.%. Полученная некондиционная воды перерабатывается на установке ЭВИО в г. Гатчина в Петербургском институте ядерной физики [27, 28].

Еще одним способом получения кондиционной тяжелой воды может быть технология, основанная на термическом разложении дейтерида лития, разработанная в РХТУ им. Д. И. Менделеева и НИЦ «Курчатовский институт» в рамках договоров с ФГУП «ПО "Маяк"». Предлагаемая технология апробирована на опытной установке «Дидра» в НИЦ «Курчатовский институт», которая позволяет проводить термическое разложение дейтерида лития на исходные компоненты. После окисления выделившегося дейтерия образуется тяжелая вода с концентрацией дейтерия порядка 98 ат.%, которая далее может быть сконцентрирована до продуктового состава [29]. Реализация данной технологии предполагается на ФГУП «ПО "Маяк"».

Тяжелая вода на ФГУП «ПО "Маяк"»

В настоящее время в России существует единственный промышленный тяжеловодный реактор ЛФ-2 на ФГУП «ПО "Маяк"» [31, 32].

Поддержание необходимого уровня концентрации дейтерия в тяжеловодном теплоносителе обеспечивается работой регенерационной установки РУ, представляющей собой каскад колонн ректификации воды под вакуумом. Первоначальный проект установки РУ включал в себя пять тарельчатых и две насадочных колонн ректификации. Однако, до 2012 года в составе каскада РУ работали 4 ректификационные колонны с тарельчатыми контактными устройствами (колонны 2–5), первая из которых включала в себя концентрирующую и исчерпывающую части, а оставшиеся три работали в режиме исчерпывания по дейтерию. При этом отбор отвала осуществлялся из верха колонны 5 в количестве 5 кг/сутки с концентрацией дейтерия 4–5 ат.%, что приводило к накоплению слабых тяжеловодных сливов. В 2012 году под руководством РХТУ им. Д. И. Менделеева была проведена модернизация каскада путем включения в него колонны 6–1 с нерегулярной спирально-призматической насадкой с размером элемента $3 \times 3 \times 0,2$ мм (см. рис. 4).

Проведенная модернизация позволила увеличить КПД исчерпывающей части каскада с 59 % до 70,5 % и проводить исчерпывание до концентрации дейтерия в отвале не более 0,1 ат.%, что сняло проблемы накопления слабых тяжеловодных сливов на установке РУ ФГУП «ПО "Маяк"».

Следует отметить, что использование в существующем каскаде ректификационных колонн РУ тарельчатых контактных устройств открывают перспективы повышения его эффективности. В РХТУ им. Д. И. Менделеева разрабатываются новые контактные устройства – регулярная рулонная ленточновинтовая насадка [33]. Эта насадка обладает значительно более высокой пропускной способностью по сравнению с нерегулярной и при этом имеет большую эффективность разделения по сравнению с колпачковыми тарелками. Так, по результатам лабораторных испытаний в РХТУ им. Д. И. Менделеева на колонне диаметром 48 мм для ленточно-винтовой насадки была получена предельная пропускная способность – 5800 кг/м²·ч, а при удельной нагрузке 2900 кг/м²·ч значение ВЭТС составило 15 см. Таким образом, по предварительной оценке с использованием данных лабораторных испытаний, замена колпачковых тарелок в колонне 4 на рулонно-винтовую насадку позволит исключить из каскада колонны 5 и 6–1 с получением отвала вверху колонны 4 с концентрацией дейтерия не более 0,1 ат.%.



Рис. 4. Принципиальная схема каскада РУ после модернизации: 2* – нижняя (концентрирующая дейтерий) часть колонны № 2; 2** – верхняя (исчерпывающая по дейтерию) часть колонны № 2; 3, 4, 5, 6–1 – концентрирующие по протию (исчерпывающие по дейтерию) колонны; И₂ – И₆ – нижние узлы обращения потока (испарители); К₂ – К₆ – верхние узлы обращения потока (дефлегматоры)

Как было отмечено выше, предприятия, на которых проводится «разубоживание», переработка некондиционной тяжелой воды и основной потребитель кондиционной тяжелой воды, территориально сильно разнесены, что приводит к дополнительным расходам на транспортировку сырья и продукта. Вместе с этим на предприятии-потребителе тяжелой воды (ФГУП «ПО "Маяк"») имеется большой опыт эксплуатации установок депротизации тяжелой воды методом ректификации воды под вакуумом, которые используются для поддержания концентрации дейтерия в теплоносителе реакторной установки ЛФ-2. Этот опыт может быть использован и для проведения переработки некондиционной тяжелой воды. В связи с этим была проведена расчетная оценка возможности переработки 42 %-ной тяжелой воды с частичным использованием мощностей установки РУ ФГУП «ПО "Маяк"». Для реализации данного процесса было предложено создание установки переработки некондиционной тяжелой воды на базе РУ с использованием существующей колонны 6–2 диаметром 120 мм и высотой насадочной части 10 м и создаваемой колонны 4–5 диаметром 265 мм и высотой насадочной части 36 м (см. рис. 5). При использовании в качестве контактных устройств регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки данная установка обеспечит производительность не менее 2,62 т/год по кондиционной тяжелой воде.



Рис. 5. Принципиальная схема установки переработки некондиционной тяжелой воды ректификацией воды под вакуумом: 4–5 – ректификационная колонна (концентрирующая часть); 6–2 – ректификационная колонна (исчерпывающая часть); И4–5, И6–2 – испарители; К4–5, К6–2 – конденсаторы; Е1 – питающая емкость; Е2 – промежуточная емкость; Е3 – емкость сбора продукта; Е4 – емкость сбора отвала; П1 – теплообменник; Н1, Н2 – насосы

Перспективы создания в России производства тяжелой воды из природного сырья

В связи с принятием решения о строительстве на ФГУП «ПО "Маяк"» нового тяжеловодного реактора [32] вопрос о получении кондиционной тяжелой воды становится еще более актуальным. При этом крайне перспективным представляется организация производства тяжелой воды из природного сырья «на месте» с использованием экологически чистого способа разделения изотопов водорода – ректификации воды под вакуумом. По литературным данным, поскольку для обогрева испарителей установки ректификации воды требуется пар низких параметров, то перспективным является использование низкопотенциального тепла ядерного реактора для обеспечения работы ректификационной установки. На рис. 6 представлена принципиальная схема комбинации установки начального концентрирования тяжелой воды с тепловой схемой реакторной установки.



Рис. 6. Комбинированная схема реакторной установки и ректификационной установки концентрирования тяжелой воды от природного уровня

По литературным данным на базе АЭС мощностью 1 млн. кВт электроэнергии можно получать до 225 т тяжелой воды в год по стоимости приблизительно в 2–3 раза ниже продажной цены [4].

Заключение

В заключение следует отметить, что в настоящее время в России существуют все необходимые предпосылки, начиная от накопленного опыта и заканчивая современными разработками в области разделения изотопов водорода, для создания собственного промышленного производства тяжелой воды. Кроме этого, в связи с введением в 2014 г. санкций ряда государств в отношении некоторых отраслей российской экономики, В.В. Путин поставил задачу создания импортозамещающей продукции, в частности для нужд обороннопромышленного комплекса. «Это ключевые вопросы военной, экономической безопасности России, нашей технологической и производственной независимости, технологического суверенитета», – сказал президент на совещании по импортозамещению [34]. Таким образом, необходимость создания собственного производства тяжелой воды в России становится очевидной.

Список литературы

1. Глесстон С. Атом, атомное ядро, атомная энергия / Пер. с англ. М. Изд-во Иностранной литературы. 1961. 648 с.

2. Urey H., Brickwedde F., Murphy G. A Hydrogen Isotope of Mass 2. Phys. Rev.1. 1932. Vol. 39. P. 164–165.

3. Lewis G. H., Macdonald R. T. Concentration of H^2 Isotope. Journal of Chemical Physics. 1933. Vol. 1. P. 341–345.

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

5. Зельвенский Я. Д. Тяжелая вода. В кн. Химическая энциклопедия: В 5 т./ Гл. ред. И. Л. Кнунянц. Т. 5. Три- ятр / Гл. ред. Н. С. Зефиров. М.: Большая Российская энциклопедия. 1998. С. 20–21.

6. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 т. / Под ред. В. Ю. Баранова. М.: ФИЗМАТЛИТ. Т. 1. 2005. 600 с., Т. 2. 2006. 728 с.

7. Клименко А. В. Теплоэнергетика и теплотехника Общие вопросы. Кн. 1. 2000. 528 с.

8. Крицкий В. Г. Водные теплоносители. Гл. 2.2.1. В кн. Машиностроение энциклопедия. Машиностроение ядерной техники. Т. IV–25. В 2-х кн. / Под. ред. Е. О. Адамова. Кн. 1. 2005. С. 363–373.

9. Benedict M. Survey of Heavy Water Production Process. Progress in Nuclear Energy, Series IV (New York). 1956. P. 3.

10. Производство тяжелой воды. Пер. с англ. / Под ред. Я. Д. Зельвенского. М. Изд-во Иностранной литературы. 1961. 518 с.

11. Атомный проект СССР: Документы и материалы. Т. 2. Атомная бомба 1945–1954, кн. 2 / Под общ. ред. Л. Д. Рябева. М.: Физматлит; Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2000. 635 с.

12. Глуховский М. У истоков ведущей отрасли. К 95-летию Леонида Костандова // Вестник химической промышленности. 2010. № 5 (57). С. 9–13.

13. Асновский В. Н., Воронин В. Н., Магомедбеков Э. П., Сахаровский Ю. А. Современное состояние и перспективы разделения изотопов водорода // Сб. докл. XI Междунар. науч. конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул и в лазерных, плазменных и нанотехнологиях». Звенигород. 11–16 декабря 2006 г. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, ТРИНИТИ, Троицк. 2006. С. 240–242.

14. Андреев Б. М. Химический изотопный обмен – современный способ производства тяжелой воды // Химическая промышленность. 1999. № 4. С. 219–224.

15. Зельвенский Я. Д. Разделение изотопов низкотемпературной ректификацией: учебное пособие для вузов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1998. 208 с.

16. Малков М. П., Зельдович А. Г., Фрадков А. Б., Денисов И. Б. Выделение дейтерия из водорода методом глубокого охлаждения. М.: Атомиздат, 1960. 151 с.

17. Розен А. М. Производство тяжелой воды методом ректификации аммиака с тепловым насосом. Опыт пуска промышленной установки // Химическая промышленность. 1995. № 4. С. 207–216.

18. Stevens W. H. Process and Catalyst for Enriching a Fluid with Hydrogen Isotopes. Canadian Patent No. 907.262, IC12CO1B5/02, August 15, 1972.

19. Ionita G., Peculea M. Preparation of Hydrophobic Platinum Catalyst. Romanian Patent No. 107842, 1991.

20. Способ извлечения трития и протия из дейтерийсодержащей воды: Патент 2060801 Рос. Федерация. № 94009122/26; заявл. 17.03.1994; опубл. 27.05.1996. Бюл. № 15.

21. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой: Пат. № 2307708 Рос. Федерация. № 2006102805/04; заявл. 31.01.2006; опубл. 10.10.2007. Бюл. № 28. 5 с.

22. Розен А. М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 436 с.

23. Розен А. М. Первый в мире завод для производства тяжелой воды методом двухтемпературного изотопного обмена вода-сероводород //Атомная энергия. 1995. Т. 78. Вып. 3. С. 217–219.

24. Heavy Water Reactors: Status and Projectal Development. Forthcoming // Technical reports series № 407. International Atomic Energy Agency. Vienna. 2002. 702 p.

25. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Райтман А. А., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А., Хорошилов А. В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ. 2003. 376 с.

26. Thayer V. Heavy Water at Aswan // IAEA Bulletin. Jan 1959. P. 20–21. URL:

http://www.iaea.org/Publications/Magazines/Bulletin/Bull000/00005882021.pdf.

27. Alekseev I. A., Bondarenko S. D., Fedorchenko O. A., Vasyanina T. V., Konoplev K. A., Arkhipov E. A., Uborsky V. V. Fifteen Years of Operation of CECE Experimental Industrial Plant in PNPI // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. N 4. P. 1117–1120.

28. Алексеев И. А., Архипов Е. А., Бондаренко С. Д., Васянина Т. В., Коноплев К. А., Федорченко О. А., Уборский В. В. Получение тяжелой воды и дейтерия методом изотопного обмена вода- водород в ПИЯФ РАН // Перспективные материалы. 2010. № 8. С. 203–210.

29. Магомедбеков Э. П., Пак Ю. С., Плюхов А. Д., Шкурыгин Д. М. Модернизация установки по термическому разложению дейтерида лития с целью получения тяжеловодного конденсата и газообразного дейтерия // Перспективные материалы. 2011. № 10. С. 242–246.

30. Способ получения дейтероводорода: Пат. № 2104919 Рос. Федерация. № 96119830/25; заявл. 01.10.1996; опубл. 20.02.1998.

31. Реакторное производство [Электронный ресурс] // Федеральное государственное унитерное предприятия «Производственное объединение "Маяк"»: [сайт]. URL: http://www.po-mayak.ru/wps/wcm/connect/mayak/site/ About/activities/reactors/.

32. Новоселов В. Н., Носач Ю. Ф., Ентяков Б. Н. Атомное сердце России. Челябинск: Автограф. 2014. 528 с.

33. Регулярная рулонная ленточно-винтовая насадка: Пат. № 2424052 Рос. Федерация. № 2009135461/05; заявл. 24.09.2009; опубл. 20.07.2011 Бюл. № 20.

34. Путин: Россия обеспечит импортозамещение при выполнении программы вооружений. [Электронный ресурс]. // Ведомости: [сайт]. URL: http://www.vedomosti.ru/politics/news/2014/07/28/putin-rossiya-obespechitimportozameschenie-pri-vypolnenii.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ

М. Б. Розенкевич, И. Л. Растунова

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева rozenkev@mail.ru

В статье рассматриваются основы теории разделения изотопов применительно к разделению изотопов легких элементов. Введены понятия коэффициентов разделения и обогащения как основных количественных характеристик однократного разделительного эффекта. Дана классификация разделительных процессов и рассмотрена природа возникновения разделительных процессов и рассмотрена природа возникновения разделительных в обратимых процессах разделения расчета коэффициента разделения в обратимых процессах разделения при фазовом равновесии вещества, а также связь коэффициента разделения с константой равновесия реакции в реакциях химического изотопного обмена. Изложен квантово-статистический метод расчета констант равновесия реакций химического изотопного обмена. Введены понятия разделительных элементов первого и второго рода, закономерности их работы, а также рассматриваются характеристики каскадов тонкого разделения, идеального и прямоугольного.

Введение

Стабильные изотопы различных элементов в настоящее время находят все более широкое применение в самых разнообразных областях науки и техники – от биологии и медицины до крупномасштабной ядерной и термоядерной энергетики. Наиболее масштабное применение среди этих изотопов нашли изотопы легких элементов – водорода, лития, бора, углерода, азота, кислорода.

В большинстве случаев в природе элементы находятся в виде смеси изотопов, в то время как для целевого использования требуется продукт, содержащий преимущественно один из них. Так, например, в используемой в ядерной технике тяжелой воде D₂O содержание дейтерия не должно быть меньше 99,8 ат.%, в то время как содержание дейтерия в природной воде составляет всего 0,015 ат.%. Для использования в медицинской позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) требуется изотоп ¹⁸₈O с концентрацией около 95 ат.%, в то время как в природном кислороде содержание этого изотопа составляет всего 0,208 ат.%. Таким образом, в продукте, предназначенном для практического применения, природное соотношение концентраций изотопов должно быть изменено многократно, для чего необходимо использовать подходящий *процесс разделения*.

Любой процесс разделения смеси, состоящей из нескольких веществ, основывается на различии каких-либо свойств разделяемых компонентов –

физических, химических, физико-химических. Особенность изотопных смесей заключается в том, что они, по существу, представляют собой одно вещество, состоящее из одних и тех же химических элементов Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Изотопы элементов отличаются только количеством нейтронов в ядрах атомов. Поэтому компоненты таких смесей (*изотопомеры*) обладают близкими физическими и тем более химическими свойствами. Так, например, при 100 % замещении атомов протия на дейтерий в воде с природным изотопным составом кислорода температура кипения при атмосферном давлении изменяется менее, чем на 1,5 градуса – с 373,16 К для H_2O до 374,59 К для D_2O . В обычных химических реакциях свойства веществ в основном определяются строением внешних (валентных) электронных оболочек, которое не зависит от наличия дополнительного нейтрона в ядре атома элемента. Поэтому в ряде учебников по химии и даже энциклопедиях указывается, что химические свойства изотопов не отличаются.

Отсюда следует, что процессы разделения изотопных смесей относятся к экстремальным разделительным технологиям. Применение термина «экстремальная технология» обусловлено тем, что приходится использовать очень небольшую разницу в свойствах изотопомеров и при этом добиваться значительного изменения относительной концентрации компонентов в смеси. Учитывая, что однократный разделительный эффект мал, его необходимо многократно повторять. Это, в свою очередь, требует больших аппаратурных и энергетических затрат. Поэтому исходный выбор разделительной технологии для решения той или иной задачи и условий ее реализации определяется, в первую очередь, на основе *термодинамики и кинетики* процесса, лежащего в ее основе. При этом термодинамический анализ позволяет выбирать процессы, обладающие максимальным однократным разделительным эффектом, что уменьшает количество необходимых его повторов. Кинетические характеристики процесса определяют размеры разделительной аппаратуры.

Понятие процесса разделения бинарной смеси и его количественные характеристики

В большинстве случаев процесс разделения изотопов можно свести к рассмотрению бинарной смеси. Тогда для разделения смеси, состоящей из двух компонентов (A и B), введем обозначения, физический смысл которых поясняет схема на рис. 1. При введении обозначений принято, что целью процесса разделения является получение продукта с более высокой концентрацией компонента A. Все концентрации компонентов выражены в единицах атомных или мольных долей. Величины G_i обозначают количества (в г-моль или г-атомах в единицу времени) исходной смеси, обогащенного и обедненного продуктов соответственно.

Связь между концентрациями целевого компонента и потоками в процессе разделения описывается уравнениями материального баланса:

– по потокам:
$$G_0 = G_1 + G_2$$
, (1)

- по компоненту *A*:
$$G_0 \cdot x_0 = G_1 \cdot x + G_2 \cdot y$$
, (2)

$$G_0 \cdot (1 - x_0) = G_1 \cdot (1 - x) + G_2 \cdot (1 - y).$$
(3)

Безразмерные величины $\frac{x_0}{1-x_0}$, $\frac{x}{1-x}$, $\frac{y}{1-y}$ называются *относительной*

концентрацией. По определению коэффициентом разделения α называется отношение относительных концентраций целевого компонента в обогащенном и обедненном продуктах процесса разделения:

- по компоненту *B*:

$$\alpha = \frac{x/(1-x)}{y/(1-y)}.$$
(4)



Рис. 1. Схематическое представление процесса разделения двухкомпонентной смеси

Из определения α и уравнения (4) следует, что абсолютная величина коэффициента разделения должна быть больше или равна 1, причем в случае, если в процессе разделения эффект разделения отсутствует, то $\alpha = 1$ и чем больше эффект разделения, тем больше значение α .

Абсолютную величину эффекта разделения характеризует *коэффициент* обогащения є. С учетом уравнения (4) получим:

$$\varepsilon = \alpha - 1 = \frac{(x - y)}{y \cdot (1 - x)}.$$
(5)

Как видно, в числитель уравнения (5) входит разница концентраций компонента A в полученных в результате процесса разделения обогащенном и обедненном продуктах.

Из уравнения (4) можно получить зависимости $x \sim f(\alpha, y) u y \sim f(\alpha, x)$:

Графически зависимости, описываемые уравнениями (6), могут быть представлены в виде так называемой *х*–*у*-*диаграммы* или диаграммы Мак-Кабе – Тиле (рис. 2).



Рис. 2. *х-у*-диаграмма при величине α = const: а – диагональ квадрата (α = 1, *x* = *y* – разделения смеси нет); б – равновесная линия зависимости *x*~*f*(*y*)

С использованием этой диаграммы при фиксированном значении α можно определить величину *x* при любом значении *y* во всем диапазоне концентраций.

Классификация разделительных процессов

Разделительные процессы можно разбить на две группы – *необратимые* (*неравновесные*) и обратимые (равновесные).

К числу *необратимых* процессов, используемых для разделения изотопов, относятся центрифугирование, газовая диффузия и термодиффузия, фотохимический и лазерный методы, масс-сепарация и ряд других. Отличительными особенностями этих методов является то, что при умножении однократных разделительных эффектов *на каждой ступени процесса разделения необ*- *ходимо затрачивать энергию*, а *величина перерабатываемого потока* концентрата целевого компонента *уменьшается* от ступени к ступени разделения.

Причиной возникновения изотопных эффектов (превышения значения α над 1) в этих процессах является различие в массах изотопомеров, от которых зависят коэффициенты диффузии, величина центробежной силы, сила взаимодействия заряженных частиц с электрическими и магнитными полями и т. д. В силу неравновесности процесса, значения α в каждой ступени разделения зависят от многих факторов, связанных с условиями его осуществления, и могут изменяться от ступени к ступени.

Для разделения изотопов легких элементов необратимые процессы разделения не нашли широкого применения. В качестве исключений можно привести два примера. Первым промышленным способом получения тяжелой воды в 30–40-х годах прошлого века в Норвегии и СССР был метод многоступенчатого электролиза воды. В последующем при производстве тяжелой воды от этого метода отказались в силу его неэкономичности. На рубеже XX–XXI веков в г. Калининграде (Россия) было запущено промышленное производство изотопа ¹³₆С лазерным методом. Приведенными примерами исчерпываются случаи использования необратимых методов для промышленного производства изотопов легких элементов, хотя научные и инженерные работы в этом направлении продолжаются.

Для обратимых процессов умножение однократного разделительного эффекта не требует дополнительных затрат энергии, а величина потоков по каскаду разделительных элементов остается постоянной. Затраты энергии необходимы только на концах каскада.

Обратимые процессы являются равновесными, и причина возникновения изотопных эффектов в них – термодинамическая. Для того, чтобы целевой изотоп концентрировался в каком-либо веществе или определенной фазе вещества, необходим энергетически выгодный процесс, при протекании которого распределение целевого изотопа в веществах не будет равновероятностным потому, что суммарная свободная энергия его продуктов ниже свободной энергии исходных веществ. Природа этого изотопного эффекта заключается *в различии нулевых колебательных уровней* различных изотопомеров вещества.

Колебательная энергия молекулы при использовании модели гармонического осциллятора может быть выражена следующим уравнением:

$$E_{\text{KOM}} = hc\omega \left(\mathbf{v} + 1/2 \right),\tag{7}$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света, ω – собственная частота колебания молекулы, υ – колебательное квантовое число.

Для нулевого колебательного уровня. Собственная частота колебания молекулы выражается следующим уравнением: $E_{\rm kon} = hc\omega/2$

$$\omega = \frac{1}{2\pi \cdot c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}},\tag{8}$$

где k – силовая постоянная молекулы (для данной молекулы не зависит от изотопного замещения), μ – ее приведенная масса. Для двухатомной молекулы АХ приведенная масса рассчитывается следующим образом:

$$\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X},\tag{9}$$

где *m*_A и *m*_X – массы атомов А и Х соответственно.

Рассчитаем отношение приведенных масс двухатомного фрагмента молекулы воды – ОН при различном изотопном замещении – ¹⁶ ОН, ¹⁶ ОD, ¹⁸ ОН. Приведенные массы этих фрагментов равны соответственно 16/17, 32/18 и 18/19. Тогда отношение собственных частот колебаний и, следовательно, энергий нулевых колебательных уровней, для этих фрагментов будут сле-

дующими:
$$\frac{\omega_{16}}{\omega_{16}} = \sqrt{\frac{32}{18} \cdot \frac{17}{16}} = 1,37$$
, a $\frac{\omega_{16}}{\omega_{18}} = \sqrt{\frac{18}{19} \cdot \frac{17}{16}} = 1.0033$.

Отсюда следует важный вывод: обратимые процессы разделения изотопов водорода всегда будут сопровождаться значительно большими изотопными эффектами, чем процессы обмена с участием изотопов других элементов.

В общем виде уравнения обратимых реакций изотопного обмена можно записать в виде следующих уравнений:

– реакции фазового изотопного обмена (ФИО), в которых участвует одно вещество, находящееся в двух агрегатных состояниях – жидкость и пар жидкость и твердое тело, или газ и твердое тело, например:

 $HD_{IIAD} + H_{2m} \leftrightarrow H_{2IIAD} + HD_{m}$, P = 0,1 MIIa, T = 20 K, $\alpha = 1,63$;

 $\text{HDO}_{\text{nap}} + \text{H}_2\text{O}_{\#} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{nap}} + \text{HDO}_{\#}, P = 0,1 \text{ MIIa}, T = 383 \text{ K}, \alpha = 1,026;$

 $H_{2_{ra3}} + PdD_{TB} \leftrightarrow HD_{ra3} + PdH_{TB}$, T = 293 К, $\alpha = 2,0$ (*D* концентрируется в газовой фазе);

– реакции химического изотопного обмена (ХИО) относятся к системам из двух веществ, формально *химически* не взаимодействующих между собой, т.к. элементный состав исходных веществ и продуктов их взаимодействия не изменяется. Между этими веществами протекает реакция изотопного обмена, в котором вещества обмениваются между собой только изотопами, например:

 $HD_{ra3} + H_2O_{\#} \leftrightarrow H_{2ra3} + HDO_{\#}, T = 328 \text{ K}, \alpha = 3,24;$

$$HDS_{ra3} + H_2O_{w} \leftrightarrow H_2S_{ra3} + HDO_{w}, T = 293 \text{ K}, \alpha = 2,41;$$

 $HD_{123} + NH_{3w} \leftrightarrow H_{2123} + NH_2D_w$, P = 50 MIIa, T = 243 K, $\alpha = 5,50$;

– для молекул, имеющих в своем составе несколько атомов изотопов, существует еще один тип реакций изотопного обмена, который называется *реакциями гомомолекулярного изотопного обмена (ГМИО)*, например:

$$\begin{split} D_2 + H_2 &\longleftarrow Cat \rightarrow 2 \text{HD}, \quad K^{\infty} = 4 \ (T \rightarrow \infty), \quad \text{K} = 3,27 \ (T = 300 \text{ K}); \\ D_2 O + H_2 O \leftrightarrow 2 \text{HDO}, \quad K^{\infty} = 4 \ (T \rightarrow \infty), \quad \text{K} = 3,85 \ (T = 300 \text{ K}); \\ \text{NH}_3 + \text{NHD}_2 \leftrightarrow 2 \text{NH}_2 \text{D}, \quad K^{\infty} = 3 \ (T \rightarrow \infty), \quad \text{K} = 2,91 \ (T = 300 \text{ K}); \\ \text{ND}_3 + \text{NH}_2 D \leftrightarrow 2 \text{NHD}_2, \quad K^{\infty} = 3 \ (T \rightarrow \infty), \quad \text{K} = 2,91 \ (T = 300 \text{ K}); \end{split}$$

для которых K^{∞} – константа равновесия при равновероятностном распределении изотопов в молекулах, которое достигается при бесконечно высокой температуре.

В реакциях ГМИО принимают участие различные изотопомеры одного и того же вещества. Такие реакции могут протекать самопроизвольно и быстро, как, например, в аммиаке и воде, а могут для своего осуществления требовать наличия катализатора, как, например, в молекулярном водороде.

Связь между коэффициентом разделения и константой равновесия реакции изотопного обмена

Поскольку изотопные эффекты в обратимых процессах имеют термодинамическую природу, величины коэффициентов разделения в таких процессах либо совпадают, либо однозначно связаны с константой равновесия реакции. Рассмотрим данную зависимость на примере реакции химического изотопного обмена.

Реакцию химического изотопного обмена в общей форме можно записать с помощью следующего уравнения:

$$mA_nX + nB_mY \leftrightarrow mB_nX + nA_mY, \qquad (10)$$

где *А* и *В* – изотопы элемента, *Х* и *Y* – фрагменты разных молекул изотопомера.

Обозначим атомную долю изотопа B в молекулах типа X через x, а в молекулах типа Y – через y:

$$x = \frac{\begin{bmatrix} B_n X \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} B_n X \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} A_n X \end{bmatrix}}, \qquad \qquad y = \frac{\begin{bmatrix} B_m Y \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} B_m Y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} A_m Y \end{bmatrix}},$$
(11)

где величины в квадратных скобках выражены в мольных долях соответствующих изотопомеров.

С учетом введенных обозначений константу равновесия этой реакции можно записать следующим образом:

$$K = \frac{[B_n X]^m \cdot [A_m Y]^n}{[A_n X]^m \cdot [B_m Y]^n} = \frac{x^m \cdot (1 - y)^n}{(1 - x)^m \cdot y^n} \,. \tag{12}$$

При равновероятностном распределении изотопов между изотопомерами константа равновесия реакции изотопного обмена K^{∞} равна отношению произведения чисел симметрии (σ_i) исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к числам симметрии продуктов реакции в соответствующих степенях. При этом число симметрии молекулы – это количество операций (поворот вокруг оси симметрии на 360°, отражение в плоскости симметрии, инверсия в точке симметрии), в результате которых молекула совмещается сама с собой. Отсюда для реакции (10) константа равновесия реакции при равновероятностном распределении изотопов равна:

$$K^{\infty} = \frac{\sigma^m A_n X \cdot \sigma^n B_m Y}{\sigma^m B_n X \cdot \sigma^n A_m Y}.$$
(13)

Таким образом, с учетом уравнения (4), в общем виде уравнение связи коэффициента разделения реакции химического изотопного обмена с константой равновесия реакции можно записать в следующем виде:

$$\alpha = n \cdot m \frac{K}{K^{\infty}} \,. \tag{14}$$

Из этого уравнения следует, что в случае, если константа равновесия реакции ХИО равна константе равновесия реакции при равновероятностном распределении изотопов, коэффициент разделения равен 1, т. е. эффект разделения изотопов в такой реакции отсутствует.

Квантово-статистический метод расчета коэффициента разделения реакции ХИО

Константа равновесия реакции ХИО может быть рассчитана с использованием метода статистической термодинамики. В рамках этого метода предполагается, что каждая отдельная молекула может находиться в любом из большого количества состояний, каждое из которых определяется набором квантовых чисел. Полная энергия молекулы є, не принимая во внимание внутриядерную энергию, складывается из следующих составляющих:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вращ}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{эл}} , \qquad (15)$$

т. е. поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергии.

Для системы, состоящей из большого количества молекул, находящихся в равновесии, число молекул, обладающих энергией ε_i , пропорционально фактору Больцмана – $e^{-\varepsilon i/kT}$, где k – постоянная Больцмана, $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж К⁻¹ (R – универсальная газовая постоянная, 8,314Дж моль⁻¹ К⁻¹, N_A – постоянная Авогадро). Полная энергия одного моль газа равна:

$$U = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + N_3 \varepsilon_3 + \dots = \sum N_i \varepsilon_i , \qquad (16)$$

где

$$N_i = N_{\rm A} \frac{e^{-\varepsilon_i/kt}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kt}} \,. \tag{17}$$

Для идеального газа, когда можно пренебречь межмолекулярным взаимодействием, полная энергия одного моль может быть записана с использованием суммы по состояниям Z, которая выражается через все возможные энергетические состояния молекулы:

$$Z = \sum_{i=0}^{\infty} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} , \qquad (18)$$

где $g_i - cmamucmuческий вес$ состояния с энергией ε_i . Статистический вес – это число микросостояний, которыми может быть реализовано данное энергетическое состояние.

Константа равновесия реакции изотопного обмена может быть вычислена с использованием методов статистической термодинамики как отношение произведений сумм по состояниям конечных и исходных продуктов. Для реакции (10) выражение константы равновесия имеет вид:

$$K = \frac{Z_{B_nX}^m \cdot Z_{A_mY}^n}{Z_{A_nX}^m \cdot Z_{B_mY}^n} \,. \tag{19}$$

Анализ уравнения (13) показывает, что, независимо от конкретных величин чисел симметрии молекул, принимающих участие в реакции (10), значение K^{∞} для нее равно единице (числа симметрии изотопомеров молекул и показатели степени в уравнении для них одинаковы). С учетом этого можно записать следующее уравнение для расчета α в реакции (10) с использованием сумм по состояниям:

$$\alpha = \frac{\prod_{i=1}^{n} \left[\frac{U_{i,B_nX}}{U_{i,A_nX}} \frac{\left(1 - \exp(-U_{i,A_nX})\right)}{\left(1 - \exp(-U_{i,B_nX})\right)}\right]^{1/m} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2m\sum_{i=1}^{n} (U_{i,B_nX} - U_{i,A_nX})\right]}{\left(1 - \exp(-U_{A_mY})\right)^{1/m} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2m\sum_{i=1}^{n} (U_{i,B_mY} - U_{i,A_mY})\right]}, \quad (20)$$

где $U_i = \frac{hc\omega_i}{kT}$ – риведенная температура, $\omega_i - i$ -я частота колебания молекулы изотопомера.

Запись этого уравнения можно упростить, если использовать математическое понятие гиперболического синуса: $\frac{1 - \exp - U_i}{\exp - \frac{1}{2}U_i} = 2sh\frac{U_i}{2}$. Тогда уравне-

ние (20) можно записать в следующем виде:

$$\alpha = \frac{\prod_{i=1}^{n} \left[\frac{U_{i,B_nX}}{U_{i,A_nX}} \cdot \frac{sh(U_{i,A_nX}/2)}{sh(U_{i,B_nX}/2)} \right]^{1/m}}{\prod_{i=1}^{n} \left[\frac{U_{B_nY}}{U_{A_mY}} \cdot \frac{sh(U_{i,A_nX}/2)}{sh(U_{i,B_nY}/2)} \right]^{1/n}}.$$
(21)

Величины, стоящие в числителе и знаменателе уравнения (21), Варшавский и Вайсберг назвали β-*факторами:*

$$\beta_{B_n X - A_n X} = \prod_{i=1} \left[\frac{U_{i, B_n X}}{U_{i, A_n X}} \cdot \frac{\operatorname{sh}\left(U_{i, A_n X}/2\right)}{\operatorname{sh}(U_{i, B_n X}/2)} \right]^{1/m} \quad \mathsf{M}$$

$$\beta_{B_m Y - A_m Y} = \prod_{i=1} \left[\frac{U_{B_m Y}}{U_{A_m Y}} \cdot \frac{\operatorname{sh}\left(U_{i, A_m Y}/2\right)}{\operatorname{sh}(U_{i, B_m Y}/2)} \right]^{1/n} . \tag{22}$$

Таким образом, с использованием величин β-факторов запись уравнения для расчета коэффициента разделения упрощается:

$$\alpha = \frac{\beta_{B_n X - A_n X}}{\beta_{B_n Y - A_m Y}},\tag{23}$$

а для расчета коэффициента разделения, по-прежнему, необходимы только собственные частоты колебаний реагирующих молекул.

В таблице 1 приведены величины β -факторов при T = 300 К для ряда практически важных систем, используемых при разделении изотопов водорода. В основе величин, приведенных в таблице, лежат экспериментальные данные о частотах колебаний различных изотопомеров веществ. Использование этих данных позволяет рассчитать величину коэффициента разделения для любой пары участвующих в изотопном обмене веществ при 300 К. Отметим, что температурные зависимости β -факторов также известны, что позволяет рассчитать коэффициент разделения при любой температуре.

Таблица 1

Вещества, участвующие в изотопном обмене					
$H_2O_{(II)} + H_{2(\Gamma)}$		$H_2O_{(II)} + H_2S_{(\Gamma)}$		$NH_{3(\Pi)}+H_{2(\Gamma)}$	
изотопомеры	β_i	изотопомеры	β_i	изотопомеры	β_i
H ₂ -HD	3,37	H_2S -HDS	5,49	H ₂ -HD	3,37
H ₂ O-HDO	12,06	H ₂ O-HDO	12,06	NH ₃ -NH ₂ D	12,40
H ₂ -HT	5,25	H ₂ S-HTS	10,84	H ₂ -HT	5,25
H ₂ O-HTO	33,13	H ₂ O-HTO	33,13	NH ₃ -NH ₂ T	33,75
HD-D ₂	4,13	HDS-D ₂ S	5,60	HD-D ₂	4,13
HDO-D ₂ O	12,54	HDO-D ₂ O	12,54	ND ₂ H-ND ₃	13,20
D ₂ -DT	1,71	D ₂ S-DTS	1,99	D ₂ -DT	1,71
D ₂ O-DTO	2,79	D ₂ O-DTO	2,79	ND ₃ -ND ₂ T	2,80

Значения β -факторов различных изотопомеров веществ, участвующих в реакции изотопного обмена. *T* = 300 K

Отметим, однако, что приведенные в таблице величины относятся к веществам, находящимся в одной фазе (газ или пар). Поэтому при расчете коэффициентов для двухфазных систем (именно такие системы имеют практическое значение) необходимо вносить поправки.

Понятие «разделительный элемент» и его типы

Разделительным элементом называется устройство или процесс, в которых исходная смесь делится на обогащенную и обедненную фазы, причем отношение относительных концентраций целевого компонента в выходящих из разделительного элемента фазах определяется значением однократного разделительного эффекта α. Различают два типа разделительных элементов – первого и второго рода, схематическое изображение которых представлено на рис. 3.



Рис. 3. Типы разделительных элементов

Разделительный элемент 1 рода (Р.Э.1) применяется для реализации необратимых разделительных процессов в однофазных системах.

Уравнения материального баланса по веществу и изотопу для Р.Э.1 имеют вид:

$$G_0 = G_{1,i} + G_{2,i} \tag{24}$$

$$G_0 \cdot x_0 = G_{1,i} \cdot x_i + G_{2,i} \cdot y_i \tag{25}$$

где G_0 – количество молей смеси поступающей на разделение, $G_{1,i}$ – количество обогащенной фракции, покидающей Р.Э.1, $G_{2,i}$ – количество обедненной фракции, покидающей Р.Э.1, x_0 – концентрация целевого изотопа в потоке, поступающем на разделение (ат. доли); x_i , y_i , – концентрация целевого изотопа в обогащенной и обедненной фракциях соответственно (ат. доли).

Основными параметрами разделительного элемента 1 рода являются коэффициент разделения (см. уравнение 4), степень разделения (q) и степень деления потоков (γ), рассчитываемые по следующим уравнениям:

$$q = \frac{x_i \cdot (1 - x_0)}{x_0 \cdot (1 - x_i)}$$
(26)

$$\gamma = \frac{G_{1,i}}{G_0}.$$
(27)

Из уравнения материального баланса и уравнений (4), (26), (27) получают уравнение связи между этими параметрами:

$$q - 1 = \frac{(\alpha - 1) \cdot (1 - \gamma)}{1 + \gamma \cdot (1 - x_i) \cdot (\alpha - 1)}.$$
(28)

Из уравнения (28) следует, что при $\gamma \rightarrow 1$ степень разделения $q \rightarrow 1$, то есть разделение отсутствует, а при $\gamma \rightarrow 0$ $q \rightarrow \alpha$, т. е. максимальная степень разделения в одном Р.Э.1 не превышает α .

При $\alpha - 1 \ll 1$ оптимальным является значение степени деления потоков $\gamma = 0.5$, которое соответствует максимальному относительному количеству целевого изотопа в обогащенной фракции.

Отличительной особенностью Р.Э.1 является то, что при умножении однократного разделительного эффекта необходимы затраты энергии на каждом

68

из элементов каскада, при этом поток рабочего вещества в каскаде уменьшается от ступени к ступени.

При разделении смесей физико-химическими методами используются двухфазные рабочие системы (газ – жидкость, газ – твердое, жидкость – жидкость, жидкость – твердое) и разделительные элементы 2 рода (Р.Э.2). Р.Э.2 имеет при двух выходящих потоках (например, жидкость, обогащенная одним изотопом, и газ или пар, обедненный этим же изотопом) два поступающих потока (поток пара или газа с предыдущей ступени и поток жидкости – с последующей). В таких элементах в результате фазового или химического изотопного обмена происходит перераспределение изотопа между двумя движущимися противотоком фазами \hat{L} и G, при этом одна из них обогащается, а вторая – обедняется целевым изотопом. Если выходящие потоки находятся в изотопном равновесии, то этот элемент называется теоретической ступенью разделения. Важной особенностью Р.Э.2 является обратимость процессов лежащих в основе разделения смеси, поэтому функционирование такого элемента не требует совершения внешней работы в каскаде Р.Э.; затраты энергии сосредоточены на концах каскада. При этом поток рабочего вещества одинаков на всех ступенях каскада.

Уравнение материального баланса для *i*-го элемента второго рода имеет вид:

$$L \cdot (x_i - x_{i+1}) = G \cdot (y_{i-1} - y_i) \quad , \tag{29}$$

где L и G – рабочие потоки, относящиеся к разным фазам (моль/ч); x_{i+1} , y_{i-1} – концентрация целевого изотопа соответственно в обогащенной и обедненной фракциях, поступающих в Р.Э.2 (ат. доли); x_i , y_i – концентрация целевого изотопа соответственно в обогащенной и обедненной фракциях, выходящих из Р.Э.2 (ат. доли).

Для разделительного элемента 2 рода вводится понятие мольного отношения потоков λ:

$$\lambda = \frac{G}{L} \quad . \tag{30}$$

Для каскада из разделительных элементов при $G \neq L$ справедливы следующие соотношения материального баланса:

$$B = L - G, \tag{31}$$

$$L \cdot x_{i+1} - G \cdot y_i = B \cdot x_B, \qquad (32)$$

где B – продукт с концентрацией целевого изотопа x_B .

Из (32) и уравнения равновесия следует фундаментальное уравнение обогащения в каскаде разделительных элементов второго рода:

$$\Delta x = x_i - x_{i+1} = \frac{\hat{\varepsilon} \cdot x_i \cdot (1 - x_i)}{1 - \hat{\varepsilon} \cdot x_i} - \frac{B}{L} \cdot \left[x_B - \frac{x_i}{\alpha \cdot (1 - \hat{\varepsilon} \cdot x_i)} \right], \quad (33)$$

The $\hat{\varepsilon} = \frac{\alpha - 1}{\alpha}$.

Из уравнения (33) следует, что максимальная разница концентраций целевого изотопа $\Delta x = \max = \frac{\hat{\varepsilon} \cdot x_i \cdot (1 - x_i)}{1 - \hat{\varepsilon} \cdot x_i}$ достигается при $B \rightarrow 0$ или $L \rightarrow \infty$, а рабочий поток имеет минимальное значение $L = L_{\min} = B \cdot \frac{1 - \hat{\varepsilon} \cdot x_i}{\hat{\varepsilon} \cdot x_i \cdot (1 - x_i)} \cdot \left[x_B - \frac{x_i}{\alpha \cdot (1 - \hat{\varepsilon} \cdot x_i)} \right]$ при $\Delta x \rightarrow 0$.

Каскады разделительных элементов

В связи с тем, что коэффициент обогащения ($\varepsilon = \alpha - 1$) изотопов, как правило мал и чаще всего концентрация целевого изотопа в исходном потоке низка, то для получения высокообогащенного продукта необходимо организовать процесс разделения таким образом, чтобы однократный эффект разделения многократно повторялся (умножался).

На основе разделительных элементов 1 рода могут быть созданы каскады как без возврата обедненной фракции (метод сокращения остатка), так и с ее возвратом. Метод сокращения остатка предполагает последовательное соединение Р.Э.1, при этом на каждую последующую ступень подается обогащенный целевым изотопом поток, а обедненный – выводится из каскада. На рис. 4 представлена принципиальная схемы каскада Р.Э.1 с возвратом обедненной фракции.



Рис. 4. Каскад разделительных элементов 1 рода с возвратом обедненной фракции

При реализации данного каскада входящий поток F с концентрацией целевого изотопа x_F делится на два – обогащенный и обедненный целевым изотопом, при этом обогащенный поток поступает на следующий разделительный элемент, а обедненный – на один из предыдущих, где концентрация изотопа такая же. При этом величина потока от ступени к ступени уменьшается. На концах каскада отбирают концентрат в количестве B с концентрацией x_B и отвал в количестве P с концентрацией x_P . Следует также отметить, что при возврате обедненного потока необходимо проводить его предварительную подготовку для обеспечения соответствия параметров перерабатываемому потоку. Так, например, при газовой диффузии необходимо проводить компримирование отвального газа, а в случае использования электролиза – окисление водорода, обедненного дейтерием, до воды.

Уравнения материального баланса для каскада имеют вид:

$$F = B + P \qquad , \tag{34}$$

$$F \cdot x_F = B \cdot x_B + P \cdot x_P \ . \tag{35}$$

Суммарная степень извлечения каскада (количество изотопа, отобранное из каскада в виде концентрата по отношению к его количеству, поступившему на разделение в каскад) равна произведению степеней извлечения на каждой ступени каскада:

$$\Gamma_{\Sigma} = \frac{B \cdot x_B}{F \cdot x_F} = \Gamma_i^{\ n}.$$
(36)

В качестве примера рассмотрим электролитический каскад для концентрирования дейтерия от природного уровня $x_F = 0.015$ ат.% до продукта с концентрацией $x_B = 1,5$ ат.% в количестве B = 200 кг/ч при следующих условиях: коэффициент разделения в электролизере равен $\alpha = 5$, степень разделения на одной ступени составляет q_i = 1,67, суммарная степень разделения в каскаде $q_{\Sigma} = 100$. Для этого необходимо повторить процесс электролиза 9 раз при величинах $\Gamma_i = 0,835$, $\Gamma_{\Sigma} = 0,197$. В случае использования схемы без возврата бедной фракции на первой ступени нужно поставить 256 электролизеров с производительностью 250 м³H₂/ч, всего в каскаде потребуется 511 электролизеров. При этом на питание каскада подается 102,9 т H₂O/ч, а расход электроэнергии составляет 720 МВт-ч. Использование схемы с возвратом бедной фракции позволит снизить количество электролизеров на первой ступени до 88, а во всем каскаде – до 221. Для обеспечения заданной производительности на питание каскада подается 44.5 т H₂O/ч, расход электроэнергии составляет 310 МВт-ч. При этом величина степени извлечения Γ_Σ возрастет до 0,449.

Таким образом, видно, что способ с возвратом бедного потока позволяет значительно повысить степень извлечения и снизить энергозатраты. Однако следует отметить, что разделение изотопов с использованием разделительных элементов 1 рода является невыгодным вследствие малого выхода и очень больших энергозатрат.

Разделительные элементы 2 рода, соединенные последовательно, образуют многоступенчатый каскад с постоянным потоком (прямоугольный каскад), принципиальная схема которого представлены на рис. 5.



Рис. 5. Принципиальная схема каскада разделительных элементов 2 рода: $L_{\iota\nu} L_{\kappa}$ – потоки жидкой фазы в исчерпывающей и концентрирующей частях колонны; $G_{\iota\nu} G_{\kappa}$ – потоки газовой (паровой) фазы в исчерпывающей и концентрирующей частях колонны; VOII – узлы обращения потоков

Разделительные элементы или ступени, соединенные последовательно в общем корпусе, образуют разделительную колонну, которая может обеспечивать многоступенчатый процесс разделения, если будет снабжена устройствами обращения потоков. Разделительная колонна выгодно отличается от многоступенчатой цепочки последовательных разделительных элементов 1-го рода тем, что энергия или реагенты, необходимые для обращения потоков, подводятся только к узлам обращения потоков (УОП) на концах колонны (каскада). Узлы обращения потоков обеспечивают создание в колоннах противотока жидкой L и газовой (или паровой) G фаз.

При отсутствии потерь и взаимного превращения фаз потоки *L* и *G* остаются постоянными по высоте колонны до точки ввода питания, таким образом, в исчерпывающей (изменение концентрации от x_F до x_F , $x_F > x_P$) и концентрирующей (изменение концентрации от x_F до x_B , $x_F < x_B$) частях колонны значения мольного отношения потоков будут постоянными $\lambda_{\mu} = \text{const}$ и $\lambda_{\kappa} =$ = const. Тогда уравнения рабочих линий в координатах x-y на диаграмме Мак-Кабе - Тиле представляют собой уравнения прямых с тангенсом угла наклона, равными λ_{κ} и λ_{μ} соответственно, достигающих диагонали в точках с ординатами x_B и x_P , и сходящихся друг с другом в точке с ординатой x_F (см. рис. 6).



Рис. 6. Графическое изображение процесса разделения в колонне

Значения λ_{κ} и λ_{μ} могут изменяться от 1 при безотборном режиме до некоторых предельных значений $\lambda_{\kappa,\min}$ и $\lambda_{\mu,\max}$ (пунктирные линии на рис. 6), которые соответствуют максимально допустимому отбору или минимальному потоку:

$$\lambda_{\mu,\max} - 1 = \frac{(\alpha - 1) \cdot (1 - x_F)}{1 - \alpha \cdot \begin{pmatrix} x_P \\ x_F \end{pmatrix} + (\alpha - 1) \cdot x_P},$$
(37)
$$1 - \lambda_{\kappa,\min} = \frac{(\alpha - 1) \cdot (1 - x_F)}{\alpha \cdot \begin{pmatrix} x_B \\ x_F \end{pmatrix} - 1 - (\alpha - 1) \cdot x_B}$$
(38)

Реальные значения отношения потоков определяются с учетом величины относительного отбора $\theta = \frac{B}{B_{max}}$, который может изменяться от 0 (безотборный режим) до 1 (максимальный отбор).

Изменению относительного отбора θ от 0 до 1 соответствует изменение числа теоретических ступеней разделения (ЧТСР) от некоторого минимального значения n_{\min} до бесконечности, причем возрастание ЧТСР ускоряется по мере приближения θ к 1. Зависимость ЧТСР от θ в концентрирующей и исчерпывающей частях колонны выражается следующими соотношениями:

$$n_{\rm K} = \frac{\ln \frac{\left(\frac{x_B}{x_F}\right) - \theta}{1 - \theta}}{\ln \frac{\alpha}{\lambda_{\rm K}}}, \qquad (39)$$
$$n_{\rm H} = \frac{\ln \left[\left(\frac{x_F}{x_P}\right) \cdot (1 - \theta)\right]}{\ln \frac{\alpha}{\lambda_{\rm H}}}. \qquad (40)$$

Зависимость ЧТСР от θ заставляет ограничивать отбор, увеличение которого целесообразно для повышения производительности и снижения эксплуатационных расходов. Очевидно, что ЧТСР, необходимое для решения поставленной задачи, является мерой трудности разделения и определяет высоту колонну (длину каскада) и соответственно стоимости оборудования. Таким образом, выбор величины θ представляет собой задачу оптимизации, которая должна решаться с учетом экономических показателей процесса разделения, зависящих от конкретных условий. Чаще всего оптимальное значение θ лежит в диапазоне от 0,7 до 0,85.

Каскад тонкого разделения

Каскадом тонкого разделения или каскадом из элементов с малым обогащением называется такой, для которого во всем диапазоне концентраций целевого изотопа от x_0 до x_B величина $\hat{\varepsilon} \cdot x \ll 1$. В этом случае уравнение (33) упрощается и может быть записано в виде:

$$\frac{dx}{dn} = \hat{\varepsilon} \cdot x \cdot (1 - x) - \frac{B}{L} \cdot (x_B - x).$$
(41)

Из этого уравнения следует, что при бесконечном ЧТСР обогащение на одной ступени разделения пренебрежимо мало $(dx/dn \rightarrow 0)$, а поток по колонне имеет минимальное значение:

$$L_{\min} = \frac{B \cdot (x_B - x)}{\hat{\varepsilon} \cdot x \cdot (1 - x)} .$$
(42)

При безотборном режиме работы каскада ($B \rightarrow 0$) обогащение на одной теоретической ступени разделения максимально ($dx/dn \rightarrow max$). При этом для достижения заданной степени разделения *q* необходимое число теоретических ступеней разделения имеет минимально возможное значение:

$$n_{\min} = \frac{1}{\hat{\varepsilon}} \cdot \int_{x_0}^{x_B} \frac{dx}{x \cdot (1-x)} = \frac{1}{\hat{\varepsilon}} \cdot \ln \frac{x_B \cdot (1-x_0)}{x_0 \cdot (1-x_B)} = \frac{1}{\hat{\varepsilon}} \cdot \ln q .$$
(43)

Поскольку при $\hat{\varepsilon} \ll 1$ можно ввести замену $\hat{\varepsilon} = \frac{\alpha - 1}{\alpha} \rightarrow \ln \alpha$, тогда по-

лучаем:

$$n_{\min} = \frac{\ln q}{\ln \alpha}$$
 ИЛИ $q = \alpha^n$. (44)

Данные уравнения известны как уравнение Фэнске. Отсюда следует, что в безотборном режиме заданная степень разделения достигается при минимальном ЧТСР, а при заданном ЧТСР обеспечивается максимальная степень разделения.

Идеальный каскад и его свойства

Физический критерий оптимальности выражается требованием, чтобы работа, совершаемая при разделении смеси в разделительном элементе, не терялась при соединении потоков в каскаде. Для этого необходимо, чтобы изотопный состав прямого и возвратного потоков в разделительном элементе был одинаков. Противоточный каскад, в котором энтропия и работа смешения потоков равна нулю, называется идеальным (рис. 7).



Рис.7. Фрагмент идеального каскада

Из уравнения равновесия $\alpha = \frac{x_{i+1} \cdot (1 - y_{i+1})}{y_{i+1} \cdot (1 - x_{i+1})}$ следует, что $x_{i+1} - y_{i+1} = (\alpha - 1) \cdot (1 - x_{i+1}) \cdot \frac{x_{i+1}}{\alpha - x_{i+1} \cdot (\alpha - 1)} = \frac{\hat{\varepsilon} \cdot x_{i+1} \cdot (1 - x_{i+1})}{1 - \hat{\varepsilon} \cdot x_{i+1}}$ Так как $\hat{\varepsilon} \cdot x_{i+1} \ll 1$ и $x_{i-1} = y_{i+1}$, получаем

$$x_{i+1} - x_{i-1} = \hat{\varepsilon} \cdot x_{i+1} \cdot (1 - x_{i+1}),$$

откуда

$$x_{i+1} - x_i = \frac{1}{2} \cdot \hat{\varepsilon} \cdot x_{i+1} \cdot (1 - x_{i+1})$$
(45)

или в дифференциальной форме:

$$\frac{dx}{dn} = \frac{1}{2} \cdot \hat{\varepsilon} \cdot x \cdot (1 - x).$$
(46)

Уравнения (45) и (46) носят название уравнений обогащения в идеальном каскаде.

Из уравнений идеального каскада (46) и каскада тонкого разделения (41) следует, что:

$$\frac{1}{2} \cdot \hat{\varepsilon} \cdot x \cdot (1-x) = \hat{\varepsilon} \cdot x \cdot (1-x) - \frac{B}{L} (x_B - x)$$

Тогда получаем, что суммарный поток будет минимальным в случае, если поток на каждой ступени будет вдвое больше минимального:

$$L_{\rm Hg} = \frac{2 \cdot B \cdot (x_B - x)}{\hat{\varepsilon} \cdot x \cdot (1 - x)} = 2L_{\rm min} .$$

$$\tag{47}$$

Степень разделения на *i*-ой ступени равна:

$$q_i = \sqrt{\alpha} . \tag{48}$$

Для идеального каскада из *n*_{ид} ступеней степень разделения

$$q_{\mu\mu} = q_i^{\ n_{\mu\mu}} = \alpha^{\frac{n_{\mu\mu}}{2}}$$
или $n_{\mu\mu} = 2 \frac{\ln q_{\mu\mu}}{\ln \alpha}$. (49)

Тогда с учетом выражения (44) получаем, что

$$n_{\rm MM} = 2 \cdot n_{\rm min} \,, \tag{50}$$

то есть число ступеней идеального каскада $n_{\rm ug}$, необходимое для достижения заданной степени разделения, вдвое больше минимального $n_{\rm min}$.

Сравнение потоков в идеальном и прямоугольном каскадах

При использовании физико-химических методов проводить разделение в идеальном каскаде нецелесообразно, так как необходимо на каждой теоретической ступени разделения организовать процесс обращения потоков, что приведет к потере основного преимущества этих методов, обусловленного возможностью умножения однократного изотопного эффекта в одном многоступенчатом аппарате. Поэтому используется ступенчатое сокращение потоков (каскадирование) при котором объем разделительной аппаратуры всего каскада будет всегда больше объема идеального каскада.

Мерой отклонения реального каскада от идеального, а точнее – мерой проигрыша в объеме колонн и зависящего от него расхода энергии, может служить КПД формы каскада (η), рассчитываемое как отношение объема идеального каскада к объему колонн ступенчатого каскада при равной производительности и степени разделения:

$$\eta = \frac{V_{\text{MA}}}{V} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{MA}}} L_i}{\sum_{j=1}^{s} n_j \cdot L_j},$$
(51)

где *s* – количество ступеней (колонн) в каскаде.

В табл. 2 представлена зависимость КПД формы каскада η от степени разделения *q* в одноступенчатом прямоугольном каскаде.

Таблица 2

Зависимость КПД формы каскада от степени разделения в одноступенчатом каскаде

q	2	3	5	10	100
η	0,96	0,93	0,85	0,73	0,52

На рис. 8 приведена диаграмма потоков в идеальном каскаде, прямоугольном каскаде (одна разделительная колонна) и трехступенчатом каскаде (каскад из трех прямоугольных колонн). Рассматриваемые каскады имеют одинаковую производительность и степень разделения *q*.



 Рис. 8. Диаграмма потоков в идеальном и прямоугольных каскадах:
 1 – площадь под кривой – суммарный поток в идеальном каскаде, 2 – площадь прямоугольника – суммарный поток в одноступенчатом прямоугольном каскаде,
 3 – сумма площадей прямоугольников – суммарный поток в трехступенчатом каскаде Из табл. 2 и рис. 8 видно, что наибольшие значения η достигаются при небольших значениях степени разделения, а с увеличением числа ступеней *s* каскада величина суммарного потока снижается и стремится к $L_{\rm ид}$, вследствие чего наблюдается приближение объема ступенчатого каскада к объему идеального. Однако, увеличение количества ступеней *s* прямоугольного каскада приводит к усложнению схемы и увеличению числа единиц оборудования.

Поскольку основные затраты при ступенчатом каскадировании, как правило, определяются первыми ступенями, поэтому для первой (самой большой) ступени прямоугольного каскада, определяющей КПД формы всего каскада в целом, целесообразно выбирать степень разделения q равной 4–6, что соответствует значениям $\eta = 0.75 - 0.875$. При этом для удобства монтажа и обслуживания на практике применяют каскады с небольшим числом ступеней, у которых с увеличением порядкового номера степень разделения q возрастает.

Заключение

В заключение следует отметить, что разработка технологии любого процесса разделения изотопов является задачей на оптимизацию, поскольку экономика процесса зависит как от термодинамических, так и кинетических характеристик. Малое отличие однократных разделительных эффектов от единицы и необходимость его многократного умножения делает изотопную продукцию чрезвычайно дорогостоящей, и поэтому создание оптимальных со всех точек зрения изотопных производств невозможно без понимания особенностей изотопного равновесия и кинетики реакций изотопного обмена. Именно на этом основаны принципы построения разделительных каскадов и их оптимизации.

Список литературы

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

2. Тяжелая вода. В кн. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия / Под ред. И. Л. Кнунянца. 1988. С. 31–32.

3. Розенкевич М. Б. Термодинамика и кинетика процессов разделения изотопов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. 80 с.

4. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Розенкевич М. Б., Райтман А. А., Сахаровский Ю. А., Хорошилов А. В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ, 2003. 376 с.

5. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 тт. / Под ред. В. Ю. Баранова. М.: Физматлит. Т. 1. 2005. 600 с. Т. 2. 2006. 728 с.

6. Производство тяжелой воды. Пер. с англ. / Под ред. Я. Д. Зельвенского. М. Изд-во Иностранной литературы. 1961. 518 с.

7. Магомедбеков Э. П., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А. Особенности расчета каскадов из разделительных элементов II и III типов // Перспективные материалы. 2010. № 8. С. 252–257.

СЕКЦИЯ 1

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕЛИЯ И ТРИТИЯ С БЕРИЛЛИЕМ В УСЛОВИЯХ РЕАКТОРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

И. Е. Кенжина¹, А. О. Муканова¹, Т. В. Кульсартов¹, Е. В. Чихрай, В. П. Шестаков, И. Л. Тажибаева², Ю. Н. Гордиенко²

¹Научно-исследовательский Институт Экспериментальной и Теоретической физики, Алматы, Казахстан ²Институт Атомной Энергии Национальный Ядерный Центр Республики Казахстан, Курчатов, Казахстан kenzhina@physics.kz

В работе приводятся исследования параметров взаимодействия трития и гелия с облученным бериллием различных марок. Работа включает в себя ряд этапов таких, как: расчет содержания накопленного количества трития и гелия; проведение термодесорбционных (ТДС) исследований образцов облученного бериллия трех исследуемых марок; обработка и анализ экспериментальных результатов; определение основных параметров взаимодействия трития с облученным бериллием, необходимых для оценки возможности использования процедуры высокотемпературной дегазации в качестве метода детритизации, а также для расчета распределения трития в бериллиевых материалах термоядерного реактора (ТЯР).

Введение

Одной из проблем термоядерного синтеза является выбор конструкционных материалов, способных выдержать в процессе работы ТЯР высокие термические и нейтронные нагрузки в стационарных режимах, а так же при срывах плазмы. В настоящее время активно начаты работы по реализации проекта ИТЭР, в котором плазмообращённым материалом, а так же материалом для размножения нейтронов в некоторых испытательных модулях бланкета будет бериллий. В процессе работы ИТЭР бериллий будет подвержен значительным радиационным повреждениям под воздействием нейтронного излучения. Облучение бериллия быстрыми нейтронами приводит к образованию и накоплению в нём радиационных дефектов, а также ядер гелия и трития, которые образуются в нём в результате протекания ядерных реакций на атомах бериллия.

До сих пор полная картина процессов взаимодействия трития с бериллием не ясна, существует значительное расхождение по определённым параметрам взаимодействия изотопов водорода с бериллием для данных, полученных различными авторами [1–7].

Целью проводимых исследований являлось изучение поведения трития и определение эффективных коэффициентов диффузии и энергии активации

диффузии трития в облучённом бериллии различных марок. Эти данные позволят определить распределение трития в конструкции ТЯР, что необходимо для оптимизации процессов извлечения, утилизации и дальнейшего использования трития (например, выбора режимов прогрева узлов установки с целью их детритизации).

Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны образцы трех марок бериллия: S-65H, I-220H и S-200F, первые два из которых изготовлены методом горячего изостатического прессования (ГИП), а третий (S-200F) – методом вакуумного горячего прессования (ВГП). Все три марки бериллия были изготовлены фирмой Materion Brush Beryllium & Composites, USA и предоставлены для исследований Агенством по Атомной энергии Японии (JAEA). Химический состав всех исследуемых марок бериллия приведен в табл. 1.

Таблица 1

	Массовая доля примесей, %							
Марка								Другие
	Be	BeO	С	Fe	Al	Si	Mg	металлы
								элементы
S-65H	99,44	0,7	<0,01	0,08	0,04	0,02	<0,01	<0,04
S-200F	99,00	1,0	0,06	0,12	0,05	0,03	<0,01	<0,04
I-220H	98,6	1,9	0,03	0,06	0,01	0,02	<0,01	<0,04

Химический состав образцов бериллия



Рис. 1. Плотность нейтронного потока от энергетического спектра нейтронов реактора ВВР-К

Марки бериллия S-200F и I-220H выбраны для сравнения с предлагаемым для использования в реакторе ИТЭР сортом S-65, наиболее чистой модификацией которого является марка S-65H. В данной работе образцы облучались на исследовательском реакторе BBP-К в течение 200 часов при температуре 70 °C. Флюенсы по быстрым и тепловым нейтронам составили $5,5\cdot10^{19}$ н/см² и 9,5E + 19 н/см² соответственно. Спектр нейтронов реактора и плотности потока показаны на рис. 1. Размеры образцов и значения мощностей полученных доз приведены в табл. 2.

Таблица 1

Марка бериллия	<i>Ø</i> , мм	Ширина, мм	Мощность дозы, мк3/ч
S-65H	$10 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	458
S-200F	$9,98 \pm 0,1$	$1,5\ 1\pm 0,1$	571
I-220H	$10,51 \pm 0,1$	$1,51 \pm 0,1$	460

Мощности доз и размеры образцов

Опытные образцы для ТДС- экспериментов и исследований микроструктуры были подготовлены путем нарезки исходных бериллиевых дисков на 4 равных сектора.

Экспериментальная установка и методика проведения исследований

Эксперименты по термодесорбции образцов облучённого бериллия проводились в Институте атомной энергии Национального ядерного центра Республики Казахстан (ИАЭ НЯЦ РК), расположенного в г. Курчатов, на экспериментальной установке ВИКА, методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) в режиме линейного нагрева. Подробное описание установки и методики приведено в работе [8].

Результаты микроструктурных исследований

Микроструктурные исследования облучённых образцов до экспериментов по ТДС показали, что микроструктуры образцов бериллия марок S-65H и S-200F наиболее близки между собой и отличаются большей упорядоченностью и однородностью по сравнению с бериллием марки I-220H, границы зёрен декорированы выделениями окиси бериллия (рис. 2, *a*, *б*). Микроструктура образца бериллия марки I-220H характеризуется большой неоднородностью размеров зёрен и их распределения в материале, по границам зёрен присутствует более обширная и разветвленная сетка окислов бериллия (рис. 2, *в*). Эти результаты согласуются с другими литературными данными для исследуемых марок бериллия [9].



Рис. 2. Результаты микроструктурных исследований облученного бериллия: *a* – поверхность образца бериллия марки S-65H, средний диаметр зёрен 11 мкм; *б* – поверхность образца бериллия марки S-200F, средний диаметр зёрен 15 мкм; *в* – поверхность образца бериллия марки I-220H, средний диаметр зёрен 7,9 мкм

Расчет количества наработанных атомов трития и гелия

При реакторном облучении в бериллии примесные атомы трития и гелия образуются по следующим ядерным реакциям:

1) (*n*, 2*n*) при *E* ≥ 2,7 МэВ (580 мбарн)

$${}^{9}\text{Be} + n_f \to 2{}^{4}\text{He} + 2n; \qquad (1)$$

$${}^{9}\text{Be} + n_{f} \rightarrow {}^{4}\text{He} + {}^{6}\text{He}, \qquad {}^{6}\text{He}\frac{\beta^{-}}{T_{1/2}} \rightarrow {}^{6}\text{Li}.$$
 (2)

Литий из-за высокого значения сечения реакции (945 барн) в потоке тепловых нейтронов практически мгновенно выгорает по следующей реакции:

$${}^{6}\text{Li} + n_{th} \rightarrow {}^{4}\text{He} + {}^{3}\text{H} + 4,78 \text{ MeV}, \qquad {}^{3}\text{H} \frac{\beta^{-}}{T_{\frac{1}{2}} \approx 12,3y} \rightarrow {}^{3}\text{He}.$$
(3)

Остальные реакции из-за малости соответствующего поперечного сечения не вносят существенного вклада в количественную наработку трития и гелия [10].

Учитывая форму спектра нейтронов и дифференциальные поперечные сечения указанных реакций, можно подсчитать число образовавшихся атомов газа на конец облучения по следующим формулам, вытекающим из выражения для скорости нейтронной реакции [11]

$$N_{\rm Be} = N(\overline{\sigma}_1 + \overline{\sigma}_2)\Phi_{\sigma}\tau = 1,37E + 17 = 33,34 \text{ ppm},$$
 (4)

$$N_{\rm 4He} = 2N(\bar{\sigma}_1 + \bar{\sigma}_2)\Phi_{\sigma}\tau = 2,74\text{E} + 17 = 2.08 \text{ ppm},$$
 (5)

где N – количество атомов бериллия во всем объеме образца; $N_{4\text{He}}$ – количество образовавшихся атомов гелия; $N_{3\text{H}}$ – количество образовавшихся атомов трития; $\overline{\sigma}_1$ – среднее эффективное сечение реакции (1), см²; $\overline{\sigma}_2$ – среднее эффективное сечение реакции (2), см²; Φ_f = 5,46E + 19 н/см² – флюенс по быстрым нейтронам.

Для оценки количества газа, потерянного из приповерхностных слоев образца, были определены длины пробега трития и гелия в бериллии с помощью программы LISE v.9.8.18 [12], в основе расчетов которой лежит формула Бете-Блоха для ионизационных потерь тяжелых заряженных частиц с зарядом *Z* в среде с плотностью электронов *n*

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi nZ^2 e^4}{m_e v^2} \left(\ln \frac{2m_e v^2}{\overline{I}^2} - \ln \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) - \frac{v^2}{c^2} \right)$$
(6)

где m_e – масса электрона, c – скорость света, v – скорость частицы, \overline{I} – средний ионизационный потенциал атомов вещества среды, через которую проходит частица, e – заряд электрона [13].

Вычисленные длины пробега трития и гелия в бериллии составили 48,2 и 6,9 мкм соответственно, при этом соответствующее количество потерянных атомов газа из исходных образцов не превысило 6 % для трития и 1 % для гелия.

Время от момента выгрузки образцов из реактора до начала ТДСэкспериментов составило около 4 месяцев, следовательно, в результате радиоактивного распада было дополнительно потеряно 1,8% содержания атомов трития, которое преобразовалось в ³Не.

В итоге перед началом ТДС-экспериментов содержание трития T_2 и изотопов гелия ⁴He и ³He в образцах было соответственно 1.93 ppm, 33.08 ppm и 0.04 ppm.

Результаты ТДС-экспериментов и их анализ

В ходе проведения ТДС-экспериментов с образцами облучённого бериллия были получены температурные зависимости изменения парциальных давлений исследуемых газов в камере установки. На рис. 3 приведен ТДС-спектр для образца марки S-200F. Красная пунктирная кривая показывает изменение температуры.

По полученным данным были оценены количества трития T_2 и гелия ⁴Не в образцах облученного бериллия, которые достаточно хорошо совпали между собой в пределах ошибки для всех марок бериллия, и составили 25 ± 3 ppm для ⁴He, и 1,3 ± 0,3 ppm для T_2 . Содержание изотопа ³He, как и предполагалось, оказалось незначительным, и составило менее 0,02 ppm.

Характер ТДС зависимостей позволил сделать выводы, качественно характеризующие процесс выделения гелия и трития из исследованных марок облучённого бериллия, которые заключаются в следующем:



Рис. 3. Временная зависимость выделения трития и гелия из образца бериллия S-200F (скорость нагрева 40 °С/мин): - М6; - М4

Гелий при равномерном нагреве в основном выделяется в процессе плавления бериллиевого образца, либо при температурах, близких к температуре плавления, при значительном времени выдержки (более часа при температуре выше 1150 °C). Данный факт связан с низким коэффициентом диффузии гелия в бериллии;

Тритий выделяется как во время плавления (для исследуемых образцов бериллия марок S-65H, I-220H при плавлении выделяется около 50 % накопленного трития, в то время как для образов S-200F при плавлении выделяется около 10 % накопленного трития), так и в низкотемпературной области, которую можно условно разбить на 2 интервала:

1) первые очень незначительные, но заметные пики выделения трития наблюдаются для всех исследованных марок бериллия при температурах около 300–320 °C и 500 °C, причём при температуре 500 °C также наблюдается незначительное выделение гелия. Первое выделение (при температуре около 300–320 °C) связано с процессом выхода трития из приповерхностных пор и полых образований на поверхности. Второе выделение (при температуре около 500 °C) определяется некоторым общим растрескиванием образца и выходом газа (как гелия, так и трития) по образующимся свободным путям из полостей и трещин в теле образца.

2) во втором интервале температур для бериллия марки S-65H (выше 700 °C) наблюдается диффузионное выделение трития, установленное посредством выявления характерных особенностей для диффузионных пиков.

Интересно отметить, что для бериллия сорта S-200F наблюдается гораздо более эффективное выделение трития при его диффузии (рис. 3), чем из остальных сортов исследованного бериллия.

Расчёт коэффициентов диффузии

Для анализа была использована модель, учитывающая возможность необратимого захвата диффундирующего трития некоей ловушкой (гелиевые пузырьки, кислородные ловушки и пр.). Предположение о необратимом захвате было сделано на основе характера выделения газов в ТДС-спектрах: выделение основного количества газа наблюдается при температурах, близких к плавлению, соответственно это отвечает предположению, что весь тритий и гелий связан в ловушках до плавления.

Уравнения для модели диффузии в присутствии ловушек с необратимым захватом:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k_1 C.$$
(7)

Дополнительно определяются параметры, зависимые от времени и температуры:

$$D(t) = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad k_1(t) = k_{10} \exp\left(-\frac{E_T}{RT}\right), \quad T = T_0 + \beta t, \quad (8)$$

где T – температура металла, К; β – скорость нагрева металла; E_D , E_T – энергии активации диффузии и захвата в ловушки соответственно, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная.

Из начальных условий известна концентрация диффузанта в металле $C_0(x, t = 0)$. В качестве приближения модели были применены граничные условия 1-го рода, удовлетворяющие условиям непрерывной откачки диффузанта C(x = 0, t) = 0 и C(x = l, t) = 0, где l – толщина образца.

На основе этой модели было проведено моделирование ТДСзависимостей и получены данные по параметрам диффузии трития, которые сведены в табл. 3 и представлены на рис. 4

Таблица 2

Параметры взаимодействия трития с образцами бериллия марок S-65H, I-220H, S-200F

Марка бериллия	Эффективный коэффициент диффузии, D_0 , м 2 /с	Энергия активации диффузии, <i>E</i> _D , кДж/ моль
S-65H	65	280
I-220H	60	285
S-200F	110	280



Рис. 4. График коэффициентов диффузии трития в бериллии. Литературные данные: ■ $-D = 10^{-4} \exp(-178,6/RT)$ [5]; □ $-D = 3 \cdot 10^{-11} \exp(-21/RT)$ [4]; • $-D = 4 \cdot 10^{-3} \exp(-130/RT)$ [6]; $\Delta - D = 6,7 \cdot 10^{-9} \exp(-31/RT)$, $\blacktriangle - D = 8 \cdot 10^{-9} \exp(-38/RT)$ [3]. Полученные данные: ▼ - I-220H, $D = 60 \exp(-285/RT)$; • - S-65H, $D = 65 \exp(-280/RT)$; ▼ - S-200F, $D = 110 \exp(-280/RT)$

Значения параметров взаимодействия трития с бериллием оказались завышены и, в большей степени, соответствуют данным по диффузии пузырьков газовых комплексов в бериллии, описанным в работе [5]. Из табл. З видно, что они удовлетворительно совпали между собой для образцов бериллия марок S-65H и I-220H. Эффективный коэффициент диффузии трития в образцах марки S-200F оказался примерно в два раза выше, чем для других марок бериллия. Погрешность определялась в ходе метода подгонки, как максимально допустимое отклонение экспериментальных кривых от расчётных (~20 %).

Обсуждение результатов исследования

Теоретически рассчитанные значения концентраций наработанных газов в бериллии при облучении несколько превышают экспериментально полученные значения. Возможно, это связано с тем фактом, что исходные образцы были подвержены механической резке с целью подготовки опытных образцов непосредственно для экспериментального использования. Предположительно, в ходе этой процедуры из бериллия также произошел существенный выход атомов газа по образованным радиационным дефектам. Кроме того, некоторое количество атомов гелия и трития остается связанным в бериллии даже после его плавления. С учетом всего вышесказанного, полученные экспериментальным путем значения концентраций трития и гелия в облученном бериллии вполне можно считать качественно достоверными.

Термодесорбционное исследование выделения трития из облученных образцов бериллия привело к заключению, что движение газовых пузырьков

с тритием в бериллии можно разбить на две стадии: диффузия по объему зерна до его границ и диффузия по границам зёрен. Причём диффузия по границам зёрен является очень быстрым процессом, и основное время выделения трития из образца тратится на выход пузырьков газа на границы зёрен, которые покрыты плёнкой в виде BeO, служащей диффузионным барьером.

При высоких температурах в бериллии начинается процесс рекристаллизации зёрен, который также затруднен наличием окисной плёнки бериллия. Выше температур 700 °С плёнка ВеО начинает разрушаться, коагулируясь в отдельные включения, что облегчает процесс рекристаллизации.

В ходе микроструктурных исследований было обнаружено, что в образцах бериллия марок S-65H и I-220H, изготовленных методом горячего изостатического прессования, размер зерна меньше, чем в образце бериллия марки S-200F, изготовленного методом горячего вакуумного прессования, окись BeO лежит плотной равномерной плёнкой по поверхности в отличие от образца бериллия марки S-200F, где окись BeO располагается в виде отдельных включений. На различие микроструктуры этих образцов, по всей видимости, влияет метод изготовления. Согласно данным Папирова [8], на поверхности зёрен мелкозернистых образцов при изготовлении методом ГИП остаётся множество дислокаций, для которых требуется дополнительные затраты энергии на аннигиляцию, и которые оказывают дополнительное сопротивление перемещению границ в процессе рекристаллизации. Образец S-200F изготавливался в условиях вакуума, что избавило его от лишних загрязнений. Вследствие чего в нём рекристаллизация протекает свободно и зёрна растут с большей скоростью.

При этом становится очевидным, что при росте зерна пузырьки трития в зёрнах образца S-200F начинают более активно перемещаться, быстро оказываются на границах зёрен, выходят на поверхность и выделяются, это объясняет эффективное выделение трития путём диффузии ниже температуры плавления.

Сравнивая полученные результаты с работами по ТДС-исследованиям облучённого бериллия [14, 15, 16] можно сделать вывод о том, что механизм выделения гелия и трития существенно зависит от дозы облучения бериллия. В указанных выше работах бериллий был облучён до существенно более высоких флюенсов (~ $3 \cdot 10^{21}$, $1 \cdot 10^{22}$ н/см²), чем в настоящей работе (~ 10^{20} н/см²). Предложенный механизм выделения трития и гелия при высоких флюенсах был следующий: наблюдался взрывной характер выхода трития и гелия из материала, который был вызван формированием открытой пористости в результате коалесценции пузырей и растрескиванием, обусловленным ростом напряжений при распухании бериллия. В экспериментах с бериллием, облучённых до флюенсов выше $3 \cdot 10^{21}$ н/см² наблюдались такие эффекты как:

– существенное снижение температуры выделения трития при увеличении скорости нагрева исследуемого образца (~700 °С при скорости нагрева 14 °С/с, ~400 °С при скорости нагрева 90 °С/с);

– заметная разница между пиками выделения трития и гелия.

Как следует из настоящей работы, для бериллия, облучённого до существенно меньших флюенсов, механизм выделения трития в меньшей степени связан с разрушением и растрескиванием, а в большей степени с растворением оксидной плёнки BeO на границах зёрен и с последующей диффузией трития по границам зёрен.

То, что не происходит заметного растрескивания при нагреве облучённых до флюенсов $\sim 10^{20}$ н/см² образцов бериллия, подтверждается ещё тем фактом, что выделение гелия происходит в основном при температуре плавления образца.

Заключение

В ходе выполненных работ по изучению газовыделения из образцов облучённого бериллия была проведена серия ТДС-экспериментов с тремя марками облучённого бериллия, получены временные и температурные зависимости выделения гелия и трития из образцов облучённого бериллия.

Для всех образцов облучённого бериллия оценены количества трития T_2 и гелия ⁴He, которые достаточно хорошо совпали между собой в пределах ошибки.

Анализ ТДС-спектров показал, что для марки бериллия S-200F основное выделение трития зафиксировано в диффузионном пике, тогда как в двух других марках бериллия основная часть трития выделяется при плавлении.

Проведены микроструктурные исследования поверхности бериллиевых образцов трёх марок до ТДС-экспериментов, определены данные по основным характеристикам структуры образцов.

Опираясь на литературные данные, данные микроструктурного анализа и результаты экспериментов по газовыделению, удалось описать механизм выделения трития, принимая во внимание то, что скорость рекристаллизации зёрен бериллия марки S-200F намного превышает скорость рекристаллизации других марок исследуемых марок бериллия. Ускоренная рекристаллизация зёрен приводит к быстрому выходу газовых пузырьков с тритием.

Проведена обработка спектров выделения трития с помощью модели диффузии с учётом необратимого захвата диффундирующего трития ловушками, были определены основные параметры модели и аррениусовские зависимости эффективных коэффициентов диффузии трития в облучённом бериллии.

Список литературы

1. D. L. Baldwin, M. C. Billone. Diffusion/Desorption of tritium from irradiated beryllium / J. Nucl. Mater. – 1991. –Vol. 948.– P. 212–215.

2. S. Cho, M. A. Abdou. Analysis of tritium kinetics of SIBELIUS beryllium/ Fusion Engineering and Design. – 2000. – Vol. 51. – P. 85–91.

3. E. Abramov, M. P. Riehm, D. A. Thomson. Deuterium Permeation and Diffusion in High Purity Beryllium / J. Nucl. Mater. – 1990. – Vol. 175. – P. 90–95.

4. P. Jones, R. Gibson. Hydrogen in beryllium / J. Nucl. Mater. - 1967. - Vol. 21. - P. 353-354.

5. E. Rabaglino. Helium and Tritium in Neutron-irradiated Beryllium: дис. канд. инж. наук: 0947-8620: защищена 20.01.04 : утв. 20.07.04 / Rabaglino Elisa. – Karlsruhe, German, 2004. – 137 с.

6. I. L. Tazhibayeva, E. A. Kenzhin, V. Shestakov, E. V. Chikhray, A. Klepikov, O. Romanenko. Hydrogen release from reactor irradiated beryllium / J. Nucl. Mater. – 1996. – Vol. 233–237. – P. 837–840.

7. C. Ronchi. On diffusion and precipitation of gas-in-solid / J. Nucl. Mater. – 1987. – Vol. 148. – P. 316.

8. T. V. Kulsartov. Tritium migration in the materials proposed for fusion reactors: Li2TiO3 and beryllium / T. V. Kulsartov, Yu. N. Gordienko, I. L. Tazhibayeva, E. A. Kenzhin, A. O. Sadvakassova, Zh. A. Zaurbekova // J. Nucl. Mater. – 2013. –Vol. 442, Is. 1–3, Suppl. 1. – P. S740–S745.

9. И. И. Папиров. Рекристаллизация бериллия / И. И. Папиров, И. В. Стоев // Вестник Харьковского университета/ННЦ «Харьковский физикотехнический институт». – 2008. – Вып. № 2/38/. № 808. – С. 11–24.

10. T. A. Tomberlin. Beryllium – A Unique Material In Nuclear Applications// INEEL/CON-04-01869 PREPRINT 36th International SAMPE Technical Conference. – 2004. – P. 12.

11. В. В. Федоров. Нейтронная физика: Учебное пособие. – Санкт-Петербург: ПИЯФ РАН, 2004. – Р. 334.

12. LISE ++:[официальный веб-сайт]. – [2014]. – Режим доступа: http://lise.nscl.msu.edu/, свободный. – Еп.

13. А. И. Абрамов, Ю. А. Казанский, Е. С. Матусевич. Основы экспериментальных методов ядерной физики: Учебное пособие для ВУЗов. – М.: Энергоатомиздат, 1985.

14. D. V. Andreev et al. Studies of tritium desorption from beryllium and characterisation of erosion products under plasma-beryllium interaction / Fusion Engineering and Design. –1998. – Vol. 39–40. – P. 465–475.

15. Д. В. Андреев, В. Н. Беспалов, А. Ю. Бирюков, Е. А. Красиков. Влияние стационарного и циклического отжигов на структуру и распухание облученного нейтронами бериллия. – ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. – 1998. – Вып. 1-2. – С. 13–21.

16. D. V. Andreev, V. N. Bespalov, A. Yu. Biryukov, B. A. Gurovich, P. A. Platonov. Post-irradiation studies of beryllium reflector of fission reactor. Examination of gas release, swelling and structure of beryllium under annealing / J. Nucl. Mater. – 1996. – Vol. 233-237. – P. 880–885.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ГЕЛИЯ И ТРИТИЯ ИЗ СВИНЦОВО-ЛИТИЕВОЙ ЭВТЕКТИКИ В УСЛОВИЯХ РЕАКТОРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

¹Т. В. Кульсартов, ¹Е. В. Чихрай, ¹В. П. Шестаков, ¹А. О. Муканова, ¹И. Е. Кенжина, ²И. Л. Тажибаева, ²Ю. Н. Гордиенко, ²Ж. А. Заурбекова, ²В. С. Гныря, ²В. В. Бакланов

¹Научно-исследовательский Институт Экспериментальной и Теоретической физики, Алматы, Казахстан ²Институт Атомной Энергии Национальный Ядерный Центр Республики Казахстан, Курчатов, Казахстан

tima@physics.kz

Введение

Термоядерные реакторы (ТЯР) первого поколения будут работать на дейтерий-тритиевом топливе. Поскольку запасов трития в природе нет, то оптимальным решением задачи наработки трития является его производство непосредственно в термоядерной энергетической установке. Поэтому проектируемые ТЯР обычно содержат бланкет, окружающий вакуумную камеру реактора. Существует два вида материалов, планируемых для использования в качестве материала бланкета: твердые литийсодержащие материалы (а именно литиевые керамики) и жидкие литийсодержащие материалы (Li₂BeF₄ ($T_{пл} =$ = 732 K); LiBeF₃ ($T_{пл} = 653$ K); FLiNaBe ($T_{пл} = 593$ K); жидкая свинцоволитиевая эвтектика PbLi) [1–3].

Использование литийсодержащих материалов в бланкете связано с тем, что под действием нейтронного облучения в литии нарабатывается тритий в результате ядерной реакции

$$\mathrm{Li}^{6} + n = \mathrm{He}^{4} + T + 4,78 \,\mathrm{M}_{9}\mathrm{B}\left(\sigma_{0} = 936 \pm 6 \cdot 10^{-24} \,\mathrm{cm}^{2}\right). \tag{1}$$

Свинцово-литиевая эвтектика имеет ряд особенностей, которые делают ее привлекательной в качестве кандидатного материала для использования в бланкете ТЯР. Преимуществами свинцово-литиевой эвтектики являются:

1. Высокая стойкость к радиационному повреждению. Так как речь идет о жидкости, то здесь не существует проблем с ограничением времени работы материала внутри камеры.

2. Низкая химическая активность.

3. Более высокая теплопроводность (по сравнению с керамическими материалами).

4. Возможность извлечения наработанного трития за пределами бланкета. Так как свинцово-литиевая эвтектика циркулирует по системе, то нет

необходимости производить отделение трития непосредственно в установке бланкета. Такая особенность позволяет сделать систему для удаления трития более универсальной и отделить ее от радиационно-напряженных внутрика-мерных компонентов.

5. Возможность работы на низких уровнях давления в системе. Жидкометаллические системы потенциально могут применяться при высоких температурах для повышения коэффициента преобразования энергии, но на низких давлениях, ввиду высоких температур кипения металлов [4].

Исследования, связанные с определением параметров наработки и выделения трития и гелия из вышеуказанного материала непосредственно в условиях облучения, очень немногочисленны. Соответственно существует проблема, связанная с выяснением механизмов и моделей, позволяющих описать процессы генерации, наработки, диффузии и выделения трития и гелия из свинцово-литиевой эвтектики в условиях нейтронного облучения.

В представляемой работе приводится первый этап реакторных экспериментов по исследованию процессов генерации и выделения гелия и трития из свинцово-литиевой эвтектики.

Основная часть

Исследуемый материал

В качестве исследуемого материала был выбран образец свинцоволитиевой эвтектики $Pb_{83}Li_{17}$, масса которого составляла 50,77 г.

Экспериментальный стенд ЛИАНА

Эксперименты по исследованию процессов выделения изотопов водорода из свинцово-литиевой эвтектики проводились на экспериментальном стенде ЛИАНА, размещенном в реакторном зале исследовательского реактора ИВГ.1М. Экспериментальный стенд ЛИАНА предназначен для проведения исследований взаимодействия изотопов водорода с металлами и сплавами при различных температурах образца и входных давлениях газов, при воздействии реакторного излучения.

Принципиальная схема вакуумной системы экспериментального стенда ЛИАНА представлена на рис. 1.

Экспериментальный стенд функционально состоит из следующих систем:

вакуумная система;

 система нагрева на базе высокоточного регулятора температуры (ВРТ);

информационно-измерительная система (ИИС).

Вакуумная система позволяет провести подготовку стенда к работе и обеспечивает условия проведения экспериментов. Она состоит из форвакуумной и высоковакуумной частей, трубопроводов с запорной арматурой. Система оснащена вакуумным насосом (НВР-5ДМ) с азотной ловушкой и магниторазрядными насосами (НЭМ-300, НОРД-100 и НОРД-250). Насос НВР-5ДМ с азотной ловушкой служит для предварительной откачки всей системы и обеспечивает минимальный вакуум для начала работы магниторазрядных насосов. Насосы НЭМ-300, НОРД-100 и НОРД-250 создают необходимые условия для проведения экспериментов.

Система нагрева обеспечивает реализацию всех необходимых температурных режимов (в диапазоне температур 373–973 К)в проводимых экспериментах с точностью ± 2 К.



Рис. 1. Принципиальная схема реакторного экспериментального стенда ЛИАНА: 1 – ампульное устройство с образцом свинцово-литиевой эвтектики; 2 – термопары; 3 – датчик давления Convectorr; 4 – датчик давления ИКД; 5 – азотная ловушка; 6 – форвакуумный насос; 7 – высоковакуумный насос; 8 – палладий-серебряный фильтр; 9 – датчик давления ПМДГ; 10 – емкость с водородом; 11 – датчик давления IMG-100; S1, S2, S3 – масс-спектрометры

Экспериментальное устройство

Для проведения экспериментов по генерации и выделению трития и гелия из свинцово-литиевой эвтектики было разработано и изготовлено ампульное устройство с экспериментальной ячейкой, в которой размещался исследуемый образец. Схематический вид экспериментальной ячейки представлен на рис. 2.

Ампульное устройство снабжено омическим нагревателем, предназначенным для нагрева исследуемого образца и обеспечения поддержания выбранных температурных режимов в проводимых экспериментах. Для контроля и регистрации температуры образца установлены две термопары ХА (хромель-алюмель). Также для поддержания исследуемой температуры образца при проведении реакторных экспериментов на ампульном устройстве смонтирована система охлаждения в виде одетого на экспериментальную ячейку чехла, через который продувается газообразный азот. Корпус ампульного устройства изготовлен из стали 12Х18Н10Т.

Секция 1



Рис. 2. Ампульное устройство: 1 – корпус ампулы (12Х18Н10Т); 2 – кожух охлаждения (12Х18Н10Т); 3 – нагреватель; 4 – образец; 5 – термопары; 6 – теплоизоляция; 7 – труба подачи азота

Методика проведения исследований

Для определения параметров выделения изотопов водорода и гелия из свинцово-литиевой эвтектики был выбран метод масс-спектрометрической регистрации выделяющихся газов. Суть метода заключалась в следующем: после того, как в ампуле с исследуемым материалом достигались все необходимые условия (температура образца, уровень мощности реактора), проводилась масс-спектрометрическая регистрация потоков выделяющихся газов. Тракт от ампулы к масс-спектрометру, по которому газ поступал в измерительную систему, выделен на рис. 2 красным цветом.

В представленной работе анализируются зависимости выделения гелия и трития из свинцово-литиевой эвтектики, на начальном этапе реакторных исследований.

Условия проведения экспериментов были следующие:

- исследуемая температура образца 573, 673, 773 К;
- остаточное давление в измерительном тракте − 10⁻⁴ Па;
- тепловая мощность реактора ИВГ.1М 1, 2, 6 МВт.

Таблица 1

Нейтронный поток реактора ИВГ.1М при мощности 1 МВт(нейтронный поток пропорционален мощности реактора в диапазоне 1–6 МВт)

Энергетическая группа	0–0,67 эВ	0,67 эВ–0,1 МэВ	0,1–10 МэВ	Интегральный поток
Нейтронный поток, 1/(см ² ·с)	$0,15 \cdot 10^{14}$	$0,07 \cdot 10^{14}$	$0,04 \cdot 10^{14}$	$0,25 \cdot 10^{14}$

Результаты экспериментов, их обработка и анализ

Результаты экспериментов

На рис. 3 представлена полная диаграмма серии реакторных экспериментов по исследованию выделения трития и гелия из свинцово-литиевой эвтектики. На данном рисунке представлены графики изменения мощности реактора, температуры образца, временные зависимости изменения парциальных давлений исследуемых газов (с массовыми числами 2, 4, 6) за время проведения эксперимента с образцом свинцово-литиевой эвтектики.



Рис. 3. Диаграмма реакторного эксперимента по исследованию газовыделения из образца свинцово-литиевой эвтектики

Как видно из диаграммы, выделение трития и гелия из свинцово литиевой эвтектики носит следующий качественный характер:

1) Выделение гелия на начальном этапе облучения происходит линейно от времени, в дальнейшем при изменении условий облучения (мощности реактора и температуры эвтектики) носит сложный характер: наблюдаются пики выделения при увеличении температуры образца, которые со временем уменьшаются. В целом, поток гелия из образца увеличивается при увеличении температуры образца и при увеличении мощности реакторного облучения. 2) Выделение трития на начальном этапе облучения начинается существенно позже, чем выделения гелия и имеет параболическую зависимость от времени. В дальнейшем выделение трития также носит сложный характер: поток трития существенно снижается при повышении температуры образца, и увеличивается при увеличении мощности реакторного облучения.

3) Средняя скорость выделения трития и гелия зависит от мощности реактора. Причем для гелия (рис. 4) наблюдается зависимость близкая к прямой пропорциональности для всех уровней мощности, в то время как для трития (рис. 5) эта зависимость наблюдается для мощностей 2 и 6 МВт.



Рис. 4. Зависимость среднего потока гелия из образца в зависимости от мощности реактора



Рис. 5. Зависимость среднего потока трития из образца в зависимости от мощности реактора

Необходимо пояснить нашу интерпретацию полученных зависимостей изменения парциальных давлений газов с массовыми числами (4, 6), с точки зрения анализа методических особенностей проводимых измерений:

1) Прежде всего, мы полагаем, что парциальное давление газов 4 массы – это в основном, парциальное давление гелия. Это связано с тем, что в эксперименте, применялась откачка системы магниторазрядным насосом НОРД-100, а скорость откачки изотопов водорода и гелия для такого насоса сильно отличается (более чем на 2 порядка). Для водорода она составляет около 300 л/с; для гелия же около 3 л/с, что соответственно влияет на коэффициенты калибровки. Таким образом, можно полагать, что парциальное давление газов 4 массы – в основном, определяется давлением гелия (а не молекулой НТ при одинаковых количествах их в камере установки). Здесь также важно отметить, что при появлении гелия в камере установки наблюдается заметный рост парциальных давлений водорода, который вызван его потоком с титановых пластин насоса, которые разогреваются при разряде если в объеме насоса находится инертный газ.

Вывод о том, что тритий выделяется в основном в виде молекулы 2) Т₂ сделан нами на основе специального эксперимента который был проведен в исследованиях сделанных позже представленного эксперимента: в настоящей работе приведены данные одного (первого) реакторного пуска (всего же их было проведено 4). Сам эксперимент заключался в следующем: при нейтронном облучении при исследуемых температурах образца, что и в представленном пуске, придостижении стационарного выделения трития в камеру с образцом было организовано натекание дейтерия на уровне давления выше парциального давления водорода более чем в 20 раз. Проводилась регистрация зависимости изменения давлений газов с массовыми числами 5 (DT) и 6 (T₂) которая показала, что не наблюдалось существенного увеличения давления газа с массовым числом 5, а также существенного снижения давления газа с массовым числом 6. На основе этих данных был сделан вывод, что увеличение уровня давления изотопов водорода (дейтерия) в вакуумной камере (более чем в 20 раз) не приводит к существенному изменению давления трития, и соответственно можно полагать, что тритий в основном выделяется в виде молекулы Т₂.

Анализ результатов экспериментов и разработка феноменологической модели, описывающей процессы миграции гелия и трития в литийсвинцовой эвтектике при температуре 573 К в начальный момент реакторного облучения

Первоначально в настоящей работе проводился анализ первого этапа реакторных экспериментов, а именно первые несколько минут реакторного облучения на мощности реактора 1 МВт, при температуре свинцово-литиевой эвтектики равной 573 К. Как видно из графиков, после начала реакторного облучения происходит выделение трития и гелия (увеличиваются пики, соответствующие массовым числам 4 и 6).

На рис. 6 приведен увеличенный участок диаграммы проведенных экспериментов, соответствующий начальному периоду выделения трития и гелия из образца свинцово-литиевой эвтектики. Из графика видно, что на момент начала облучения трития и гелия в эвтектике в камере с образцом не было. При выходе реактора на мощность видно, что гелий начинает выделяться сразу и его выделение подобно выходу реактора на мощность (пропорционально облучению), в то время как тритий выделяется с явным отставанием. Для детального описания данного эффекта рассмотрим процессы, происходящие в свинцово-литиевой эвтектике под действием реакторного облучения.



Рис. 6. Нормированные зависимости газовыделения трития и гелия из образца литийсвинцовой эвтектики в начальный период выхода реактора на мощность 1 МВт

Рассмотрим качественно процессы, происходящие в свинцово-литиевой эвтектике под воздействием реакторного облучения.

1. Тепловой нейтрон взаимодействует с литием-6 и образует атомы гелия и трития согласно реакции (1).

Причем скорость реакции взаимодействия нейтронов с атомом лития-6 в образце можно оценить по формуле (данная формула получена из классической формулы для скорости реакции лития-6 с нейтроном с приведением ее в размерность моль/с учитывая объем образца):

$$R = \Phi_0 \Sigma \frac{V}{N_A},\tag{2}$$

где Φ_0 – нейтронный поток в реакторе на мощности 1 МВт, н/(м²·с); Σ – макроскопическое сечение реакции, 1/м; V – объем эвтектики, м³; N_A – число Авогадро, 1/моль.

Полученная скорость реакции, определяет также скорость наработки атомов трития, гелия в образце литиевой эвтектики.

2. Образовавшийся гелий диффундирует в материале, доходит до свободной поверхности эвтектики и безактивационным способом покидает ее.

3. Тритий ведет себя в эвтектике иначе: атом трития диффундирует до свободной поверхности эвтектики подобно гелию, однако выделение его с поверхности происходит только в случае ассоциации с другим атомом трития после образования молекулы T₂. Выражение для баланса атомов гелия в образце за время эксперимента можно записать следующим образом:

$$\frac{dN_{\rm He}}{dt} = R_{\rm He} - \varphi_{\rm He}.$$
(3)

Для трития:

$$\frac{dN_T}{dt} = R_T - \varphi_T. \tag{4}$$

где $\frac{dN_{\text{He}}}{dt}$, $\frac{dN_T}{dt}$ – скорость изменения атомов гелия и трития в объеме образца, моль/с; R_{He} , R_T – скорости наработки атомов гелия и трития в объеме образца, моль/с; φ_T , φ_{He} – измеренные в эксперименте потоки газов из образца, зависящие от концентрации данных газов в образце эвтектики, моль/с.

5. Поток атомов гелия из образца ϕ_{He} равен скорости изменения количества атомов гелия на поверхности образца, которая в свою очередь прямо пропорциональна концентрации атомов гелия в объеме образца и зависит от константы $k_{V_{\text{He}}}$, отвечающей за скорость выхода атомов гелия из объема эвтектики на поверхность:

$$\varphi_{\rm He} = k_{V_{\rm He}} N_{\rm He}^V \,. \tag{5}$$

Предположение о пропорциональности потока гелия из образца концентрации атомов гелия в объеме образца было сделано на основе анализа начального участка выделения гелия: как видно из рис. 6 на начальном этапе (пока $\varphi_{\text{He}}(t) \ll R_{\text{He}}$) поток гелия из образца меняется линейно, т. е.:

$$\varphi_{\text{He}}(t) = k_{V_{\text{He}}} N_{\text{He}}^{V} = k_{V_{\text{He}}} R_{\text{He}} t.$$
(6)

6. Для трития, по закону Полани-Вигнера [5] для десорбции второго порядка, поток газа пропорционален концентрации атомов трития на поверхности в квадрате, и пропорционален константе k_{S_T} (моль⁻¹), которая отвечает за скорость его выделения с поверхности эвтектики:

$$\varphi_T = k_{S_T} N_T^S N_T^S. \tag{7}$$

В свою очередь концентрация атомов трития на поверхности эвтектики зависит от концентрации атомов в объеме материала следующим образом:

$$N_T^S(t) = N_T^V(t) k_{V_T} \left(1 - \frac{N_T^S(t)}{N_T^S \max} \right).$$
(8)

где k_{V_T} – константа, которая определяет скорость миграции атома трития в объеме образца ($N_T^V(t)k_{V_T}$ – это выражение для скорости выхода атомов три-

тия на поверхность эвтектики, имеет тот же вид зависимости, что и для гелия);

параметр $\left(1 - \frac{N_T^S(t)}{N_T^S}\right)$ учитывает степень заполнения поверхности эвтектики

 $V_{T \max}$ атомами трития, где $N_{T_{\max}}^S$ – максимально возможное количество атомов трития на поверхности эвтектики.

После математических преобразований выражение (8) примет вид:

$$N_T^S(t) = N_T^V(t) \frac{k_{V_T}}{1 + N_T^V(t) \frac{k_{V_T}}{N_{T_{\text{max}}}^S}}.$$
(9)

7. На начальном этапе (пока $\phi_{\text{He}}(t) \ll R_{\text{He}}$) концентрация атомов трития в объеме зависит от скорости наработки трития следующим образом:

$$N_T^V(t) = R_T t . (10)$$

И формула (9) примет вид:

$$N_T^S(t) = R_T t \frac{k_{V_T}}{1 + R_T t \frac{k_{V_T}}{N_{T_{\text{max}}}^S}}.$$
 (11)

Тогда выражение для потока трития из образца будет следующим:

$$\varphi_T^S(t) = k_{S_T} \left(\frac{k_{V_T}}{1 + \left(\frac{k_{V_T}}{N_{T_{\text{max}}}^S} \right)} \right)^2.$$
(12)

Для проведения общего моделирования рассмотрено, как рекуррентно с течением времени происходит изменение объемной концентрации атомов гелия и трития в эвтектике.

Рекуррентный расчет концентрации атомов гелия в объеме литийсвинцовой эвтектики Pb₈₃Li₁₇

В начальный момент времени t = 0, концентрация атомов гелия в объеме эвтектики $N_{\text{He}_{0}}^{V} = 0$.

Соответственно поток атомов гелия из образца в начальный момент времени:

$$\varphi_{\mathrm{He}_0} = 0. \tag{13}$$

Через определенный промежуток времени Δt представим его как $t_1 = 0 + \Delta t$, выражение для объемной концентрации атомов гелия в материале:

$$N_{\rm He_1}^V = N_{\rm He_0}^V + R_{\rm He} \Delta t - \phi_{\rm He_0} \Delta t.$$
 (14)

Поток гелия из эвтектики равен:

$$\phi_{\text{He}_{1}} = k_{V_{\text{He}}} N_{\text{He}_{1}}^{V} = k_{V_{\text{He}}} R_{\text{He}} \Delta t.$$
(15)

Окончательная формула для рекуррентного расчета объемной концентрации атомов гелия в эвтектике через *i* промежуток времени $t_i = t_{i-1} + \Delta t$ будет следующей:

$$N_{\mathrm{He}_{i+1}}^{V} = N_{\mathrm{He}_{i}}^{V} + R_{\mathrm{He}}\Delta t - \varphi_{\mathrm{He}_{i}}\Delta t.$$
(16)

Рекуррентное выражение для потока:

$$\varphi_{\text{He}_{i+1}} = k_{V_{\text{He}}} N_{\text{He}_{i+1}}^V.$$
(17)

Определение параметров модели выделения гелия из свинцово-литиевой эвтектики

Для определения значения константы $k_{V_{\text{He}}}$ был проанализирован график выделения гелия в самом начале эксперимента (рис. 7). Красным цветом обозначена линеаризованная кривая данного участка графика. Из графика видно, что выделение газа происходит линейно по закону:

$$y = bt, \tag{18}$$

где значение коэффициента $b = 9 \cdot 10^{-15} (\text{моль/c}^2)$ определено из графика.



Рис. 7. Начальный участок диаграммы выделения гелия из образца свинцово-литиевой эвтектики

Приравнивая уравнения (16) и (18) и находим выражение для константы $k_{V_{\text{He}}}$:

$$k_{V_{\rm He}} = \frac{b}{R_{\rm He}} \,. \tag{19}$$

Значение константы $k_{V_{\text{He}}}$ было использовано для моделирования кривых выделения гелия из эвтектики.

Рекуррентный расчет концентрации атомов трития в объеме свинцоволитиевой эвтектики

В начальный момент времени t = 0, концентрация атомов трития на поверхности эвтектики $N_{T_0}^S = 0$.

Поток трития из образца в начальный момент времени $\varphi^S_{T_0} = 0.$

Концентрация атомов трития в объеме образца в начальный момент времени $N_{T_0}^V = 0$.

Через определенный промежуток времени Δt , представим его как $t_1 = \Delta t + 0$, концентрация атомов трития на поверхности равна (согласно формуле):

$$N_{T_{1}}^{S} = N_{T_{0}}^{V} \frac{k_{V_{T}}}{1 + \left(N_{T_{0}}^{V} \frac{k_{V_{T}}}{N_{T_{\max}}^{S}}\right)}.$$
(20)

Поток трития в момент $t = \Delta t + 0$ равен:

$$\varphi_{T_1}^S = k_{S_T} N_{T_1}^S N_{T_1}^S.$$
(21)

Концентрация атомов трития в объеме примет вид:

$$N_{T_1}^V = N_{T_0}^V + R_T - \varphi_{T_1}^S \Delta t.$$
(22)

Окончательная формула для рекуррентного расчета объемной концентрации атомов трития в эвтектике через і промежуток времени $t_i = t_{i-1} + \Delta t$ будет следующей:

$$N_{T_{i+1}}^{V} = N_{T_{i}}^{V} + R_{T}\Delta t - k_{S_{T}}\Delta t \left(N_{T_{i}}^{V} \frac{k_{V_{T}}}{1 + \frac{N_{T}^{V} \cdot k_{V_{T}}}{N_{T}^{S} \max}}\right)^{2}.$$
 (23)

Определение параметров модели выделения трития из свинцоволитиевой эвтектики

При малых значениях времени *t* выражение (12) примет вид:

$$\varphi_T^S(t) = k_{S_T} \left(k_{V_T} R_T \right)^2 t^2.$$
(24)

Для определения значений констант k_{V_T} и k_{S_T} был проанализирован график выделения трития в самом начале эксперимента (рис. 8). Красным цветом обозначена линеаризованная кривая данного участка графика. Из графика видно, что выделение газа происходит по квадратичному закону:

$$y = bt^2, \tag{25}$$

где значение коэффициента $b = 18,8 \cdot 10^{-18}$ моль/с²также определено из графика.



Рис. 8. Начальный участок диаграммы выделения трития из образца свинцово-литиевой эвтектики

Приравнивая уравнения (24) и (25) находим выражения для константы k_{V_T} :

$$k_{V_T} = \sqrt{b \left(k_{S_T} R_T^2 \right)^{-1}} \,. \tag{26}$$

Значение k_s варьировалось таким образом, чтобы линеаризованная экспериментальная зависимость и зависимость, полученная моделированием выражения ($N_{T_{i+1}}^V$) максимально совпали.

В табл. 2, 3 приведены рассчитанные значения скоростей наработки атомов гелия и трития в свинцово-литиевой эвтектике и рассчитанные значения коэффициентов k_v , k_s для гелия и трития.

Таблица 2

Рассчитанные значения скоростей наработки атомов гелия и трития в эвтектике на мощности реактора 1МВт

<i>R</i> _{He} , моль/с	<i>R_{T2}</i> , моль/с
$5,799 \cdot 10^{-11}$	$2,89 \cdot 10^{-11}$

Таблица З

Рассчитанные значения коэффициентов k_V, k_S для гелия и трития

Коэффициент	Тритий	Гелий
k_V , 1/c	$2,114 \cdot 10^{-4}$	$1,541 \cdot 10^{-4}$
<i>k_s</i> , 1/моль	$5,5 \cdot 10^{11}$	-

Анализ результатов экспериментов по исследованию выделения трития и гелия в зависимости от мощности облучения и от температуры образца

Как видно из диаграммы реакторных экспериментов, выделение трития и гелия имеет сложный характер. Вначале рассмотрим более подробно выделение гелия: на начальном этапе при температуре 573 К и мощности 1 МВт наблюдается линейный рост поток гелия (причем время измерения выделения гелия на данной температуре не позволило зафиксировать стационарное значение); далее после повышения температуры до 673 К наблюдался пик который медленно уменьшался до некоторого квазистационарного значения. Та же картина наблюдалась и при повышении температуры образца до 773 К: вначале было пиковое выделение гелия, которое потом снижалось, причем на температуре 773 К при снижении общего уровня выделения гелия относительно первого пика, наблюдались частые пики выделения газа. Подобная картина повторилась при мощностях реактора 2 и 6 МВт, с тем отличием, что общий уровень выделения гелия при больших мощностях был выше.

Наблюдаемые особенности выделения гелия хорошо понятны: увеличение квазистационарного значения потока выделения гелия от мощности реактора связано с увеличением скорости его наработки в свинцово-литиевой эвтектике; а увеличение квазистационарного значения потока гелия при увеличении температуры образца при одной мощности реактора связано с более быстрым наступлением равновесного состояния процесса выделении гелия при более высокой температуре свинцово-литиевой эвтектики, за счет более высокой диффузионной подвижности газа.

Выделение трития, как уже было сказано выше, имеет ряд других особенностей: на начальном этапе при температуре 573 К и мощности 1 МВт наблюдается параболический рост трития; далее после повышения температуры до 673 К наблюдался небольшой пик после чего значения потока трития заметно снизились в сравнении с квазистационарным значением потока трития при температуре 573 К. При повышении температуры образца до 773 К квазистационарное значение потока трития из образца также снизилось (см. диаграмму на рис. 3).

Предполагая, что выделяющийся тритий пропорционален концентрации свободных атомов трития в эвтектики (формула (8)), можно сделать вывод, что при температурах 673 и 773 К начинается эффективный захват трития в образце, причем ловушками могут выступать атомы лития: при повышенных температурах тритий связывается в тритид лития. (За все время эксперимента было наработано не более $7 \cdot 10^{-7}$ молей трития, что значительно ниже количества атомов лития в исследуемом образце эвтектики, что не предполагает наступления равновесного состояния в выделении трития, а только квазиравно-

весные состояния). Полагая, что количество захваченных атомов трития можно оценить по формуле:

$$N_{cap_T} = K_{cap} N_{tot} \,, \tag{27}$$

где N_{cap_T} – равновесное количество захваченных атомов трития; K_{cap} – константа захвата атомов трития; N_{tot} – общее количество атомов трития (причем $N_{tot} = N_{cap_T} = N_T$) то можно определить температурную зависимость константы захвата трития в ловушки:

$$K_{cap}(T, W) = 1 - \frac{\sqrt{\varphi_T(T, W)}}{R_T(W)\sqrt{K_S}},$$
 (28)

где K_S – константа захвата атомов трития (при температуре образца T и мощности реактора W); $\phi_T(T, W)$ – квазистационарное значение потока трития из образца (при температуре образца T и мощности реактора W); $R_T(W)$ – скорость наработки трития в образце свинцово-литиевой эвтектики при мощности реактора W.

Рассчитанная константа захвата для различных температур и условий эксперимента приведена в табл. 4 и на рис. 9. По полученным результатам была определена Аррениусовская зависимость для константы захвата трития:



$$K_{cap}(T) = (1, 5 \pm 0, 8) \exp\left(\frac{6 \pm 1, 2}{RT}\right).$$
 (29)

Рис. 9. Температурная зависимость константы захвата трития в образце свинцово-литиевой эвтектики

Таблица 4

	1 MBт	2 МВт	6 МВт
573 K	0,62	0,55	0,72
673 K	0,68	0,65	0,77
773 К	0,80	0,80	0,86

Рассчитанные параметры К_{сар} для различных условий эксперимента

Заключение

В результате проведенных исследований были получены временные зависимости выделения гелия и трития из свинцово-литиевой эвтектики в условиях реакторного облучения при различных мощностях реактора и температурах образца.

Для условий облучения были рассчитаны скорости наработки трития и гелия, проведен анализ временных зависимостей выделения этих газов из эвтектики.

По экспериментальным данным был сделан вывод о том, что тритий выделяется в основном в виде молекулы T_2 (~90 %) и некоторое его количество выделяется в виде молекулы HT и тритиевой воды.

Были предложены феноменологические модели для процессов наработки и выделения трития и гелия в свинцово-литиевой эвтектике, с помощью которых удалось хорошо описать экспериментальные данные.

Для модели выделения гелия, на основе экспериментальных данных, процесс был описан в предположении, что поток гелия с поверхности эвтектики линейно зависит от его объемной концентрации.

Для модели выделения трития процесс был разбит на 2 этапа: первый из которых – выход атомов трития на поверхность, был описан в том же предположении, что и для гелия; а второй этап включал в себя описание процесса десорбции второго порядка с поверхности эвтектики.

Были определены все основные параметры моделей, такие как эффективные коэффициенты выделения атомов гелия и трития на поверхность и эффективная константа скорости десорбции атомов трития с поверхности эвтектики.

Список литературы

1. Nishikawa, M., Baba A., Odoi S., Kawamura H. Tritium inventory estimation in solid blanket system // Fus. Eng. Des. – 1998. – Vol. 39–40. – P. 615–625.

2. Nishikawa M., Nakashima N., Hashimoto K., Beloglazov S. Isotope exchange capacity on Li4SiO4 and comparison of tritium inventory in various solid breeder blankets // J. Nucl.Sci.Tech. – 2001. – Vol. 38, № 11. – P. 944–951.

3. Kudo H., Okuno K. Tritium behavior in blanket system // J. Nucl. Mater.-

1988. – Vol. 155–157. – P. 524–529.

4. Malang S., Mattas R. Comparison of Lithium and the Eutectic Lead Lithium Alloy, Two Candidate Liquid Metal Breeder Materials For Self-Cooled Blankets // Third International Symposium on Fusion Nuclear Technology, University of California at Los Angeles, June 27 – July 1, 1994.

5. Elliott J. A. W. and Ward C. A. Temperature programmed desorption / J. A. W. Elliott, C. A. Ward // J. Chem. Phys. – 1997. – Vol. 106. – P. 13–18.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ ДЕСОРБЦИИ ДЕЙТЕРИЯ ИЗ Ni–In КОМПОЗИТОВ

А. В. Звягинцева¹, А. Н. Морозов², И. М. Кирьян³

¹Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, Россия ²Национальный научный центр «Харьковский физико-техн. институт», Украина ³Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина <u>zvygincevaav@mail.ru, morozov@kipt.kharkov.ua</u>

Изучены спектры термодесорбции дейтерия из композитов системы Ni–In, предварительно имплантированных различными дозами ионов дейтерия при T~100 К. Показано, что структура спектра ТДС дейтерия является функцией имплантационной дозы. Увеличение концентрации индия в композитах Ni-In приводит к существенному изменению вида спектра термодесорбции дейтерия, проявляющееся в появлении дополнительных температурных областей десорбции (пиков), что свидетельствует об образовании дополнительных структурных образований. На основании этих спектров построены зависимости изменения интегрального количества десорбирующегося дейтерия в зависимости от дозы имплантированного дейтерия.

Рост концентрации дейтерия приводит к образованию в композитах Ni–In как твердого раствора дейтерия в композите, температура распада которого в вакууме 470–560 К, так и гидрида, температура распада которого 350–370 К в зависимости от соотношения компонент в композите. Увеличение концентрации индия приводит к росту количества удерживаемого дейтерия в композите. При насыщении композита состава 45.6 мас. % In дейтерием с помощью ионной имплантации предельно достижимая концентрация дейтерия 2 ат.D/ат.Мет.

Никель-индиевые композиты в процессе изготовления электролитическим осаждением насыщаются водородом. Концентрация водорода в композитах с содержанием индия 45.6 мас.% In составляет 50 ат. %Н, а для композитов с содержанием индия 38 мас. % In – 25 ат.%Н.

1. Введение

Сплавы металлов с индием представляют большой интерес для различных областей современной промышленности. Легирование никеля индием увеличивает его пластичность, износостойкость, прочность на разрыв, облегчает обрабатываемость, повышает антикоррозионную стойкость, придает способность к пайке и к свариваемости с токопроводящими элементами [1]. Задача улучшения свойств никелевых покрытий за счет легирования их индием и создание на этой основе функционального покрытия Ni–In с заданными свойствами, несомненно, является актуальной. Изучение закономерностей взаимодействия водорода с металлами и сплавами в широком диапазоне температур и давлений является важной проблемой в физическом материаловедении, как с научной, так и с прикладной точки зрения. Согласно литературным данным для ряда металлов наблюдается такое явление, как «водородный пробел», т. е. отсутствует способность к поглощению водорода и образованию металл-гидридной фазы, к которым относится исследуемая система Ni–In [2–4].

Материалы данной работы направлены на рассмотрение возможности применения электрохимических систем для аккумулирования водорода. Электролитические металлы и сплавы, в отличие от металлургических систем, имеют другой механизм взаимодействия с водородом [5, 6].

Во-первых, водород на электроде (катоде) выделяется совместно с образующимися атомами металла согласно уравнениям:

$$\mathrm{Me}^{\mathrm{n}+} + \mathrm{ne} \to \mathrm{Me}^{\mathrm{0}} \tag{1}$$

$$\mathrm{H}^{+} + \mathrm{e} \to \mathrm{H}^{0} \tag{2}$$

$$\mathrm{H}^{0} + \mathrm{H}^{0} \rightarrow \mathrm{H}_{2}. \tag{3}$$

Во-вторых, наличие атомного водорода (реакция 2) повышает вероятность взаимодействия металла с водородом. Если металл катода имеет большое сродство к водороду, то становится вероятным процесс:

$$Me_n^0 + H_m^0 \to Me_n + H_m, \qquad (4)$$

где *n* и *m* стехиометрические коэффициенты.

В-третьих, образование дефектов структуры, обладающих более высоким энергетическим состоянием, в сравнении с атомами. По такими дефектами наиболее вероятно взаимодействие атома водорода. Поэтому процесс наводороживания электрохимических систем отличается от взаимодействия водорода с металлами металлургического производства.

Одним из наиболее информативных методов исследования поведения водорода в материалах является метод термодесорбционной спектроскопии. Наряду с определением температурных диапазонов захвата и выделения внедренного водорода, определения термоактивационных параметров, метод показал хорошую корреляцию спектров термоактивированного выделения водорода с фазовыми диаграммами состояния систем металл-водород, что и было успешно использовано в анализе кинетики образования и распада гидридных фаз систем Pd–D [7], Ti–D [8], Zr–D [9].

В данной работе методом электролитического осаждения изготовлены композиционные материалы системы Ni–In и изучены температурные диапазоны десорбции ионно-имплантированного дейтерия в зависимости от соотношения компонент и дозы имплантированного дейтерия.
2. Материалы и методы исследования

2.1. Изготовление композитов системы Ni–In с различным соотношением компонент

Никель – индиевые композиты получали электролитическим осаждением на подложки из меди (толщиной 0,05 мм), с составом электролита: NiSO₄×7H₂O = 140 г/л; Na₂SO₄×10H₂O = 20 г/л; и In₂(SO₄)₃ концентрация которого изменялась от 1 до 12 г/л [10]. Вариация количеством In₂(SO₄)₃ обеспечивала получение композитов Ni–In с различным соотношением компонент. Электролиз проводился с использованием платинового анода и медного катода. При увеличении концентрации In₂(SO₄)₃ в электролите от 1 до 12 г/л содержание In в системе возрастает до 61,3 мас.%, а Ni, соответственно, уменьшается до 38,7 мас.%. Содержание компонентов в системе Ni–In определялось рентгено-флюоресцентным методом.

Изготовлены образцы четырех концентраий: № 1 – 24 мас.% In (при концентрации In₂(SO₄) 1 г/л); № 2 – 38 мас.% In (2 г/л In₂(SO₄)); № 3 – 45,6 мас.% In (4 г/л In₂(SO₄)); № 4 – 61,3 мас.% In (12 г/л In₂(SO₄)). На фазовой диаграмме, приведенной на рис. 1 стрелками отмечены образцы, которые были приготовлены и исследованы.



Рис. 1. Диаграмма фазового состояния системы Ni–In [11]. Стрелками отмечены образцы, которые были приготовлены и исследованы: № 1 – 24 мас.% In; № 2 – 38мас. %In; № 3 – 45,6 мас. %In; № 4 – 61,3 мас. %In

2.2. Термодесорбционная спектроскопия

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДС) исследовалась кинетика развития спектра десорбции дейтерия из образцов системы Ni-In в зависимости от соотношения компонент и дозы имплантированного дейтерия. С целью уменьшения влияния фонового водорода, имеющегося в образцах и в камере мишеней, в экспериментах использовался изотоп водорода – дейтерий. Внедрение дейтерия и измерения спектров термодесорбции были выполнены на экспериментальной установке «СКИФ», детально описанной в работе [12]. Образцы размером 10×5 мм² крепились на фольгинагреватели из тантала размером 5×45×0,1 мм³. Измерение температуры осуществлялось вольфрам-рениевой термопарой BP5/20, прикрепленной к нагревателю. Образцы подвергались имплантации ионами дейтерия сэнергией 12 кэВ (D $_2^+$ энергии 24 кэВ) дозами в пределах $3 \times 10^{17} - 3 \times 10^{18}$ D/см². После достижения необходимой дозы внедрения газовых ионов в металлическую мишень пучок выключается, после чего образец нагревался по примерно линейному закону с помощью омического нагрева в диапазоне температур 80 ... 800 К со скоростью ~3,5 К/с.

Парциальное давление газов в аналитической камере измерялось монопольным масс-спектрометром АПДМ-1 в динамическом режиме. Регистрация спектров термодесорбции осуществляется в абсолютных единицах в двух координатных системах: *p-t* и *p-T* (где *t* и *T* – время и температура нагрева, соответственно) Одновременно осуществлялась регистрация сигналов от массспектрометра, вакуумметра, термопары с помощью аналого-цифрового преобразователя WAD-AIK-BUS (4-х канальный модуль аналогового ввода с поканальной гальванической развязкой на шину USB. Погрешность измерений температуры составляла ±5 К. Спектры скоростей газовыделения, как правило, хорошо проявлялись во всем температурном диапазоне. Последнее обстоятельство очень важно для корректной обработки профилей спектральных линий с целью получения термодинамических характеристик различных стадий газовыделения, а также при детальном изучении каждой стадии с целью выяснения его физической природы. Суммарное количество газа, выделившегося при нагревании из образца, облученного до заданной дозы, определялась по площади фигуры, лежащей под кривой зависимости скорости десорбции газа со временем.

2.3. Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурные исследования образцов проводили на дифрактометре HZG-4 в CuKα-излучении (β-фильтр). Исследовались образцы исходные и предварительно прошедшие отжиг при температуре 700 К в течении 30 мин.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Температурные интервалы десорбции дейтерия из Ni-In композитов

На начальном этапе исследования проведено тестирование структурного состояния композитов системы Ni-In водородом по методике, описанной в работе [13]. Для этого проведена имплантация ионов дейтерия заданной до-зы $(3 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2)$ и регистрация спектра термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия для композитов разного состава (см. рис. 2). Видно, что в спектрах термодесорбции дейтерия присутствует несколько областей десорбции: протяженные низкоинтенсивные области и пики с дискретной энергией активации. Каждая из наблюдаемых областей десорбции отражает наличие того или иного структурного состояния в композите. Протяженные низкоинтенсивные области термодесорбции дейтерия свидетельствует о наличии в образцах аморфной составляющей, что вполне логично для композитов, изготовленных при низкой температуре и не подвергавшихся термообработке. Наличие одинокого пика в спектре термодесорбции при низких концентрациях внедренного дейтерия обусловлено образованием фазового состояния твердого раствора дейтерия в композитах, температура распада которого, судя по температуре максимальной скорости десорбции дейтерия (центр тяжести пика), различная, находится в интервале значений 450–530 К и зависит от состава композита.

Отметим некоторые особенности, которые следуют из анализа представленных спектров термодесорбции дейтерия. Наиболее простой спектр термодесорбции дейтерия наблюдается для композита Ni–In состава 45,6 мас.% In (\mathbb{N} 3, на рис. \mathbb{N} 2 с) – в нем присутствует две температурные области десорбции: (1) пик с дискретной энергией активацией и температурой максимума 560 К и (2) протяженная низкоинтенсивная область десорбции в интервале температур 450–700 К. Это свидетельствует о наличии в композите двух составляющих: (1) кристаллической – с температурой распада 540 К и (2) аморфной – с переменной энергией активации (протяженная низкоинтенсивная область десорбции в интервале температур 450–700 К). Наиболее сложный спектр термодесорбции дейтерия наблюдается для композита Ni–In состава 61,3 мас.% In (\mathbb{N} 4, на рис. \mathbb{N} 3 d) в нем присутствует как минимум пять температурных областей десорбции: дискретных с температурами максимумов 330 К, 420 К, 470 К и 570 К и протяженной низкоинтенсивной области десорбции дейтерия в интервале температур 300–700 К.

Далее были получены спектры термодесорбции дейтерия из композитов Ni–In имплантированных различными дозами ионов.

На рис. 3 приведены характерные спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в образцы композита № 3 состава 45,6 мас.% In. Видно, что структура спектра ТДС дейтерия является функцией имплантационной дозы. При низких дозах имплантированного дейтерия в спектре присутствует один пик с температурой максимума ~550 К. Такой вид спектра сохраняется вплоть до дозы 3×10¹⁷ ат.D/см². Повышение дозы приводит к появлению нового низкотемпературного пика с температурой максимума ~430 К. При даль-

нейшем увеличении дозы температура максимума этого пика газовыделения постепенно смещается в область более низких температур. При этом высокотемпературный участок низкотемпературного пика простирается в область высоких температур вплоть до температур 600–700 К.







Рис. 3. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в образцы композита № 3 состава 45,6 мас.% In: 1) – 3×10^{17} D/cm²; 2) – 7,5×10¹⁷ D/cm²; 3) – 1.3×10^{18} D/cm²; 4) – 2×10^{18} D/cm²; 5) – 3×10^{18} D/cm²

Наличие единственного пика при низких имплантационных дозах обусловлено образованием фазового состояния твердого раствора дейтерия в композите № 3 состава 45,6 мас.% In, температура распада которого ~550 К. Этот вывод сделан на основе данных, полученных при изучении кинетики образования и распада гидридных фаз систем Pd–D, Ti–D, Zr–D [7–9]. Низкотемпературная область десорбции, по-видимому, свидетельствует об образовании гидрида, распад которого начинается при комнатной температуре (начало десорбции дейтерия). Отметим, что, что образование низкотемпературной области десорбции дейтерия сопровождается появлением протяженной по температурной шкале области десорбции дейтерия в диапазоне температур 300–600 К, которая расположена между пиками.

Характерные спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в образцы композитов № 1; 2 и 4, приведены на рис. 4.



Рис. 4. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в образцы композита Ni-In: a) – композит № 1 состава – 24 мас.%In, до- $3 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$, 2) зы: 1) _ 1,5×10¹⁸ D/см²; b) – композит № 2 состава 38 мас.%In: 1) $3 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$, 2) $-6.5 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$; – композит <u>N</u>⁰ 4 c) состава 61.3 mac.%In: 1) $- 3 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$. 2) $- 5 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$, 3) $- 1.2 \times 10^{18}$ D/cm^2 , 4) - 1,8×10¹⁸ D/cm^2 , 5) - $2.4 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$, 6) $- 3.3 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$

Из рассмотрения спектров (см. рис. 3 и 4) видно, что с увеличением дозы имплантированного дейтерия происходит трансформация структурного состояния композитов, которое проявляется при дозах выше 2×10^{18} D/cm² и проявляется на спектре термодесорбции дейтерия в образовании трех областей десорбции дейтерия: низкотемпературный пик (гидрид), высокотемпературный пик (твердый раствор дейтерия в композите) и протяженная по температурной шкале область десорбции дейтерия, которая расположена между пиками (аморфная составляющая).

3.2. Рентгеноструктурный анализ

На рис. 5 приведены дифрактограммы исходных образцов Ni–In композитов с различным соотношением компонент. На всех исходных дифрактограммах композитов видна интенсивная линия меди (220) и очень слабые достаточно узкие линии меди (111), (200) и (311), что свидетельствует о наличии очень сильной текстуры подложки. Для композита № 1 состава 24 мас.% In на дифрактограмме практически видны только линии медной подложки (рис. 5а). Рост концентрации индия в композитах (образцы № 2 и 3, состава 38 мас.% In и 45,6 мас.% In, соответственно) сопровождается появлением и ростом интенсивности дополнительных линий на дифрактограммах (рис. 5б и 5с), которые можно объяснить образованием интерметаллида In_3Ni_2 (PDF № 07-0298), что не противоречит фазовой диаграмме системы Ni–In (рис. 1).

Дальнейшее увеличение концентрации индия (образец № 4 состава 61,3 мас.% In) приводит к появлению дополнительных линий на дифрактограмме (рис. 5д), что свидетельствует о возникновении интерметаллида InNi₃ (PDF № 07-0250), в количестве сопоставимом с интерметаллидом In₃Ni₂. Согласно дифрактограммам, свободный In в образцах отсутствует. Также следует отметить увеличение толщины покрытий с ростом концентрации In в электролите, что следует из уменьшения относительной интенсивности линии меди (220) для образцов № 2–4. На образцах № 2–4 вероятно присутствие Ni в свободном состоянии, что видно из появления линии (220) в характерном для него положении справа от линии (220) меди.

Дифрактограммы образцов Ni–In композитов, прошедших предварительный отжиг при температуре 700 К в течение 30 мин, приведены на рис. 6. Для композитов № 1 состава 24 мас.% In и № 2 состава 38 мас.% In практически видны только линии медной подложки и сопоставимые по интенсивности, но находящиеся несколько правее, линии никеля: очень интенсивная линия (200) и слабые линии (111), (220) и (311) (рис. 6а и 6б), что свидетельствует, в первую очередь, об изменении оси текстуры подложки. Одновременное присутствие в отожженных образцах линий меди и никеля следует из дублетного характера линии (200), причем с инверсной интенсивностью в отношении дублета К a_1 / К a_2 и большей ее полушириной в сравнении с полушириной линии (220) для исходного состояния, где линии меди и никеля разделяются. Практически все дополнительные дифракционные пики исчезли для композита № 3 состава 45,6 мас.% In, а для композита № 4 состава 61,3 мас.% In отжиг существенно уменьшил их количество. Такое влияние отжига можно объяснить как распадом ранее образовавшихся синтерметаллидных труктур в композитах, так и их испарением в вакууме при нагреве, что приводит к уменьшению толщины покрытий и, возможно, образованию островковых покрытий. При этом система линий для композита № 4 соответствует интерметаллиду Cu₉In₄ (PDF № 42-1476), сформировавшемуся при отжиге.



Рис. 5. Дифрактограммы исходных Ni–In композитов

Рис. 6. Дифрактограммы композитов Ni–In, отожженных при 700 К в течение 30 мин

3.3. Зависимость количества внедренного дейтерия от дозы имплантированного дейтерия

Изменение интегрального количества десорбирующегося дейтерия в зависимости от дозы имплантированного дейтерия для композитов № 3 состава 45,6 мас.% In и № 4 состава 61,3 мас.% In приведены на рис. 7.

Анализ хода кривой для композита состава № 3 состава – 45,6 мас.% In (■) показывает, что вплоть до достижения дозы 2×10¹⁸ D/см² прослеживается линейная зависимость количества внедренного дейтерия от дозы имплантированного дейтерия. Затем наблюдается резкое отклонение от линейности и тенденция к выходу на насыщение при дозе 2,5×10¹⁸ D/см². Такой ход зависимости свидетельствует, что при температуре имплантации (100 К) внедренный дейтерий имеет низкую диффузионную подвижность и находится в пределах имплантационного слоя. Принимая во внимание, что при температуре облучения имплантированный дейтерий при дозах $\leq 2 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$ практически неподвижен и остается в пределах имплантационного профиля, а также, учитывая величину среднего проективного пробега ионов D⁺ с энергией 12 кэВ в композите и форму профиля залегания дейтерия, нетрудно показать, что при вышеупомянутом значении дозы внедрения максимальная концентрация дейтерия в имплантационном профиля составляет ~2 ат.D/ат.Met.

Увеличение концентрации индия приводит к росту предедельного количества удерживаемого дейтерия в композите. Об этом свидетельствует график зависимости интегрального количества десорбированного дейтерия от дозы дейтерия для композита № 4 (•) состава 61,3 мас.% In, из которого следует, что даже до максимальной из использованных доз имплантированного дейтерия (3,3×10¹⁸ D/cm²), прослеживается линейная зависимость количества десорбированного дейтерия от дозы имплантированного дейтерия. Фактически, при отсутствии выхода на насыщение мы не можем говорить о максимальной концентрации дейтерия, которая может удерживаться в композитах состава с содержанием индия выше 45,6 мас.% In.



Рис. 7. График зависимости интегрального количества десорбированного дейтерия от дозы имплантированного дейтерия для композитов Ni–In: № 3 () состава 45,6 мас.% In и № 4 () состава 61,3 мас.% In

3.4. Десорбция водорода из электролитически приготовленных композитов Ni–In

Никель-индий композиты в процессе изготовления электролитическим осаждением насыщаются водородом. Фактически, одновременно происходит два процесса: формирование никель-индиевого композита на медной подложке и его насыщение водородом. Проведены исследования по определению количества водорода, накопившегося в композитах в процессе их изготовления. С этой целью образцы помещали в камеру установки СКИФ и методом ТДС были получены спектры десорбции водорода (см. рис. 8). Затем, после охлаждения образца, в этот же образец была проведена имплантация водорода дозой 1×10^{17} H/см² и регистрация этого спектра, как тестирующего для оценки количества водорода, накопившегося в композитах в процессе их изготовления. Суммарное количество водорода, выделившегося при нагревании из образца, определялась по площади фигуры, лежащей под кривой газовыделения.

Проведены оценочные расчеты количества десорбированного водорода из композитов № 2 состава 38 мас.% In и № 3 состава 45,6 мас.% In. Из этого расчета следует, что в композите № 3 после его изготовления находилось $1,14 \times 10^{18}$ атомов водорода, что соответствует формуле ат.Мет/ат.H = 2, а в композите № 2 концентрация атомов водорода соответствует формуле ат.Мет/ат.H = 4.

Отметим, что температурный интервал десорбции водорода существенно отличается от температурных интервалов десорбции ионно имплантированного дейтерия. Вполне возможно, что десорбция водорода при температурах выше 650 К может быть обусловлена как десорбцией водорода и водородсодержащих газов из конструкций камеры измерений в процессе нагрева образцов так и отжигом ловушек, удерживающих водород при температурах выше 650 К.



Рис. 8. Спектры термодесорбции водорода, выделившегося из композитов системы Ni–In: 1 – № 2 состава 38 мас.% In и 2 – № 3 состава 45,6 мас.% In

3.5. Энергии активации термодесорбции

На примере образца № 1 состава 24 мас.% In и 76 мас.% Ni, имплантированного ионами дейтерия дозой 3×10¹⁷ D/см² проведен расчет энергии активации термодесорбции для пика с температурой максимума 500 К (см. рис. 2а и 4а кривая 1) с использованием известного уравнения кинетики десорбции [14, 15]:

$$dn_i/dt = -K_i n_i^{\gamma}(t) e^{-Ei/kT}, \qquad (5)$$

где dn_i/dt – скорость десорбции, которая в каждый момент времени соответствует ординате огибающей *i*-го пика термодесорбции; $n_i(t)$ – число частиц, остающихся в образце к данному моменту десорбции; K_i – константа скорости десорбции для *i*-го пика; γ – порядок реакции; E_i – энергия активации десорбции; k – постоянная Больцмана; T – текущее значение температуры.

Преобразование уравнения (1) с учетом $T = T_0 + \alpha t$ (где α – скорость нагрева образца) и последующего логарифмирования приводит к соотношению:

$$-\ln\left[-\frac{dn_i}{dT}/n_i^{\gamma}\right] = -\frac{E_i}{k}\frac{1}{T} + \ln K_i/\alpha.$$
(6)

Подставив значения dn_i/dt и $n_i(t)$ из экспериментально измеренного спектра термодесорбции представленного на рис. 2,а были получены политермы Аррениуса для двух значений показателя порядка реакции $\gamma = 1$ и $\gamma = 2$. Как видно из рис. 9 экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую в случае $\gamma = 2$, что свидетельствует о втором порядке реакции, т.е. о квадратичной зависимости скорости десорбции от *n*. Значение энергии активации для пика с температурой максимума 500 К равно 2,9 эВ. На этом же рисунке также приведено сравнение экспериментальных и рассчитанных по предложенной модели спектров термодесорбции дейтерия из композита Ni–In: сплошными линиями представлены экспериментальные спектры, пунктиром – расчетные спектры.



Рис. 9. Политермы Аррениуса для пика спектра термодесорбции дейтерия из образца № 1 состава 24 мас.% In и, соответственно, 76 мас.% Ni, имплантированного ионами дейтерия дозой 3×10¹⁷ D/см², рассчитанные для двух значений показателя порядка реакции γ = 1 и γ = 2

4. Выводы

Структура спектра термодесорбции дейтерия является функцией имплантационной дозы.

Увеличение концентрации индия в композитах Ni–In приводит к суще-ственному изменению вида спектра термодесорбции дейтерия, проявляющее-ся в появлении дополнительных температурных областей десорбции (пиков), что свидетельствует об образовании дополнительных структурных образова-ний. На основании этих спектров построены зависимости изменения инте-грального количества десорбирующегося дейтерия в зависимости от дозы имплантированного дейтерия.

Рост концентрации дейтерия приводит к образованию в композитах Ni–In как твердого раствора дейтерия в композите, температура распада которого в вакууме 470–560 К, так и гидрида температура распада которого 350–370 К в зависимости от соотношения компонент в композите.

Увеличение концентрации индия приводит к росту количества удержикомпозите. насыщении дейтерия При композита состава ваемого в 45,6 мас.% In дейтерием с помощью ионной имплантации предельно достижимая концентрация дейтерия 2 ат. D/ат. Мет.

Никель-индий композиты в процессе изготовления электролитическим осаждением насыщаются водородом. Концентрация водорода в композитах с содержанием индия 45,6 мас.% In составляет 50 ат.% Н, а для композитов с содержанием индия 38 мас.% In – 25 ат.% Н.

Список литературы

1. Звягинцева А. В., Фаличева А. И. Электроосаждение покрытий ни-кель – индий из сульфатно-хлоридного электролита. Гальванотехника и обра-ботка поверхности. 1994. Т. 3, № 5–6. С. 47.

2. Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир. 1968, 244 с.
 3. Галактионова Н. А. Водород в металлах. М.: Металлургия. 1967, 303 с.
 4. Гельд П. В., Рябов Р. А. Мохрачева Л. П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. Гидриды переходных металлов. М.: Наука.. 1985, 232 с.
 5. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К. 1997, 384 с.

вов. М.: Лнус-К. 1997, 364 с.
6. Власов Н. М., Звягинцева А. В. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов. Воронеж: ФГБОУ ВПО «ВГТУ». 2012, 248 с.
7. Rybalko V. F., Morozov A. N., Neklyudov I. M., Kulish V. G. Observation of new phases in Pd-D systems. Phys. Lett. 2001. Vol. 287 A. P. 175.
8. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г. Температурные диапазоны стабильности гидридных фаз системы TiD. Материаловедение. 2005. № 11. C. 45.

9. Неклюдов И. М., Рыбалко В. Ф., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Черняева Т. П., Борц Б. В. Накопление и выделение ионно-имплантированного дей-терия из циркония. Материаловедение. 2002. № 10. С. 51. 10. Zvyginceva A. V., Morozov O. M., Zhurba V. I., Progolaieva V. O. Effects of Deuterium Concentration on Deuterium Desorption Temperature Range from Ni–In Composites. Scientific Journal. Proceedings of the international conference. nanomaterials: applications and properties. 2013. Vol. 2, N 1. 01NTF37(3pp).

11. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник, ред. Н. П. Лякишев, том 3, кн. 1. М.: Машиностроение. 2001, 872 с.

12. Ружицкий В. В., Грибанов Ю. А., Рыбалко В. Ф., Хазан С. М., Морозов А. Н., Мартынов И. С. Многоцелевая экспериментальная установка «СКИФ». Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиац. повр. и радиац. материаловед. 1989. Вып. 4/51/. С. 84.

13. Neklyudov I. M., Morozov O. M., Kulish V. G., Zhurba V. I., Khaimovich P. A., Galitskiy A. G. Hydrogen diagnostics of structural states in 18Cr10NiTi steel. Journal of Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 1192.

14. Redhead P. A. Thermal desorption of gases. Vacuum. 1962. Vol. 12. P. 203.

15. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. М.: Мир, 2000, 176 с.

КОД ERO-PSI ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С МАТЕРИАЛАМИ В ЛИНЕЙНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ СИМУЛЯТОРАХ

Алина А. Ексаева¹, Евгений Д. Маренков¹, Дмитрий Бородин², Андреас Киршнер², Марко Лаенгер², Валерий А. Курнаев¹, Аркадий Кретер²

¹ Национальный Исследовательский Ядерный Университет «МИФИ», Москва, ² Институт энергии и климатических исследований – Физика Плазмы, Исследовательский центр в Юлихе, Ассоциация ЕВРОАТОМ, Германия <u>alina-yeks@yandex.ru</u>

Для изучения влияния плазмы на материалы первой стенки установок термоядерного синтеза и взаимодействия изотопов водорода с ними, проводятся эксперименты на линейных плазменных симуляторах, таких как PSI-2. Код ERO был модифицирован для моделирования взаимодействия плазмы с поверхностью и транспорта примесей в установке PSI-2. Для тестирования новой версии кода, были использованы результаты эксперимента на PSI-2 по облучению вольфрама аргоновой плазмой. Данные спектроскопии, полученные с помощью кода, находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными. В работе рассматриваются главные факторы, влияющие на получаемый результат.

Введение

Известно, что взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами термоядерных реакторов является одной из основных проблем для осуществления управляемого термоядерного синтеза. В этой области ведется сейчас большое количество исследований, в частности, в рамках международного проекта ITER. Известно, что в качестве основного конструкционного материала для диверторной области токамака ITER [1] был выбран вольфрам. Он хорош тем, что мало распыляется в условиях, соответствующих условиям пристеночной плазмы в токамаках, обладает достаточно высокой температурой плавления и малой растворимостью трития [2]. Однако, его использование сопряжено также с определенными проблемами. Поскольку вольфрам – элемент с большим атомным номером, то даже малый его процент при попадании в область центральной плазмы может сильно повлиять на параметры и свойства разряда. Взаимодействие гелия и водорода с первой стенкой, сделанной из вольфрама, приводит к появлению пустот, пузырей и т. д. Все это сильно усложняет физику удержания и утилизации водорода. Диагностика транспорта вольфрама [3] в плазме тоже вносит определенную сложность в процесс исследования взаимодействия плазмы со стенкой: использование спектроскопии требует знания большого количества атомных данных, часть из которых на сегодняшний день просто недоступна.

Для изучения процессов взаимодействия плазмы с поверхностью используются небольшие и сравнительно простые по своей конструкции установки – открытые плазменные ловушки [4] (такие, как PISCES-B [5] и PSI-2 [6, 7]). Эти установки достаточно хорошо имитируют условия пристеночной плазмы в токамаках в небольших масштабах и в условиях, удобных для проведения исследований (простота управления, контроль над параметрами эксперимента). Их использование может дать ответ на многие открытые вопросы, связанные с взаимодействием водорода с конструкционными материалами ТЯР.

Несмотря на то, что результаты экспериментов, проводимых на открытых плазменных ловушках намного проще интерпретировать чем те, что были получены с токамаков, численное моделирование все равно является неотъемлемой частью этих исследований, так как оно позволяет учесть весь спектр происходящих физических процессов. Трехмерный код ERO является одним из признанных инструментов для моделирования транспорта примесей в плазме в токамака ИТЭР [8]. Модифицированная версия кода недавно была использована для моделирования экспериментов по взаимодействию плазмы с поверхностью на установке PISCES-В [9].

В этой работе мы представляем новую модификацию кода, направленную на моделирование транспорта примесей для открытой плазменной ловушки PSI-2. Результаты экспериментов, недавно проведенных на PSI-2 используются в качестве входных параметров и ориентиром для сравнения для новой версии ERO.

Код ERO

Код ERO позволяет моделировать транспорт примесей в плазме. Моделирование проводится методом Монте-Карло. Параметры плазмы в установке являются входными параметрами, и в ходе работы кода не меняются.

Частицы плазмы взаимодействуют с поверхностью мишени, вызывая ее эрозию. В качестве входных параметров используются известные параметры плазмы (плотность, температура), конфигурация магнитного поля, коэффициенты, отвечающие за различные атомные процессы (ионизация, рекомбинация, перезарядка, излучение и т. д.), геометрия расположения мишени. Кодом учитываются процессы как физического, так и химического распыления. Атомные процессы, которые учитываются, включают в себя: ионизацию электронным ударом, рекомбинацию, световое излучение и т. д. Кроме того, код позволяет учесть столкновение частиц примеси с частицами плазмы. Движение в электрическом и магнитном полях каждой частицы, вылетевшей с мишени, отслеживается и рассчитывается. На каждом шаге моделирования код проверяет, произошел ли какой-нибудь из учитываемых атомных процессов. Если частица сталкивается со стенкой или мишенью, то инициируется дополнительное распыление.

Код ERO уже был использован для моделирования экспериментов на установке PISCES-B. Однако, для моделирования экспериментов на PSI-2, было необходимо внести в него ряд изменений. Эти изменения в основном касаются геометрии установки и параметров плазмы. Была добавлена возможность использования мишени произвольной формы, сдвинутой относительно центральной оси установки и повернутой на произвольный угол вокруг собственной нормали. Моделирование регистрации светового излучения теперь может проводиться в различных дополнительных плоскостях (что необходимо в связи с расположением диагностических устройств в PSI-2). Также была добавлена возможность задания произвольных профилей плотности и температуры плазмы.

Эксперимент

Результаты эксперимента на PSI-2 были использованы для проведения сравнительного анализа полученных в ходе моделирования с помощью модифицированной версии ERO результатов. В этом эксперименте вольфрамовая мишень была подвергнута облучению аргоновой плазмой. Данные об интенсивностях различных линий нейтральных атомов вольфрама, распыленных с образца, были сняты с помощью спектрометра.

Параметры плазмы были получены с помощью зонда Ленгмюра, расположенного в экспериментальной камере на некотором расстоянии перед мишенью. Путем перемещения зонда вдоль радиального направления установки были получены профили электронной плотности и температуры (см. рис. 1). Видно, что профили имеют полую форму, связанную с конфигурацией источника плазмы. Значения плотности и температуры плазмы около передней части мишени и $n_e = 10^{12}$ см⁻³ и $T_e = 3$ эВ.



Рис. 1. Радиальные профили плотности и температуры плазмы в эксперименте на установке PSI-2

Образец из вольфрама, имеющий форму квадрата $1 \times 1 \text{ см}^2$ был установлен на держателе из меди и введен в плазму с помощью специального водоохлаждаемого манипулятора. Образец был расположен так, что нормаль к его поверхности была сонаправлена с осью z установки, так что поверхность мишени была обращена к плазменному источнику. Радиальное положение мишени было подобрано так, чтобы она находилась в максимуме электронной температуры. Кроме того, на образец было наложено дополнительное отрицательное смещение величиной 50 В с целью стимулировать распыление материала мишени ионами аргона Ar⁺.

Профили интенсивности излучения нейтрального и ионизированного вольфрама, полученные в эксперименте, представлены на рис. 2 наряду с профилями излучений Ar и Cu. Линии излучения меди имеют место из-за процесса распыления держателя мишени (он изготовлен из меди). Для проведения моделирования и сравнения его результатов с результатами эксперимента был выбран профиль, соответствующий длине волны 4009 A, характерной для нейтрального вольфрама. Видно, что интенсивность излучения I(z) спадает почти по экспоненциальному закону при z > 0, $I(z) \sim \exp(-kz)$. На качественном уровне, снижение связано с ионизацией распыленных атомов вольфрама: так как плотность нейтрального W снижается по мере отдаления от поверхности мишени, интенсивность излучения нейтральных атомов W тоже уменьшается.



Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности различных линий излучения нейтральных атомов

Анализ полученных результатов

Начнем с рассмотрения нескольких простейших случаев, чтобы получить представление о том, какие параметры могут влиять на экспериментальный результат больше всего.

Прежде всего, стоит оценить возможную роль упругих столкновений распыленных нейтралов вольфрама с окружающей их плазмой. Средняя длина

свободного пробега в нашем случае может быть оценена хорошо известной формулой:

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n_{\rm Ar}} \frac{v}{\sqrt{v^2 + v_{\rm Ar}^2}},\tag{1}$$

где $v_{\rm Ar}$ – скорость ионов аргона, v – скорость распыленных атомов вольфрама, $n_{\rm Ar}$ – плотность атомов аргона, σ – сечение упругих столкновений. Для ионов аргона плотность: $n_{\rm Ar+} \sim 10^{13}$ см⁻³, энергия: $T_{\rm Ar+} = 3 \cdot 10^{-2}$ эВ. Энергия распыленных атомов вольфрама: $E_W \sim 5$ эВ, а сечение упругих столкновений: $\sigma \sim 10^{-15}$ см². Подставляя все перечисленные значения в формулу (1), мы получаем, что $\lambda \sim 30$ см. Поэтому, в данном случае можно пренебречь влиянием упругих столкновений, а также всеми процессами, связанными с ними (например, перезарядка ионов). Оценки плотности газа нейтрального аргона, сделанные на основе измерения давления в эксперименте, дали почти такое же значение, что и плотности ионов аргона. Для этого случая мы получаем $\lambda \sim 10$ см для столкновений с нейтральными атомами аргона, из чего следует, что ими тоже можно пренебречь.

Если не учитывать столкновения, все распыленные атомы движутся вдоль прямых линий до того момента, пока они не ионизуются или не налетят на стенку установки. Для параметров плазмы в установке PSI-2, главным процессом, влияющим на концентрацию атомов вольфрама, является ионизация электронным ударом. Таким образом, концентрация нейтральных атомов, прошедших расстояние l от места вылета:

$$\frac{dn}{dl} = -\frac{nn_e S_{ion}}{v} \tag{2}$$

где v – скорость вылетевшего атома, $S_{ion} \equiv \langle \sigma v \rangle_{ion}$ – константа скорости ионизации атомов в данных условиях. Поскольку процессы, связанные со световым излучением, имеют очень небольшие временные масштабы, можно считать, что интенсивность излучения прямо пропорциональна концентрации атомов ($I = \gamma nn_e$, где – коэффициент излучения (photon emission coefficient (PEC)), зависящий от температуры и плотности плазмы). В эксперименте спектрометр был направлен перпендикулярно плазменному шнуру, т. е. параллельно плоскости мишени. Таким образом, значения интенсивности, соответствующие различным значениям расстояния до мишени, полученные в эксперименте, являются результатами суммирования интенсивностей излучения идущего из каждой точки, лежащей в плоскости, перпендикулярной оси z в точке, соответствующей данному расстоянию до мишени. Для численного расчета это эквивалентно интегрированию интенсивности I(x, y, z) по x и по y (плоскость xy совпадает с плоскостью мишени)

$$I(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \gamma n_e n \, dx \, dy \,. \tag{3}$$

Начальные условия (угол вылета, скорость вылета) атомов в формуле (2) определяются их угловым и энергетическим распределением, $F_E(E)$ и $F_{\theta}(\theta)$:

$$\frac{dY}{dEd\Omega} = F_E(E)F_{\theta}(\theta) \tag{4}$$

где $Y = \Gamma / \Gamma_0$ – коэффициент распыления, θ – угол между направлением скорости вылетевшего атома и нормалью к поверхности мишени, Ω – соответствующий телесный угол.

В общем, формулы (2) и (3) дают ответ на поставленный вопрос о зависимости интенсивности излучения нейтральных атомов вольфрама от пройденного ими расстояния для случая отсутствия столкновений. Но если учесть угловое и энергетическое распределения, геометрию установки и пространственное изменение параметров плазмы, вычисление интеграла (3) может быть произведено только с привлечением сложных численных методов. Интересно и сравнительно несложно рассмотреть идеальный случай, когда все частицы стартуют в перпендикулярном к поверхности мишени направлении из ее середины z = 0. Тогда имеем:

$$I(z) = Y\Gamma_0 \gamma n_e \int_0^\infty \frac{F_v}{v} \exp\left(-\frac{n_e S_{ion}}{v} z\right) dv$$
(5)

где $F_v(v) = F_E(\sqrt{2E/m})$. Из этого уравнения видно, что даже в таком простом случае, зависимость интенсивности излучения нейтральных атомов от расстояния до мишени не будет иметь экспоненциального характера.

Мы можем рассматривать только относительные значения интенсивностей i(z) = I(z)/I(0), так как в эксперименте спектрометр не был калиброван. Тангенс угла наклона кривой зависимости интенсивности от расстояния в точке z = 0, как следует из (5):

$$k \equiv \frac{di}{dz}\Big|_{z=0} = -n_e S_{ion} \frac{\langle 1/v^2 \rangle}{\langle 1/v \rangle}$$
(6)

Треугольные скобки здесь означают усреднение значения в общепринятом смысле: $\langle f(v) \rangle = \int_{0}^{\infty} f(v) F_{v} dv$. Одно из наиболее часто встречающихся распределений для этих процессов – распределение Томпсона [10]:

$$F_E = \frac{\alpha(\alpha - 1)EE_b^{\alpha - 1}}{\left(E + E_b\right)^{1 + \alpha}} \tag{7}$$

где $\alpha > 1$ – параметр, а E_b – энергия связи распыляющихся атомов с поверхностью (для вольфрама $E_b = 11, 4$ эВ).

Подставив это в выражение (6) и проинтегрировав, мы получим:

$$k = -\frac{n_e S_{ion}}{\sqrt{2E_b / m}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\Gamma(\alpha + 1)}{\Gamma(\alpha - 1/2)}$$
(8)

Этот результат наглядно показывает, от каких именно параметров может зависеть тангенс угла наклона кривой в точке z = 0. Легко заметить сильную экспоненциальную зависимость от электронной температуры плазмы, которая следует из зависимости константы скорости ионизации от температуры $S_{ion}(T_e)$, и относительно слабое влияние энергии связи с поверхностью E_b и электронной плотности n_e . Кроме того, с повышением значения параметра α , уменьшается средняя энергия вылетевших частиц, $\langle E \rangle$, что означает увеличение количества частиц, ионизовавшихся в непосредственной близости от мишени, что, в свою очередь, влечет за собой более быстрый спад интенсивности. Возьмем $n_e \simeq 4 \cdot 10^{12} \,\mathrm{cm}^{-3}$, $S_{ion} \simeq 4 \cdot 10^{-8} \,\mathrm{cm}^3/\mathrm{c}$, $E_b = 11,4$ эВ, $\alpha = 2$, и получим $k \simeq -0,2 \,\mathrm{cm}^{-1}$ что по порядку величины совпадает с экспериментальным значением $k_{exp} = -0,8 \,\mathrm{cm}^{-1}$.

Как мы далее увидим из результатов моделирования, отличие между результатами эксперимента и расчетов в основном продиктованы видом углового распределения распыленных атомов. Появление углового распределения вызывает более быстрый спад интенсивности, поскольку нейтральные атомы вольфрама получают возможность покидать объем не только в результате ионизации, но и в результате ухода через боковые поверхности наблюдаемого объема. Это также означает, что значение константы скорости ионизации и электронной плотности больше нельзя считать постоянными в уравнении (2). Кроме того, в выражении (5) появляются дополнительные зависимости от z и α , что очень сильно усложняет дальнейший аналитический расчет.

Поскольку тангенс угла наклона кривой интенсивности вблизи поверхности мишени зависит в основном от процесса ионизации, он должен оставаться неизменным для различных длин волн. Именно это нам показывают результаты эксперимента, представленные на рис. 2.

Было проведено численное моделирование данного эксперимента в коде ERO. Плотность и температура плазмы, использованные для моделирования были взяты из результатов измерений, проведенных с помощью зонда Ленгмюра (см. рис. 1). Значения коэффициентов ионизации и излучения были получены из базы данных OPEN-ADAS [11]. Плотность нейтральных атомов аргона была оценена из измеренного в эксперименте давления и оказалась равна: $n_{\rm Ar} \sim 10^{12} {\rm сm}^{-3}$. Плотность ионов аргона была принята равной электронной плотности плазмы. В ходе моделирования учитывались упругие столкновения распыленных атомов вольфрама с частицами окружающей плазмы, хотя, как уже обсуждалось выше, никакого влияния на форму кривой зависимости интенсивности от расстояния до поверхности мишени они не оказывали. Коэффициент распыления ионами аргона с энергиями 50 эВ был взят равным $3 \cdot 10^{-3}$ (см. [10]). Самым сложным вопросом относительно входных данных кода являются вопросы об угловом и энергетическом распределениях распылённых атомов вольфрама. При достаточно больших энергиях, каскад столкновений, образующийся при падении иона на поверхность, является изотропным, что дает значение параметра в распределении Томпсона $\alpha = 2$ и косинусоидальное угловое распределение $F_{\theta} = \cos \theta$.

Последнее указывает на то, что распыленные частицы имеют равномерное распределение по углам вылета. Однако, при малых энергиях налетающих ионов, каскад столкновений нельзя считать изотропным. Это влияет как на энергетическое, так и на угловое распределение вылетевших частиц. В общих чертах ответ на этот вопрос был получен много лет назад (см. [12–14]).

Угловое распределение для случая ионов аргона с энергией 85 эВ, бомбардирующих вольфрамовый образец, было найдено в [15]. Мы аппроксимировали это распределение следующей формулой (см. рис. 5.3):

$$F_{\theta} = 1,25\cos^{0,125}(\theta) - 1,125\cos^{2}(\theta).$$
(9)

Результаты моделирования в коде ERO с использованием этого распределения, а также косинусоидального, показаны на рис. 3. Для сравнения изображен также случай, когда все частицы стартуют под углом 90° к поверхности мишени (отмечен черными квадратиками). Во всех случаях в энергетическом распределении Томпсона использовался параметр $\alpha = 2$.

Видно, что вид углового распределения сильно влияет на ход кривой зависимости интенсивности излучения от расстояния до поверхности мишени. Чем больше частиц покидает поверхность под прямым углом, тем более полого идет кривая. Это вполне ожидаемая тенденция, так как частицы, вылетающие под углом меньшим, чем 90° к поверхности мишени, покидают объем при меньших значениях z, чем те, которые вылетают перпендикулярно. Если сравнивать с экспериментом, то видно, что результаты моделирования как с косинусоидальным, так и с аппроксимированным нами распределением (9) имеют отличающиеся наклоны и формы.



Рис. 3. Результаты моделирования в коде ERO для трех различных видов углового распределения распыленных атомов вольфрама в сравнении с экспериментальной кривой

Также, известно, что при понижении энергий бомбардирующих мишень частиц, значения наиболее вероятной энергии вылета смещается в сторону более низких значений, а разброс энергий становиться меньше [14]. Оба этих изменения могут быть имитированы изменением значения параметра α в (7): для сдвига максимума распределения в область меньших энергий, необходимо большее значение α . Например, для случая бомбардировки медного образца ионами аргона, описанного в [14] с энергиями 40 эВ, энергетическое распределение совпало с приведенным для этого случая экспериментальным результатом при $\alpha = 100$ (напомним, что случай с $\alpha = 2$ соответствует классическому распределению Томпсона) (см. рис. 4).





Влияние энергетического распределения вылетающих атомов на результаты моделирования показано на рис. 5,а для случая, когда частицы стартуют перпендикулярно к поверхности мишени.

Видно, что с ростом параметра α , угол наклона кривой становится больше, что соответствует выражению (8). Практически полное совпадение с экспериментом наблюдается при значении очень большом значении параметра: $\alpha = 100$. Однако, случай, когда все частицы вылетают строго перпенди-кулярно поверхности крайне маловероятен.

На рис. 5,6 похожие результаты приведены для случая косинусоидального углового распределения. В этом случае неплохое совпадение с экспериментом вблизи поверхности мишени наблюдается уже при $\alpha \approx 30$.

Что касается других параметров, расчеты показывают, что они не имеют такого сильного влияния на профили интенсивности, если варьировать их в разумных пределах.



Рис. 5. Результаты моделирования в коде ERO для случая, когда все распыленные частицы вылетают: а – перпендикулярно поверхности мишени при разных значениях параметра в распределении Томпсона; б – с поверхности мишени с косинусоидальным угловым распределением

Таким образом, мы обнаружили, что угловое распределение F_{θ} имеет наиболее сильное влияние на результаты нашего моделирования. Влияние энергетического распределения F_E слабее. Хотя наиболее ожидаемое угловое распределение распыленных частиц для нашего случая – распределение вида «бабочки» (9), оно не находится в согласии с экспериментом, так как дает очень сильное расхождение вблизи поверхности мишени. Наилучшее согласие с экспериментом дает косинусоидальное угловое распределение (случай отсутствия углового распределения хоть и дает хорошее совпадение, но, как было отмечено ранее, очень маловероятен). Возможным объяснением этого может быть влияние модификации поверхности происходящей при плазменном облучении. В самом деле, все теоретические результаты об энергетическом и угловом распределения получены для идеально ровных и чистых поверхностей, правильной объемной структуры, которая редко бывает в реальной ситуации. Чтобы исследовать структуру поверхности образца, с помощью электронного микроскопа были получены изображения поверхности мишени после воздействия плазмы (см. рис. 6).



Рис. 6. Изображения поверхности облученной плазмой вольфрамовой мишени, полученные после проведения эксперимента с помощью электронного микроскопа (увеличение 500, масштаб 2:0.00005)

Анализ этих снимков показал несколько моментов, важных для нашего исследования. Прежде всего, поверхность имеет рельеф с областями зернистости и различными максимумами. Кроме того, поверхность покрыта хлопьевидными структурами микронных размеров. EDS-анализ показывает, что эти хлопья содержат кислород, а остальные поверхности – нет. Таким образом, можно сказать, что при плазменном облучении было спровоцировано формирование оксида вольфрама. Все эти особенности влияют на энергию и угловое распределение распыленных частиц в нескольких направлениях. Во-первых, рельеф поверхности означает, что различные части поверхности ориентированы по-разному по отношению к нормали к поверхности, и, следовательно, при бомбардировке ионами распыление атомов вольфрама происходит под разными углами и с разными энергиями. Это может способствовать «уравниванию» направлений скоростей распыленных частиц, приводящему к косинусоидальному угловому распределению. Во-вторых, формирование оксида изменяет энергию связи атомов вольфрама с поверхностью. В-третьих, присутствие оксида вольфрама изменяет энергию аргона, приходящего на поверхность, в связи с изменением потенциала предслоя. Это обусловлено главным образом зарядкой участка с диэлектрической пленкой ионами и может существенно изменить потенциал вблизи нее на величину порядка 10 эВ [16]. В результате, форму углового и энергетического распределений распыленных атомов вольфрама очень трудно предсказать.

Заключение

Была разработана новая версия кода ERO, направленная на моделирование транспорта примесей в установке PSI-2. Основные отличия от предыдущей версии кода заключаются в добавлении возможности использования мишеней разных форм, произвольных (считываемых из внешнего файла) профилей параметров плазмы, задания смещения мишени относительно оси установки, а также использования произвольной геометрии расположения диагностик.

В качестве ориентира для моделирования распыления вольфрамовой мишени аргоновой плазмой в новой версии кода, были взяты результаты эксперимента, который был проведен на установке PSI-2. В этом эксперименте с помощью спектрометра снималась зависимость интенсивности различных линий излучения нейтрального вольфрама от расстояния до поверхности мишени. Результаты этих измерений также были смоделированы в коде ERO.

В общем, результаты моделирования находятся в удовлетворительном согласии с результатами эксперимента. В то же время, очевидно сильное влияние энергетического и углового распределений распыленных атомов вольфрама на скорость спада интенсивности излучения с расстоянием. Поскольку как энергетическое, так и угловое распределение распыленных атомов сильно зависят от состояния поверхности образца, мы имеем здесь широкое поле для размышлений. Несмотря на то, что при малых энергиях налетающих ионов, как это было в эксперименте, наиболее вероятным угловым распределением является распределение, имеющее максимумы при углах <90°, моделирование в коде ERO показывает, что наилучшее совпадение с экспериментом дает косинусоидальное угловое распределение. Это может быть связано с изменением поверхности образца в ходе облучения плазмой. Модификация поверхности действительно имела место, как видно из изображений облученой поверхности, где наблюдалось формирование хлопьевидных структур, а также появление шероховатостей.

Список литературы

1. G. De Tommasi, F. Maviglia, A. C. Neto et al. Fusion Eng. Des. 89 (3) (2014). P. 233–242.

2. V. Philipps // J. Nucl. Mater. 415 (2011) S2-S9.

3. K. Asmussen, K. B. Fournier, J. M. Laming et al. // Nucl. Fusion 38 (1998) 7.

4. A. Kreter //, Trans. Fusion Sci. Technol. 59 (2011) 51.

5. R. P. Doerner et al. // Phys. Scr. T. 111 (2004) 75.

6. M. Reinhart et al. // Trans. Fusion Sci. Technol. 63 (2013) 201.

7. A. Pospieszczyk, M. Reinhart, B. Unterberg et al. // J. Nucl. Mater. 438 (2013). S1249–S1252.

8. A. Kirschner, D. Borodin, S. Droste et al. // J. Nucl. Mater. 363–365 (2007) 91–95.

9. D. Borodin, A. Kirschner, A. Kreter et al. // J. Nucl. Mater. 390–391 (2009) 106–109.

10. R. Behrisch, W. Eckstei. Sputtering by Particle Bombardment, Springer, Topics in Applied Physics. P. 110.

11. H. Summers, M. O'Mullane, A. Whiteford. (2011) Atomic Data and Modelling for Fusion: the ADAS Project. AIP Conf. Proc. 1344, 179 (2011).

12. Y. Yamamura, Y. Mizuno, H. Kimura // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 13 (1986) 393–395.

13. Y. Yamamura, J. Bohdansky // Vacuum 35 (1985) 561-571.

14. R. A. Brizzolara, C. B. Cooper, T. K. Olson // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 35 (1988) 36–42.

15. D. Nishijima, M. J. Baldwin, R. P. Doerner, J. H. Yu // J. Nucl. Mater. 415 (2011) \$96-\$99.

16. I. V. Vizgalov, G. S. Kirnev, V. A. Kurnaev et al. // Izv. Akad. Nauk, Ser. Fiz. 60 (1996) 168–172.

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО СОТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО ЯЧЕИСТОГО МАТЕРИАЛА

А. С. Сумченко, А. Н. Букин, С. А. Марунич, Ю. С. Пак, М. Б. Розенкевич, М. Д. Гаспарян

РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва <u>nusechek@list.ru</u>

Получен и исследован новый сотовый катализатор на основе высокопористого ячеистого материала. Показано, что полученный катализатор по своим характеристикам не уступает промышленным катализаторам окисления водорода, и кроме того имеет ряд преимуществ, характерных для блочных катализаторов.

Введение

В связи с интенсивным развитием атомной промышленности и перспективы распространения термоядерной энергетики довольно остро встает проблема экологической безопасности. Работа атомных и термоядерных объектов сопряжена с появлением в воздухе рабочих помещений радиоактивного изотопа водорода – трития. Для соответствия жестким нормам радиационной безопасности для удаления трития и тритийсодержащих соединений из воздуха промышленных помещения была разработана комплексная технология детритизации. В её основе лежит каталитическое окисление водорода и органических соединений до воды с последующим удалением паров воды из воздуха [1].

В качестве катализаторов окисления водорода наибольшее распространение на сегодняшний день получили насыпные катализаторы, которые представляют собой сферические или цилиндрические гранулы носителя – преимущественно оксиды алюминия и кремния – с нанесенным на них активным металлом, в качестве которого чаще всего используются платиноиды. Однако для насыпных катализаторов характерно высокое сопротивление слоя, неравномерный профиль температур по сечению реактора, что может приводить к перегреву отдельных зерен катализатора, сложность равномерного распределения газового потока по сечению, а также повышенное истирание частиц. Для устранения названных недостатков перспективным является использование блочных катализаторов. В данной работе была исследована эффективность окисления следовых количеств водорода на блочном катализаторе, представляющим собой Pd/γ – Al_2O_3 , нанесенный на высоко пористый ячеистый материал (ВПЯМ).

Методика экспериментов

В качестве носителя для блочного катализатора был использован высоко пористый ячеистый материал. ВПЯМ получают по шликерной технологии методом воспроизведения структуры полимерной матрицы из открыто-ячеистого пенополиуретана (ППУ) [2]. Полученный носитель характеризуется высокой термической и химической стойкостью, а арочная структура обеспечивает равномерное распределение газа по сечению блока и однородность газового потока. Далее на корундовый каркас последовательно наносится модификатор γ –Al₂O₃ [3], содержание которого составляет 10 масс.%, и активный металл. В данной работе в качестве активного металла был выбран палладий. Благодаря более низкой стоимости по сравнению с платиной катализатор на основе палладия позволяет снизить экономические затраты на производство, а высокая термостойкость матрицы позволяет проводить окисление при повышенных температурах без ущерба для катализатора. Содержание палладия на катализаторе составило 1 масс.%. Внешний вид блочного катализатора представлен на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид сотового катализатора на основе ВПЯМ

Исследование катализатора проводилось на экспериментальном стенде, схема которого представлена на рисунке 3.

Воздух при помощи компрессора влажного воздуха 1, имеющего производительность до 40 м³/ч, подавался в установку через контроллер MKS (Туре 1500 Series), предназначенный для измерения и регулирования потока. Относительная влажность (RH) и температура воздуха измеряется с помощью термогигрометра ИПВТ-08. Водород дозируется в основной поток из баллона с помощью газового контроллера фирмы Alicat.

Далее газовая смесь поступает в электрообогреваемый теплообменник 6. Температуру потока после него контролировали с помощью термопары 9. Поток воздуха с заданной температурой направляли в стальной разборный реактор 4 с загруженными в него исследуемыми образцами катализатора. Реактор (d = 30 мм, H = 150 мм) термоизолирован, снабжен электрообогревом и автоматической системой поддержания заданной температуры, контролируемой с помощью помещенной непосредственно в реактор термопары 10. Выходящий после реактора поток газа поступает в охлаждаемый водой холодильник 5 и затем в проточный датчик для измерения концентрации водорода 6. В работе использовался термокаталитический датчик OLCT-20 с пределами измерения по водороду от 0 до 2000 ppm.



Рис. 2. Схема экспериментального стенда: 1 – компрессор, 2 – контроллер потока воздуха MKS, 3 – контроллер потока водорода Alicat, 4 – баллон водорода, 5 – термогигрометр, 6 – преднагреватель, 7 – каталитический реактор, 8 – холодильник, 9, 10, 11 – термопары, 12 – датчик водород OLCT-20

Обработка результатов

Концентрация водорода в воздухе на входе в каталитический слой C_0 рассчитывалась по формуле, исходя из рабочих потоков воздуха и водорода:

$$C_0 = \frac{G_{\rm H_2}}{G_{\rm H_2} + G_{\rm BO3A}},\tag{1}$$

где $G_{\text{возд}}$ – поток воздушной смеси через реактор, л/мин, G_{H_2} – поток водорода, л/мин.

Концентрацию водорода на выходе из реактора C_K определяли экспериментально по показаниям термокаталитического датчика водорода. Далее рассчитывали величину степени конверсии водорода в воду:

$$F = \frac{C_0 - C_K}{C_0}.$$
 (2)

Допустив, что реакция окисления водорода имеет первый порядок по концентрации H_2 , определяли величину наблюдаемой константы скорости реакции k, c^{-1} :

$$k = -\frac{\ln(1-F)}{\tau_k},\tag{3}$$

где τ_k – время контакта газовой смеси с катализатором, с:

$$\tau_k = \frac{V_k \cdot 60}{G_{\text{возд}}} \cdot \frac{273}{T_{\text{эксп}}},\tag{4}$$

где V_k – объем образцов катализатора, загруженных в реактор, л; $T_{3\kappa c \pi}$ – температура реактора, К.

Относительная ошибка в определении наблюдаемой константы скорости реакции окисления водорода в данной серии экспериментов составила 15–18 %.

Наблюдаемая энергия активации рассчитывается, как тангенс угла наклона прямой:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} T \frac{\left(T_2 - T_1\right)}{T_2 T_1}.$$
(5)

Обсуждение экспериментальных данных

Экспериментальное изучение окислительной способности нового блочного катализатора производилось при загрузке в каталитический реактор 6 блоков ВПЯМ, покрытых γ -Al₂O₃, с нанесенной палладиевой чернью. Геометрические характеристики каталитических блоков представлены в табл. 1.

Таблица 1

№ блока	т, г	<i>d</i> , мм	<i>h</i> , мм	р, г/см ³	С, масс. %
1	3,186	31,0	14,5	0,291	
2	3,335	30,5	13,5	0,338	
3	2,323	29,0	14,0	0,251	1.0
4	2,738	30,5	14,0	0,268	1,0
5	2,468	29,5	12,5	0,289	
6	4,020	28,5	14,5	0,435	

Характеристики блоков катализатора Pd/ у-Al₂O₃ - ВПЯМ

Среднее объемное содержание палладия в исследуемом образце (3,12 г/дм³) близко к объемному содержанию платины в известном гранулированном катализаторе JM (3 г/дм³), поэтому в дальнейшем получаемые характеристики сравнивались с характеристиками промышленного насыпного катализатора.

Нами была исследована температурная зависимость наблюдаемой константы скорости реакции. Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 3.

Таблица 2

Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости реакции для катализатора Pd/ γ -Al₂O₃ – BПЯМ ($V_{\text{кат}}$ = 54,8 см³, RH = 40 %)

Gair, л/мин	$G_{ m H2},$ мл/мин	<i>C</i> ₀ , ppm	C_{κ} , ppm	T, °C	F	τ_k, c	k, c^{-1}
50	75	1498	919	50.8	0.387	0.055	8.8±1.3
50	75	1498	207	75.8	0.862	0.051	38.5±5.8
50	75	1498	48	96.4	0.968	0.049	70.7±10.6
50	75	1498	19	115.2	0.988	0.046	95.0±14.3



Рис. 3. Зависимость логарифма каталитической активности Pd/ γ -Al₂O₃ – ВПЯМ от обратной температуры ($V_{\text{кат}} = 54,8 \text{ см}^3, \text{RH} = 40 \text{ \%}$)

Как видно из представленных данных, наблюдаемая константа скорости реакции возрастает при повышении температуры, что характерно для большинства катализаторов окисления водорода. При температуре выше 100 °С степень конверсии на палладиевом катализаторе более 95 %. Значение наблюдаемой энергии активации составило $38,9\pm5,8$ кДж/моль, что в пределах погрешности совпадает с аналогичным значением для гидрофильного катализатора JM ($E_{\rm акт} = 38$ кДж/моль) [4].

Для катализаторов окисления водорода характерна зависимость наблюдаемой константы скорости реакции не только от температуры проведения процесса, но и от величины газового потока. В табл. 3 и на рис. 4 представлена зависимость $k_{\text{набл}}$ от величины потока.

Таблица З

Gair, л/мин	$G_{ m H2},$ мл/мин	<i>C</i> ₀ , ppm	C_{κ} , ppm	<i>T</i> ,°C	F	τ_k, c	k, c^{-1}
33.33	33.2	995	58	97.5	0.942	0.073	39.1±5.9
50	75	1498	48	96.4	0.968	0.049	70.7±10.6
166.66	250	1498	358	104.4	0.761	0.014	100.4±15.0

Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от величины потока ($V_{\text{кат}} = 54.8 \text{ см}^3$, RH = 40 %, T = 24 °C)



Рис. 4. Определение зависимости наблюдаемой константы скорости реакции от линейной скорости потока воздуха ($V_{\text{кат}} = 54,8 \text{ см}^3$, RH = 40 %, T = 24 °C)

Из данных графика 4 видно, что при уменьшении линейной скорости газа по сечению аппарата происходит резкое падение наблюдаемой константы скорости реакции. Построение линии тренда по полученным данным затруднительно, из-за различных начальных условий проведения эксперимента. Изза высокой активности катализатора с целью уменьшения влияния теплового эффекта реакции окисления на величину *k* и, следовательно, более достоверного ее измерения при потоке 33,33 л/мин пришлось уменьшить входную концентрацию водорода с 1498 ррт до 995 ррт. Сравнивая полученные значения $k_{\text{набл}} = 70.7 \text{ c}^{-1}$ для палладиевого катализатора (T = 96,4 °C, G = 50 л/мин), с аналогичными значениями для платинового катализатора JM ($k_{\text{набл}} = 10 \text{ c}^{-1}$ T = 100 °C, G = 8,33 л/мин) [4], можно сделать вывод, что сотовый катализатор обладает значительно большей активностью при той же энергии активации. Высокая каталитическая активность Pd-BПЯМ делает его перспективным для окисления следовых количеств водорода в промышленных масштабах.

Одной из важных характеристик каталитического слоя является его гидравлическое сопротивление. Для изучаемого образца была получена зависимость перепада давлений на реакторе от величины газового потока, представленная на рис. 5. По сравнению с гранулированным гидрофильным катализатором JM при аналогичных условиях эксперимента сопротивление керамического высокопористого ячеистого катализатора в среднем в 1,5 раза меньше [4]. Кроме того, проведенные исследования температурной зависимости в диапазоне температур от 15 до 186 °C показали практическую неизменность газодинамического сопротивления каталитического слоя.



Рис. 5. Зависимость гидравлического сопротивление Pd-BПЯМ от потока газа $(V_{\text{кат}} = 54.8 \text{ см}^3, \text{RH} = 40 \%, T = 24 \text{ °C})$

Заключение

Полученные результаты исследования показали высокую эффективность нанесенных керамических катализаторов Pd/ γ-Al₂O₃ / ВПЯМ. При сопоставимой энергии активации с насыпным катализатором JM, активность керамических высокопористых блочно-ячеистых катализаторов в реакции окисления водорода выше, они обладают значительно меньшим газодинамическим сопротивлением при больших линейных скоростях газа по сечению аппарата и более высокой удельной нагрузкой на катализатор, что позволяет уменьшить энергетические расходы по подаче газа в систему.

Стоит отметить, что керамические катализаторы с палладиевым активным слоем позволяют проводить окисление водорода при более низких температурах. Так реакции окисления начинается при температуре 50–70 °C, а стабильная работа катализатора достигается при 110 °C, в то время, как для катализатора JM эти показатели составляют 170 °C и 200 °C соответственно, что предполагает снижение энергозатрат на предварительный подогрев газа.

Список литературы

1. Магомедбеков Э. П., Пак Ю. С., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А. Глубокая каталитическая конверсия водорода до воды применительно к очистке сбросных газов предприятий атомной отрасли от трития // Перспективные материалы, Специальный выпуск (8), февраль 2010, с. 242–246.

2. Анциферов В. Н., Порозова С. Е. Высокопористые проницаемые материалы на основе силикатов – Пермь: Изд-во Пермского государственного технического университета, 1996. – 207 с.

3. Анциферов В. Н., Филимонова И. В., Фионов А. В. Поверхностные свойства покрытия из гамма-оксида алюминия на высокопроницаемых ячеистых материалах // Кинетика и катализ. – 2002. Т. 43, № 5. – С. 788–793.

4. Букин А. Н., Горбатенко Е. А., Марунич С. А., Розенкевич М. Б. Особенности глубокого каталитического окисления водорода с использованием катализатора Pt/Al₂O₃ применительно к процессу детритизации воздуха // Успехи в химии и химической технологии, № 7, 2010, с. 44–49.

КОМПОЗИТНЫЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ВАНАДИЯ: ЭФФЕКТЫ ЛЕГИРОВАНИЯ ПАЛЛАДИЕМ

Е. Ю. Передистов, В. Н. Алимов, А. О. Буснюк, М. Е. Ноткин, А. И. Лившиц

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М. А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург euperedistov@yandex.ru

Исследованы растворимость водорода в неупорядоченных сплавах ванадия с палладием в пределах кониентраций Pd от 5 до 18,8 am. % и температур от 250 до 400 °C, а также водородопроницаемость сплава V-7,9 ат. % Pd при 400 °C. Оказалось, что Pd в качестве легирующего элемента снижает растворимость водорода в ванадии существенно сильнее, чем другие элементы. Найдено, что растворимость водорода в неупорядоченных сплавах V-Pd снижается с увеличением концентрации Pd экспоненциально и это происходит за счёт роста энтальпии растворения, тогда как энтропийный фактор остаётся практически Продемонстрировано, постоянным. что композитная мембрана Pd-(V-7,9 am. % Pd)-Pd имеет проницаемость по водороду в несколько раз более высокую, чем мембраны из стандартного сплава палладия B-1.

Введение

Коммерчески доступные мембраны для выделения водорода из газовых смесей обычно делаются из сплавов палладия. Как альтернатива сплавам палладия в качестве материала водородопроницаемых мембран рассматриваются металлы 5 группы, в которых транскристаллический перенос водорода происходит на порядки быстрее при такой же 100%-ной селективности [1]. Столь высокая скорость транспорта водорода обусловлена тем, что в ОЦК решётках металлов 5 группы, атомы Н обладают значительно более высокой подвижностью, чем в ГЦК решётке палладия, и в этих металлах существенно выше растворимость водорода. Высокая растворимость водорода в металлах 5 группы приводит, однако, к ряду проблем. При рабочих давлениях (выше 0,1 МПа) и температурах (250–400 °C), концентрация растворённого водорода оказывается столь высокой, что происходит значительная дилатация материала и, как следствие, возникают проблемы его механической стабильности и, прежде всего, проблема герметичного соединения мембраны с конструкционными материалами (например, с аустенитной нержавеющей сталью).

Таким образом, задача состоит в создании сплавов металлов 5 группы (в первую очередь сплавов V) с оптимально сниженной растворимостью водорода. Представляется, что для сохранения высокой подвижности атомов Н характерной для чистых металлов 5 группы следует рассматривать сплавы замещения, имеющие ОЦК решётку ванадия. В качестве таких материалов в настоящей работе исследуются разупорядоченные сплавы V–Pd с содержанием Pd от 5 до 18,8 ат. %.

Методика эксперимента

Определение растворимости водорода

Образцы для исследований сплавов V–Pd с различным содержанием Pd были предоставлены ООО «МЕВОДЭНА». Сплавы были приготовлены из ванадия чистотой 99,96 мас. % и палладия чистотой 99,9 мас. %. Для каталитической диссоциации молекул H₂ при их абсорбции и ассоциации абсорбированных атомов H при их десорбции обе поверхности каждого образца химически покрывались 2-х микронным слоем Pd [2, 3].

Элементный состав каждого сплава и его однородность были проверены с помощью анализа распределения концентрации легирующего элемента (Pd) в продольном и поперечном направлениях для каждого образца с помощью энерго-дисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX). Также был проведен рентгеноструктурный анализ образцов при помощи многоцелевого рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV (рис. 1). Анализ образцов выявил только пики, соответствующие ОЦК решетке V при том, что сплавы с содержанием Pd больше, чем 15 % могли бы содержать и пики, соответствующие фазе PdV₃ [4].



Рис. 1. Рентгенограмма сплава V-18.8Pd

Растворимость водорода в чистом V и сплавах V–Pd была найдена путём определения равновесной концентрации водорода в образцах в зависимости от давления ($10-10^6$) Па водорода и температуры (250-400 °C). Равновесная концентрация водорода определялась по стандартной методике (метод Сивертса): исследовались зависимости давления от концентрации растворенного в образце водорода при различных температурах и таким образом строились Pressure-Concentration-Temperature (*PCT*)-зависимости. Температурная *PC*-зависимость зависимость определялась следующим образом: на первом шаге снималась зависимость при самой высокой температуре (400 °C), а затем последовательно при 350, 300, 250 °C.

Для определения *PC*-зависимости при данной температуре давление водорода пошагово увеличивалось от самого низкого до максимального значения. После достижения равновесия при данном давлении, водород откачивали и образец выдерживали в вакууме при данной температуре до тех пор, пока остаточное содержание поглощенного водорода не падало до пренебрежимо низкого уровня (благодаря палладиевому покрытию это происходит достаточно быстро, в течение ≈ 12 минут при 250 °C). Затем камера с образцом вновь наполнялась водородом и достигалось равновесие при более высоком давлении. После определения *PC*-зависимости при заданной температуре, образец тщательно дегазировали при 400 °C, а затем экстрагировали для визуального осмотра. Затем определение *PC*-зависимости продолжалось при следующей (более низкой) температуре. После окончания измерений для данного образца, таким же образом исследовались образцы с другим содержанием Pd.

Поскольку равновесное содержание водорода измерялось для всего образца, в том числе и в Pd-покрытия, то для нахождения концентрации водорода в сплаве V-Pd, мы вычитали ту часть водорода, которая абсорбировалась в Pd-покрытии из общего содержания водорода в образце (для этого использовались справочные данные по растворимости водорода в Pd [6]). Эта поправка не была существенной: несколько процентов для сплава с максимальным содержанием Pd (V-18,8Pd).

Определение проницаемости мембран по водороду

Важной особенностью установки для исследования проникновение водорода сквозь мембрану была возможность работы в широком диапазоне давлений. Установка была снабжена системой вакуумных насосов. Давление измерялось несколькими типами датчиков в широком диапазоне: от высокого вакуума до нескольких МПа. Поток газа регулировался пьезоэлектрическими регуляторами и измерялся расходомером фирмы Alicat Scientific (Серия MS-5SLPM-D/10M). Подаваемый газ (чистый водород или смесь газов) предварительно нагревали до рабочей температуры. Схема установки, ее более подробное описание и способ измерения проницаемости были представлены ранее [2, 3].

Для исследования водородопроницаемости использовалась мембрана трубчатой формы. Мембрана была сделана на основе бесшовной трубки из сплава V-7,9 ат. % Pd длиной 10 см, диаметром 0,6 см при толщине стенки 160 мкм. Для каталитической диссоциации молекул H_2 при их абсорбции и ассоциации абсорбированных атомов H при их десорбции внешнюю и внутреннюю поверхности трубки химически покрывали 2-х микронным слоем Pd [2, 3]. Оба конца трубчатой мембраны при помощи дуговой аргонной сварки были соединены с трубками из нержавеющей стали. Одним из своих концов эта конструкция была присоединена к установке, а другой был заглушен. Газ подавался на внутреннюю сторону трубчатой мембраны с помощью тонкой впускной трубки, проходящей внутри трубчатой мембраны вплоть до её глухого конца. Мембрана помещалась в термостат с регулируемой температурой.
Результаты эксперимента и их обсуждение

Растворимость водорода в сплавах V-Pd

Полученные *PCT*-зависимости представлены на рис. 2. Наблюдаемая растворимость водорода в чистом V в данном эксперименте близка к справочным данным [5, 6] (Рис. 2). Согласно этим данным, вплоть до концентрации *C* растворенного водорода в образце $H/M \approx 0,05$, кривые *PC* для чистого V подчиняются закону Сивертса:

$$C = S_V \sqrt{P} . \tag{1}$$

Если *C* превышает $H/M \approx 0,05$, тогда *PC*-зависимости для чистого V отклоняются от зависимости, описываемой законом Сивертса [8]. Чем ниже температура, тем более выражено это отклонение.



Рис. 2. Изотермы зависимости давления от концентрации абсорбированного водорода в сплавах замещения V–Pd с различным содержанием Pd. Приведены литературные данные как для чистого V, так и для чистого Pd. Линии соответствуют закону Сиверста (H/M∝√P). а – 400 °C, b – 350 °C, c – 300 °C, d – 250 °C

Согласно представленным данным (рис. 2), поглощение водорода в сплавах V–Pd также подчиняется закону Сивертса в определенной области концентраций водорода:

$$C = S_{V-xPd} \sqrt{P} .$$
 (2)

Однако, для сплавов V–Pd закон Сивертса (2) остается в силе до значительно более высоких концентраций поглощенного водорода, чем в случае чистого ванадия (рис. 2).

Найденная из *PCT*-данных (рис. 2) константа растворимости водорода S_{alloy} в сплавах ванадия при 300 °C, отнесённая к константе растворимости водорода S_{v} в чистом ванадии, представлена на рис. 3 в зависимости от содержания легирующего элемента в сплаве. Можно видеть, что легирование ванадия палладием чрезвычайно эффективно снижает растворимость водорода. Эффект Pd оказывается, в частности, существенно сильнее, чем действие Cr [9] и Ni [7].



Рис. 3. Способность различных легирующих элементов (Pd, Cr, Ni) снижать растворимость водорода в сплавах замещения ванадия (данные по Pd – наш эксперимент, данные по Ni и Cr взяты из работ [7] и [9], соответственно)

Температурная зависимость констант растворимости для сплавов V–Pd, а также чистых V и Pd представлена на рис. 4. Аррениусовские графики для S_{V-Pd} можно аппроксимировать прямыми линиями без каких-либо изменений в их наклоне во всем диапазоне температур (250–400 °C) для всех исследованных сплавов. Будучи экстраполироваными к 1/T = 0, эти линии пересекают ось растворимости практически в одной точке, в той же, в которой такое пересечение происходит для чистого ванадия (рис. 4) (тогда как аналогичная точка пересечения для чистого палладия расположена довольно далеко). Это свидетельствует о том, что действие Pd практически целиком обусловлено изменением энтальпии растворения, тогда как энтропийный (предэкспоненциальный) фактор при легировании почти не меняется, оставаясь близким к его значению в чистом ванадии [10]. Аналогичный результат был получен для сплавов V–Cr [9].

На основании всей совокупности полученных экспериментальных данных можно заключить, что снижение растворимости водорода при легировании ванадия палладием обусловлено изменениями в общей электронной подсистеме металла, в то время как локальные эффекты (типа блокирования мест сорбции атомов Н в ближайшем окружении атомов Pd) не играют существенной роли [10].



Рис. 4. Температурная зависимость константы растворимости, *S*, в сплавах V–Pd при разной концентрации Pd (указана в атомных процентах). Растворимость в чистых V и Pd представлена для сравнения

Проницаемость мембран по водороду

Эксперимент проводился в двух режимах (рис. 5): при давлении во входном объёме ниже и выше атмосферного. В первом случае водород на выходной стороне мембраны откачивался, а входное давление H_2 изменялось в диапазоне от 3×10^{-4} до 0,1 МПа. Во втором случае проникающий водород выпускался непосредственно в атмосферу, а давление на входной стороне изменялось от 0,1 до 1 МПа.



Рис. 5. Зависимость проникающего потока водорода от давления на входе мембраны для сплава V-7,9 ат. % Pd (эксперимент) и сплава B-1 (расчёт по справочным значениям).

Рис. 5 демонстрирует, что плотность потока водорода, проникающего сквозь композитную мембрану Pd–(V-7,9 ат. % Pd)–Pd, более чем втрое превышает плотность потока водорода сквозь мембраны из сплава палладия B-1 той же толщины. Выбранный состав сплава V–Pd (7,9 ат. % Pd) представляется близким к оптимальному, поскольку позволяет работать в практически важном диапазоне давлений (от 0,1 до 1 МПа) с высокой производительностью без разрушения сварных соединений с нержавеющей сталью.

Выводы

Найдено, что легирование ванадия палладием значительно снижает растворимость водорода. Поэтому Pd является перспективным легирующим элементом для создания водородопроницаемых сплавов ванадия с пониженной (по сравнению с чистым ванадием) водородной дилатацией. Чем выше содержание палладия в сплаве, тем выше значение концентрации абсорбированного водорода, при которой ещё соблюдается закон Сивертса. Для концентраций Pd 9,7 ат. % или выше закон Сивертса выполняется во всём исследованном диапазоне концентраций растворённого водорода при всех исследованных температурах вплоть до значений, соответствующих области концентрированных растворов ($H/M \approx 0,3$). Снижение растворимости водорода при легировании ванадия палладием происходит практически только за счет увеличения энтальпии раствора при почти постоянном энтропийном факторе. Благодаря этому эффекту снижается риск разрушения мембраны при ее охлаждении в водородной среде.

Проницаемость композитных мембран Pd–(V-7,9 ат. % Pd)–Pd оказалась более чем втрое выше, чем проницаемость мембран из сплава палладия B-1. Продемонстрировано, что снижение растворимости водорода при легировании ванадия обеспечивает устойчивую работу мембран на основе сплавов ванадия при рабочих температурах (~400 °C) и давлениях (вплоть до 1 МПа).

Список литературы

1. V. N. Alimov, A. O. Busnyuk, M. E. Notkin, A. I. Livshits. Pd–V–Pd composite membranes: hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability, J. Membrane Sci., 457 (2014) 303–312.

2. V. N. Alimov, A. O. Busnyuk, M. E. Notkin, A. I. Livshits. Pd–V–Pd composite membranes: hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability. Journal of Membrane Science 2014; 457:103–112.

3. V. N. Alimov, Y. Hatano, A. O. Busnyuk, D. A. Livshits, M. E. Notkin, A. I. Livshits. Hydrogen permeation through the Pd–Nb–Pd composite membrane: Surface effects and thermal degradation. Int. J. Hydrogen Energy 2011; 36:7737–7746.

4. J. F. Smith: in 'Binary alloy phase diagrams', (ed. J. F. Smith), Materials Park, OH, ASM International. 1989:3062–3065.

5. E. Fromm, E. Gebhardt. Gase und Kohlenstoff in Metallen. Berlin: Springer, 1976.

6. T. Schober. Vanadium-, Niobium- and Tantalum-Hydrogen. Solid State Phenomena 1996; 49-50:357-422.

7. C. Nishimura, M. Komaki, M. Amano. Hydrogen permeation characteristics of Vanadium-Nickel alloys, Materials Transactions JIM 32(5), 1991, 501–507.

8. R. Burch, F. A. Lewis. The Form of the Interaction between Palladium and Hydrogen, Platinum Metals Rev., 15, 1971, 21–25.

9. F. Lynch, J. J. Reilly, F. Millot. The absorption of hydrogen by binary vanadium-chromium alloy. J. Phys. Chem. Solids 1978; 39:883–890.

10.V. N. Alimov, A. O. Busnyuk, M. E. Notkin, E. U. Peredistov, A. I. Livshits. Substitutional_V-Pd alloys for the membranes permeable to hydrogen: hydrogen solubility at 150–400 °C, Int. J. Hydrogen Energy, 39, 2014, 19682–19690.

ЗАХВАТ И УДЕРЖАНИЕ ДЕЙТЕРИЯ В СООСАЖДЁННЫХ ВОЛЬФРАМ-ДЕЙТЕРИЕВЫХ ПЛЁНКАХ

С. В. Серушкин¹, В. М. Шарапов²

¹МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва ²ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва <u>ssv1988@mail.ru</u>

Приводятся результаты экспериментального исследования формирования соосаждённых вольфрам-дейтериевых плёнок на кремниевых подложках при распылении вольфрамовых мишеней дейтериевой плазмой магнетронного разряда. Показано, что количество захваченного в плёнки дейтерия зависит от давления дейтерия в вакуумной камере, а также от расстояния между мишенью и подложкой, и на порядки величины превышает равновесную растворимость изотопов водорода в вольфраме.

Полученные данные подтверждают предположение, что захваченный в плёнках дейтерий локализован в объёмных порах и поверхностных блистерах, образующихся в процессе роста плёнок. Количественный анализ содержания дейтерия в полученных образцах позволяет предположить, что накопление изотопов водорода в соосаждённых пленках в основном определяется быстрыми атомами дейтерия, отраженными от вольфрамовой мишени магнетрона.

Введение

Одной из важных проблем в термоядерном материаловедении остаётся проблема накопления изотопов водорода в плёнках, осаждаемых на различные компоненты разрядных камер термоядерных установок в результате взаимодействия дейтерий-тритиевой плазмы с плазмообращёнными материалами. В качестве наиболее вероятных плазмообращённых материалов ИТЭР в настоящее время рассматриваются вольфрам и углерод как материалы дивертора и бериллий как облицовочный материал камеры.

В наших предыдущих публикациях [1, 2] были приведены результаты исследования формирования соосаждённых вольфрам-дейтериевых плёнок при распылении вольфрамовых мишеней дейтериевой плазмой магнетронного разряда. В качестве материала подложки для удобства последующего анализа образцов методами обратного резерфордовского рассеяния и детектирования ядер отдачи был выбран кремний [2]. Показано, что относительное содержание захваченного в вольфрамовых плёнках дейтерия D/W изменяется в диапазоне от 0,14 до 0,37 в зависимости от расстояния между мишенью и подложкой, что на порядки величины превышает равновесную растворимость изото-

пов водорода в вольфраме. Предполагается, что захваченный в плёнках дейтерий локализован в объёмных порах и поверхностных блистерах, образующихся в процессе роста плёнок, что и определяет их структуру. В качестве примера на рис. 1 приведено изображение поверхности плёнки, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. Там наблюдается множество округлых вздутий, которые, как было предположено в [1, 2], являются либо поверхностными блистерами, либо невскрывшимися порами. Микроанализ чёрных участков показал, что это кремний, т. е. это участки вскрывшихся пор, проходящих сквозь всю толщину плёнки.

Особенностью накопления дейтерия в соосаждённых плёнках является то, что его захват происходит в процессе роста плёнки за счёт одновременного осаждения на подложку распылённых атомов вольфрама вместе с атомами дейтерия. Поэтому процессы, приводящие к накоплению дейтерия и определяющие его количество и распределение по толщине растущей плёнки, отличаются от процессов захвата изотопов водорода в уже готовые вольфрамовые мишени при их облучении ионными пучками. Кроме того, неоднозначное влияние на эти процессы оказывает давления плазмообразующего газа (дейтерия), напускаемого в вакуумную камеру для горения магнетронного разряда. Данная работа посвящена изучению этих вопросов.



Рис. 1. Микрофотография поверхности вольфрамовой пленки, полученной при расстоянии между W-мишенью и Si-подложкой 80 мм

Экспериментальная часть

Были проведены эксперименты по осаждению на кремниевые подложки вольфрамовых плёнок при различных давлениях плазмообразующего газа дейтерия в вакуумной камере: 2, 5 и 8 Па. Расстояние между мишенью и подложкой во всех трёх случаях было одинаковым и равным 120 мм. Температура подложек контролировалась термопарой и во всех экспериментах на протяжении бо́льшей части времени напыления составляла примерно 500 К. Известно, что во время осаждения пленок на поверхность подложки падают как тепловые атомы дейтерия, количество которых зависит от давления в камере, так и быстрые атомы, отражённые от мишени магнетрона и летящие на подложку. Их поток определяется коэффициентом отражения атомов дейтерия от вольфрама Y_b , который по результатам расчетов в пакете SRIM [3], при использованных в экспериментах параметрах магнетронного разряда, примерно равен 0,5. Условия экспериментов и значения потоков быстрых отраженных атомов дейтерия приведены в табл. 1.

Таблица 1

Давление, Па	Ток разряда, А/см ² (ион·см ⁻² ·с ⁻¹)	Напряжение разряда, В	Время осаждения пленки, с	Поток атомов D, отраженных от мишени, ат.см ⁻² .c ⁻¹
2	$0,08 (5,0.10^{17})$	530	$28,8\cdot10^{3}$	$2,5 \cdot 10^{17}$
5	$0,24 (1,5 \cdot 10^{18})$	530	$21,6\cdot10^{3}$	$7,5 \cdot 10^{17}$
8	$0,20(1,25\cdot10^{18})$	530	$22,8\cdot10^{3}$	$6,25 \cdot 10^{17}$

Условия экспериментов

Для определения содержания дейтерия в полученных пленках использовался метод детектирования ядер отдачи (elastic recoil detection analysis, ERD) [4]. Эта часть работы была выполнена в лаборатории взаимодействия ионов с веществом НИИЯФ им. Д. В. Скобельцына МГУ им. М. В. Ломоносова. На рис. 2 представлена схема геометрии метода. Угол падения пучка ионов Не на образцы составлял $\alpha = 72,5^{\circ}$, а детектор регистрировал энергию выбитых легких частиц (H, D) под углом $\theta = 35^{\circ}$. Пример энергетического спектра ядер отдачи на ионах Не с энергией 1,5 МэВ для образца, полученного при давлении дейтерия 8 Па, представлен на рис. 3. Наличие в спектре отчетливого пика, соответствующего протию H, объясняется присутствием влаги и других сторонних загрязнений в вакуумной камере ускорителя при проведении ERD исследованиий.

Из спектров ERD были определены профили распределения захваченного дейтерия по толщине плёнок, один из которых (для давления дейтерия 8 Па) показан на рис. 4. Толщина плёнки указана на верхней шкале рисунка.



Рис. 2. Общая геометрия ядерных методов определения состава тонких пленок



Рис. 3. Энергетический спектр образца, полученный методом ядер отдачи на ионах Не $(p_D = 8 \ \Pi a)$



Рис. 4. Распределение дейтерия по глубине плёнки, полученной при давлении 8 Па

Результаты и обсуждение

Высокая концентрация дейтерия наблюдается по всей толщине плёнки. Но её максимальная величина наблюдается в центре образца со спадом на внешней и внутренней (на границе с подложкой) поверхностях. Такой характер распределения подтверждает ранее выдвинутое предположение [1, 2], что захваченный дейтерий находится в пузырьках и порах, которые зарождаются и растут на разной глубине плёнки во время её формирования. Уменьшение концентрации дейтерия на границах плёнки, предположительно, можно объяснить тем, что часть пузырьков, находящихся вблизи обеих поверхностей, вскрывается с выделением находящегося в них дейтерия, что приводит к уменьшению концентрации в этих областях. В работе [5] сообщается о результате, отчасти похожем на данный. В W-слоях, осаждённых при магнетронном распылении в дейтериевой плазме, газ был практически однородно распределён по всей толщине плёнки. Но концентрация дейтерия уменьшалась более чем на два порядка на границе раздела между W-слоем и промежуточным медным слоем, напылённым на кремниевую подложку. С помощью ERD-анализа было определено также общее количество захваченного в плёнках дейтерия при разных давлениях. Эти данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Количество дейтерия в пленках, осажденных при различных давлениях

Давление в камере, Па	Количество захваченного дейтерия, ат./cм ²
2	28.10
5	1,5.10
8	$1.4 \cdot 10^{16}$

Видно, что с ростом давления дейтерия в вакуумной камере количество захваченного в пленках дейтерия уменьшается. При давлении 5 и 8 Па эта величина почти в 20 раз меньше, чем при 2 Па, хотя растворимость водорода в вольфраме пропорциональна \sqrt{p} , т. е. чем больше давление, тем больше должна была бы быть величина растворённого газа.

Это указывает на то, что давление плазмообразующего газа в камере впрямую не влияет на величину захваченного дейтерия. На первый взгляд этот результат не является неожиданным, так как доля захваченных тепловых атомов газа определяется их растворимостью в материале, а поскольку растворимость изотопов водорода в вольфраме очень низка [6], то и доля эта незначительна.

Но в случае растущей плёнки помимо механизма растворения надо учитывать и возможность захвата хемосорбированных на поверхности атомов дейтерия, которые, минуя стадию растворения, оказываются погребёнными под слоем осаждаемых атомов вольфрама, образуя вместе с быстрыми атомами дейтерия газонаполненные пузырьки. Сложно сказать, какая доля этих захваченных атомов определяется быстрыми атомами дейтерия, а какая – тепловыми. Можно сделать только косвенные оценки.

Частота столкновений тепловых атомов дейтерия с поверхностью плёнки намного превышает поток быстрых атомов. Действительно, число соударений v тепловых атомов газа в единицу времени при давлении p с единичной поверхностью твёрдого тела может быть оценено, используя известное выражение [7]:

$$\upsilon = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \tag{1}$$

где *m* – масса атома газа (для дейтерия $m = 3,34 \cdot 10^{-27}$ кг), $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, *T* (К) - температура (в наших экспериментах $T \approx 500$ К).

Для давлений 2, 5 и 8 Па значения v получаются равными 1,7·10¹⁹ ат/(см²·с), 4,2·10¹⁹ ат/(см²·с) и 6,6·10¹⁹ ат/(см²·с), соответственно. Эти величины на два порядка превышают поток быстрых атомов дейтерия, отраженных от мишени, который при наших условиях эксперимента (как было сказано выше)

равен ~ $5 \cdot 10^{17}$ ат/(см²·с). И если бы величина захваченного дейтерия определялась тепловыми атомами, то при 2 Па она была бы меньше, чем при более высоком давлении.

Таким образом, можно сделать вывод, что именно быстрые атомы дейтерия определяют величину захваченного в вольфраме газа. Зависимость от давления в таком случае объясняется тем, что часть быстрых атомов по пути к подложке в результате столкновений с тепловыми атомами теряет энергию и рассеивается, не долетая до подложки. И чем больше давление, тем меньше доля тех атомов, которые достигают подложку и накапливаются в ней, что и приводит к уменьшению концентрации захваченного дейтерия.

Аналогичным образом можно объяснить уменьшение концентрации захваченного дейтерия при увеличении расстояния между мишенью и подложкой, что и наблюдалось в работе [2].

Выводы

В работе экспериментально изучены особенности захвата и удержания дейтерия в соосаждённых вольфрам-дейтериевых плёнках, формирующихся на кремниевых подложках в результате распыления вольфрамовых мишеней дейтериевой плазмой магнетронного разряда.

Высокая концентрация дейтерия, захваченного в образцах, наблюдается по всей толщине пленок и не может быть объяснена равновесной растворимостью изотопов водорода в вольфраме. Об этом свидетельствуют результаты, представленные в табл. 2. Процессы, приводящие к захвату дейтерия при формировании таких пленок, отличаются от процессов, определяющих накопление изотопов водорода в вольфрамовых мишенях при их облучении ионными пучками.

Давление газа в вакуумной камере, равно как и расстояние между мишенью магнетрона и подложкой, оказывает влияние на свойства и структуру соосажденных плёнок. Показано, что количество захваченного в плёнках дейтерия определяется, в основном, потоком <u>быстрых</u> атомов дейтерия, отражённых от вольфрамовой мишени. Давление дейтерия в камере определяет интенсивность рассеяния этих атомов с потерей энергии на пути от мишени до подложки. Поэтому увеличение этого давления приводит к уменьшению количества дейтерия, захваченного в соосаждённых пленках.

Авторы выражают благодарность С. Е. Кривицкому и В. В. Затекину за помощь в проведении экспериментов и вычислений в данной работе.

Список литературы

1. Исследование взаимодействия дейтериевой плазмы с вольфрамовыми мишенями / Зимин А. М., Шарапов В. М., Кривицкий С. Е., Куликаускас В. С. // Наука и образование: электронное научно-техническое издание – 2013, № 12. – <u>http://technomag.bmstu.ru/doc/669439.html</u>. – DOI: <u>10.7463/1213.0669439</u>.

2. Влияние дейтерия на формирование тонких пленок при распылении вольфрама в дейтериевой плазме магнетронного разряда / Шарапов В. М., Зи-

мин А. М., Кривицкий С. Е., Серушкин С. В., Залавутдинов Р. Х., Куликаускас В. С. // Поверхность (в печати).

3. Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark K. The Stopping and Range of Ions in Matter. - Pergamon Press. New York. 1985. – 321 p.

4. Фельдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 344 с.

5. Alimov V. Kh., Roth J., Shu W. M., Komarov D. A., Isobe K., Yamanishi T. Deuterium trapping in tungsten deposition layers formed by deuterium plasma sputtering. J. Nucl. Mater. 399 (2010) 225–230.

6. Frauenfelder R. Solution and diffusion of hydrogen in tungsten. J. Vac. Sci. Technol. 6 (1969) 388–397.

7. Грошковский Я. Техника высокого вакуума. Мир, 1975.

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕТАЛЛЫ

А. А. Писарев, И. В. Цветков, Е. Д. Маренков, С. С. Ярко

Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, РФ <u>pisarev@plasma.mephi.ru</u>

Рассмотрены основные закономерности проницаемости водорода через металлы и роль трех факторов: диффузии адсорбционнодесорбционных процессов и взаимодействия с дефектами.

Введение

С момента, когда Кайле [1] впервые обнаружил, что водород способен проникать через металл, прошло много лет, но интерес к проницаемости водорода через металлические перегородки не ослабевает. Исследование проницаемости водорода до сих пор представляет интерес для многих инженерных приложений, в том числе в области энергетики. Это и водородная энергетика, и ядерная энергетика, и термоядерная энергетика, и тепловая энергетика. Опубликовано неисчислимое количество экспериментальных и теоретических работ в этой области. В данной статье дано краткое описание элементарных сведений о проницаемости водорода через металлические перегородки, изложенное более подробно в [2], которое дает минимально необходимое представление об этом процессе.

Элементарные процессы

Классическая схема проницаемости, которую предложил много лет назад Ванг [3], состоит из пяти стадий: 1) диссоциация молекул газа и химическая адсорбция атомов на поверхности, 2) переход атомов газа с поверхности под поверхность, то есть абсорбция, 3) транспорт атомов через перегородку с входной стороны к выходной, который в простейшем случае описывается диффузией, 4) переход атомов из под поверхности на поверхность на выходной стороне, 5) рекомбинация атомов на поверхности и десорбция молекул с нее на выходной стороне мембраны. Иллюстрация схемы Ванга показана на рисунке 1. Эта схема крайне примитизирована для облегчения описания процессов. Кроме классического процесса диссоциативной адсорбции на поверхности, иногда рассматривают процессы прямой абсорбции атомов после диссоциации и прямой рекомбинации атомов из-под поверхности, минуя хемосорбированное состояние, но необходимость введения этих процессов оправдана только при крайне высоких давлениях [4].

В условиях равновесия схема Ванга приводит к известной изотерме Ленгмюра для адсорбции на поверхности и закону Сивертса для абсорбции

в объеме материала $c_s = S p^{\frac{1}{2}}$. Здесь c_s – равновесная концентрация атомов газа в металле, погруженном в молекулярный газ при давлении *p*, константа S называется растворимостью. Не следует путать ее с константой Сивертса K_S , которая равна обратной величине растворимости (Сивертс записал свой закон как $p^{\frac{1}{2}} = K_S c_s$).



Рис. 1. Иллюстрация схемы Ванга. Показаны потоки: входящий адсорбционный поток, поток ре-эмиссии со входной стороны и проницаемости с выходной стороны, потоки с поверхности под поверхность и обратно на входной и выходной сторонах и диффузионный поток внутри мембраны

В задачах по проницаемости обычно предполагается (если речь не идет о радиационно стимулированных процессах или иных механизмов транспорта частиц), что потоки частиц в значительной степени термически активированы, то есть зависят от величины энергетических барьеров, которые частицам приходится преодолевать для элементарного прыжка, и температуры. На рис. 2 показана в примитивной форме потенциальная диаграмма водорода: слева водород находится в молекулярном виде в газе, справа – в объеме металла, а в промежутке – в адсорбированном состоянии.

Перемещение атомов водорода в кристаллических структурах в самом простом случае рассматривается как случайные прыжки атомом из одного равновесного межузельного положения в другое через некий барьер, называемый энергией активации для диффузии E_d . Концентрация описывается известным уравнением диффузии с начальными и граничными условиями. Большое количество примеров решения уравнений диффузии приведено в классической книге Кранка [5]. Диффузия через перегородки в различных случаях рассмотрена в книге Бокштейна [6].

Совместное математическое описание динамики проницаемости с учетом этих пяти стадий несколько затруднительно в ряде случаев, поэтому позже Али-Хан [7] упростил рассмотрение, введя условие локального равновесия между хемосорбированным состоянием на поверхности и абсорбированным состоянием непосредственно под поверхностью. Это позволило записать скорость десорбции как некий эффективный коэффициент рекомбинации K_{recomb} абсорбированных атомов умноженный на квадрат концентрации *с* атомов под поверхностью $J_{\text{des}} = k_{\text{rec}}c^2$.



Рис.2. Схематическое изображение зависимости потенциальной энергии атома водорода от расстояния перпендикулярно поверхности металла. Расстояние в произвольных единицах, равное x = -1, соответствует газу, x = 4 – физсорбированному состоянию молекулы, x = 5 – диссоциации молекулы на два атома, x = 6 хемосорбированному состоянию атома на поверхности, x = 8 – атому водрода в первом слое под поверхностью металла, x = 14 – межузельному положению в объеме металла. Показаны энергии активации элементарных переходов между соседними состояниями E и теплоты равновесных состояний Q.

Было предложено несколько моделей для вычисления эффективного коэффициента рекомбинации, анализ которых сделан в [8]. Это облегчило написание машинных кодов для расчетов проницаемости для различных применений. Один из часто употребляемых одномерных инженерных кодов ТМАР был написан Лонгхурстом [9].

Стационарная проницаемость через однослойную мембрану

Проницаемость часто описывают в одномерном приближении, поскольку в нем наиболее просто анализировать основные закономерности, которые качественно остаются справедливыми и для более сложных геометрий. В простейшем случае, если нет внешних полей, градиента температуры, неоднородности материала, дефектов и других осложняющих рассмотрение факторов, то проницаемость будет зависеть от растворимости, диффузии и эффектов на поверхности (абсорбции и десорбции). В стационарном случае, когда проницаемость поле некоторого переходного во времени режима достигла максимального уровня, в мембране устанавливается постоянный по глубине градиент концентрации, который вместе с коэффициентом диффузии собственно и определяет величину проникающего потока.

Если записать уравнения баланса потоков на входной и выходной сторонах мембраны с учетом потоков абсорбции, десорбции и диффузии, то

можно получить универсальное уравнение относительно концентрации на выходной стороне, нормированной на концентрацию Сивертса, которое в конечном итоге дает величину проникающего потока, равного потоку десорбции с выходной стороны. В этом уравнении присутствует два безразмерных параметра, называемых транспортными параметрами, которые объединяют все

основные параметры мембраны $W_{1,2} = \frac{k_{r1,2}S\sqrt{pL}}{D}$ и параметр асимметрии мембраны $\gamma = W_2/W_1$ [10, 11]. Здесь $k_r - эффективный коэффициент рекомбинации <math>S$ – растворимость, p – давление газа, L – толщина мембраны, D – коэффициент диффузии.

Если оба транспортных параметра много больше единицы, то скорости процессов на поверхности велики, а скорость диффузии мала. В этом случае проницаемость лимитирована диффузией (diffusion limited regime DLR). Если же хотя бы один транспортный параметр много меньше единицы, то проницаемость лимитирована одной из поверхностей: либо адсорбцией на входной поверхности, либо десорбцией с выходной поверхности. В обоих случаях это две моды режима, лимитированного поверхностью (surface limited regime SLR).

В случае DLR (большие значения *W*), концентрация на входной стороне равна Сивертсовской концентрации, а на выходной стороне – нулю, как показано на рис. 3. Проникающий поток при этом описывается классической формулой Ричардсона [12]

$$j = j_{\text{DLR}} = \frac{Dc_s}{L} = \frac{DS\sqrt{P}}{L}.$$

В случае SLR концентрационные профили плоские, так что концентрация на входной стороне и выходной стороне почти одинаковы, как показано на рис. 3 при малых значениях W_2). Если десорбция на выходной стороне подавлена, а адсорбция на входной стороне идет быстро (случай $K_2/K_1 = 0,01$ на рис. 3), то по всей мембране устанавливается концентрация, равная Сивертсовской. В обратном случае (например $K_2/K_1 = 100$ на рис. 3), концентрация в мембране много меньше Сивертсовской. В случае симметричной мембраны, когда обе стороны одинаковы ($K_2/K_1 = 1$ на рис. 3), квадрат концентрации равен половине Сивертсовской концентрации. Скорость проникновения в SLR записывается [13] как

$$j = j_{\text{SLR}} = \left(\frac{1}{k_{r1}} + \frac{1}{k_{r2}}\right)^{-1} c_s^2 = \frac{k_{r1}k_{r2}}{k_{r1} + k_{r2}} PS^2.$$

На рис. 3 показаны области существования диффузионно лимитированного режима и двух мод режима, лимитированного поверхностью.

Между этими двумя предельными режимами (DLR и SLR) принципиальная разница. В DLR проникающий поток не зависит от состояния поверхности и пропорционален корню из давления. В SLR проникающий поток не зависит от скорости диффузии и пропорционален давлению. В обоих предельных режимах в стационаре нет разницы, какая сторона мембраны является входной, а какая – выходной. В области, промежуточной между этими двумя крайними режимами, это не так.



Рис. 3. Диаграмма, режимов проницаемости и три примера (для трех значений параметра асимметрии $\gamma = 0,01$; 1; 100) зависимости безразмерных концентраций на входной и выходной поверхностях $U_1 = C_1/C_S$ и $U_2 = C_2/C_S$ от транспортного параметра на выходной стороне W_2

Для SLR характерен интересный эффект. Если условия на входной и на выходной поверхностях одинаковы, то половина атомов, проникающих в мембрану через входную поверхность, проходит через мембрану и десорбируется с выходной стороны. В асимметричном случае может оказаться, что почти весь входящий поток проникает через мембрану, независимо от ее толщины.

Режим, лимитированный поверхностью, часто экспериментально наблюдается при низких давлениях, а диффузионный режим при высоких давлениях. При изменении давления можно наблюдать переход между режимами по изменению наклона кривой lg(j) = f(lg(p)). В DLR проникающий поток пропорционален корню квадратному из давления, а в SLR он пропорционален давлению.

Скорость проникновения в DLR $j = j_{DLR}$ описывается уравнением Ричардсона и является верхним пределом для мембраны с заданным коэффициентом диффузии из-за того, что замедление процессов на поверхности при отклонении от DLR уменьшает проницаемость.

Динамика проникновения через однослойную мембрану

Для нахождения временной зависимости профиля концентрации и затем проникающего потока необходимо решать уравнение диффузии с граничными условиями, в которые входят потоки абсорбции, десорбции и диффузии Аналитическое решение возможно в двух предельных случаях

Временная зависимость для проникающего потока в DLR известна как формула Дайнеса [14].

$$j = \frac{DS\sqrt{P}}{L} \left[1 + 2\sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp\left(-\frac{D}{L^2} \pi^2 m^2 t\right) \right].$$

В SLR концентрации на входе и выходе равны. В этом случае нет необходимости решать задачу о диффузии, а достаточно рассмотреть баланс частиц в мембране. Это дает следующее решение [13]

$$j = \frac{k_{r1}k_{r2}}{k_{r1} + k_{r2}} S^2 P \operatorname{th}\left(\frac{S\sqrt{P}\sqrt{k_{r1}(k_{r1} + k_{r2})}}{L}t\right).$$

Аналитические выражения для проникающих потоков в DLR справедливы, если оба транспортных параметра велики, то есть, если $W_1 >> 1$ и $W_2 >> 1$. В SLR они справедливы, если хотя бы один транспортный параметр мал, то есть если $W_1 << 1$ или/и $W_2 << 1$. В промежуточных режимах ($W \approx 1$) аналитические формулы дают неверное описание проникающего потока, и для нахождения решения нужно пользоваться численными методами.

Для несимметричной мембраны в DLR должны одновременно удовлетворяться два условия $W_1 >> 1$, $W_2 >> 1$. Оказывается, что для выполнения условий DLR особенно важно поддерживать чистоту выходной поверхности мембраны. В случае SLR условие W << 1 требуется только одного из двух транспортных параметров, второй при этом может принимать весьма большие значения. В стационарном режиме аналитические выражения могут давать правильный результат, даже если аналитические зависимости потока от времени дают неверный результат [15].



Рис. 4. Временные зависимости проникающего потока. Точки – эксперимент с ванадием. Сплошная кривая – расчет для режима, лимитированного поверхностью. Пунктирная кривая – расчетная подгонка (растворимость и коэффициент диффузии в качестве подгоночных параметров) по формуле для режима, лимитированного диффузией

Интересно, что, несмотря на то, что зависимости проникающего потока от времени различны, их формы весьма похожи, и отличаются они лишь временным масштабом и величиной потока. Довольно яркий пример приведен на рис. 4. На нем показаны экспериментальные точки, полученные для ванадия, который должен демонстрировать типичный случай режима, лимитированного поверхностью, и две расчетные кривые: одна для SLR, а другая для DLR, полученные формальной подгонкой параметров. Видно, что они похожи. То есть согласие кривой проницаемости с каким-то аналитическим решением не являются свидетельством выполнения одного из двух режимов проницаемости.

Таким образом, по форме кривой проницаемости или накопления трудно судит о том, удовлетворяет ли эксперимент условиям DLR или SLR, или проницаемость происходит в каком-то промежуточном между ними режиме.

Определение коэффициента диффузии

Эксперименты по проницаемости часто используются для определения коэффициента диффузии и растворимости водорода в металлах. Это можно делать только в условиях, которые отвечают требованиям диффузионнолимитированного режима. Для контроля над выполнением этого режима рекомендуется проводить измерения зависимости величины стационарного проникающего потока от давления. Если эта зависимость – корневая, то эксперимент удовлетворяет условиям DLR. Если – нет, то значения коэффициента диффузии, определенные из такого эксперимента, будут ниже значения истинного коэффициента диффузии. В предельном случае режима SLR, который наиболее характерен при низких давлениях, проницаемость не зависит от коэффициента диффузии, и эксперименты по его определению вообще теряют смысл.

Диффузионный режим требует больших значений транспортного параметра, то есть сравнительно высоких давлений, большой толщины, низкого коэффициента диффузии, чистой поверхности и положительной или слегка отрицательной теплоты растворения.

Удобным способом измерения коэффициента диффузии является измерение количества прошедших через мембрану частиц от времени. Эту величину измеряют либо используя какие-либо характерные точки на зависимости проникающего потока от времени, либо по характерным особенностям на зависимости количества прошедшего через мембрану водорода от времени. Обычно проникающий поток измеряют в экспериментах, в которых выходной объем откачивается, и зависимость j(t) иногда называется кривой проницаемости. Количество прошедших частиц обычно измеряют в экспериментах, в которых выходной объем замкнут, и зависимости давления в выходном объеме от времени часто называют кривыми накопления.

Например, при больших временах кривая накопления линейно растет во времени. Наклон этой прямой по формуле Ричардсона пропорционален произведению коэффициента диффузии на растворимость, а точка пересечения этой прямой с осью времени дает так называемое время задержки t_0 , по которому I^2

определяется коэффициент диффузии. $t_0 = \frac{L^2}{6D}$. Таким образом, если эти экс-

перименты проводить при разных температурах, то из них можно найти температурные зависимости и коэффициента диффузии, и растворимости. Построив эти значения в логарифмическом масштабе в зависимости от обратной температуры можно найти энергии активации для диффузии и теплоты растворения. Кривые, построенные в таком масштабе, называются Аррениусовскими зависимостями, и если температурная зависимость является экспоненциальной, что характерно для термически активируемых процессов, то Аррениусовские зависимости являются прямыми линиями.

Если поверхность начинает играть заметную роль в экспериментах по проницаемости через материалы, которые должны демонстрировать DLR, то это может привести к ошибкам в определении коэффициента диффузии и растворимости. В этом случае нужно учитывать не только диффузию, но и процессы на поверхности. На рис. 5 приведен пример сравнения экспериментальных кривых, измеренных для стали F82H, которая должна демонстрировать DLR, с расчетным кривыми, полученными для DLR (рис. 5а,б) и в промежуточном режиме между DLR и SLR (рис.5в). Видно, что DLR действительно очень хорошо описывает кривую в целом (рис. 5,а), однако в области малых времен (рис. 5,б) есть очень небольшое различие между экспериментом и расчетом. Это различие наблюдается в ряде экспериментов и служит поводом для обсуждения в рамках различного рода моделей, предлагаемых для этого. Причина такого различия, однако, может быть гораздо прозаичнее: оно полностью исчезает, если учесть влияние эффектов на поверхности (рис. 5,в).



Рис. 5. Пример экспериментальных кривых проницаемости водорода через сталь F82H и расчета, выполненного в DLR (a, б) и в промежуточном режиме между DLR и SLR (b)

Проницаемость через многослойные мембраны

Многослойные мембраны часто встречаются на практике. В каждом из слоев есть свои значения D_i и S_i , а на границе между ними концентрации испытывают разрыв, обусловленный различием растворимости. В стационаре потоки через все слои одинаковы. На внешних границах условия записываются также как и для однослойных мембран.

Так же как и для однослойных мембран, можно ввести два транспортных параметра, которые определяют режим проницаемости $V_1 = 2K_{a1}\sqrt{P}\sum_{i=1}^n \frac{l_i}{D_i S_i}$, $V_n = 2K_{an}\sqrt{P}\sum_{i=1}^n \frac{l_i}{D_i S_i}$ и параметр асимметрии $\gamma = \frac{V_n}{V_1}$. Здесь

 l_i – толщины слоев, K_{a1} – коэффициент абсорбции на входной стороне, K_{an} – коэффициент абсорбции на выходной стороне. В многослойных мембранах также возможны DLR и SLR режимы, и условия для них в терминах V такие же, как для однослойных мембран в терминах W. В однослойной мембране параметр асимметрии зависит только от параметров, характеризующих состояние входной и выходной поверхностей. В многослойной же мембране в него входят также коэффициенты диффузии и растворимости в первом (входном) и последнем (выходном) слоях.

Стационарные проникающие потоки в предельных режимах записываются в виде

$$J_{\text{DLR}} = \left(\sum_{i=1}^{n} \frac{l_{i}}{D_{i} S_{i} \sqrt{P}}\right)^{-1} \text{ M } J_{\text{SLR}} = \frac{2K_{a1} K_{an} P}{K_{a1} + K_{an}}$$

Проницаемость в DLR не зависит от свойств поверхности, а в SLR не зависит от свойств внутренних слоев. В обоих случаях перестановка внутренних слоев мембраны не влияет на проникающий поток Перестановка внутреннего и внешнего слоя может привести к изменению характеристик поверхности и изменению режима проницаемости. Аррениусовские зависимости для проникающего потока через многослойные мембраны имеют сложный вид. Простейшие примеры для трехслойной мембраны показаны на рис. 6.

В зависимости от характерных значений энергий активации диффузии, десорбции и теплот растворения, проникающий поток может возрастать с температурой, убывать с температурой или иметь максимум при некоторой температуре. В любом случае Аррениусовская зависимость проникающего потока состоит из нескольких отрезков, каждый из которых соответствует какой-либо лимитирующей стадии: диффузии через один из слоев, или абсорбции или десорбции с поверхности на входной или выходной стороне. Каждый из этих участков Аррениусовской кривой хорошо описывается как проницаемость через однослойную мембрану, состоящую из слоя, лимитирующего проницаемость в многослойной мембране. Диффузия лимитирует проницаемость при высоких температурах, а процессы на поверхности – при низкой температуре. Наблюдается ли в эксперименте переход от DLR к SLR для заданной мембраны, это лишь вопрос о температуре, необходимой для этого.

В эксперименте обычно наблюдается, что проницаемость растет с температурой, однако расчет предсказывает, что в DLR возможно и уменьшение проницаемости с ростом температуры. Столь редкое явление можно ожидать, если сумма энергии активации для диффузии, которая всегда положительна, и теплоты растворения, которая может быть как положительной, так и отрицательной, меньше нуля.



Рис. 6. Пример расчета стационарного проникающего потока через трехслойную мембрану. Температурная зависимость состоит из трех участков, на каждом из которых проницаемость лимитирована либо диффузией через один из слоев, либо процессами на поверхности

Используя подход к описанию проницаемости через многослойные мембраны, можно получить уравнения для мембран с непрерывно меняющимися по глубине свойствами, если устремить толщину слоев к нулю.

Описание многослойных мембран оказывается полезным при рассмотрении защитных барьеров на конструкционных материалах, создаваемых для уменьшения проницаемости водорода. Для характеристики эффективности защитных слоев используется так называемый коэффициент снижения проницаемости (permeation reduction factor – PRF), который определяется как отношение проницаемости через перегородку без покрытия к проницаемости через перегородку с защитным покрытием.

Перестановка слоев в мембране может изменить количество атомов водорода в ней, даже если проницаемость при этом не изменяется. В частном случае создания защитных барьеров, уменьшение проницаемости может привести к существенному увеличению количества водорода в мембране, например, если защитные барьеры создаются на выходной стороне перегородки. Применительно к защитным барьерам от утечек трития в термоядерных реакторах, например, это неприемлемо.

Влияние шероховатости поверхности

Шероховатость поверхности – один из факторов, который может влиять на проницаемость водорода через твердотельные перегородки.

Шероховатость можно учесть, если ввести параметр $\sigma = A / A_0$, который иногда называют коэффициентом шероховатости, где A – действительная

площадь поверхности мембраны, A_0 – геометрическая площадь поверхности и для вычисления скоростей абсорбции и десорбции нужно взять произведения ($K_a = \sigma k_a$) и ($K_r = \sigma k_r$). В этом случае можно использовать одномерную модель, аналогичную простейшей модели однослойной мембраны, которую рассмотрели выше.

Для анализа специфических особенностей различных рельефов нужно решать трехмерную задачу, учитывающую эти особенности. В качестве простейшего примера можно рассмотреть систему четырехугольных пирамид на поверхности, разбить мембрану на элементарные объемы, записать уравнения баланса частиц в них и решить систему уравнений численно, как это сделано в [16].

Расчеты в трехмерной (3D) модели, показанной на рис. 7, свидетельствуют, что в случае, когда характерные размеры рельефа на поверхности много меньше толщины мембраны, линии равной концентрации в DLR искривлены только внутри выступов и в непосредственно близости от них, а в SLR концентрация примерно одинакова по всей мембране, в том числе в области поверхностной шероховатости. Тем не менее, уже на небольших расстояниях от поверхности концентрации, рассчитанные по трехмерной модели, становятся близки к концентрации, рассчитанной по одномерной модели. Это приводит к тому, что одномерная модель неплохо описывает проницаемость через перегородку, если коэффициенты абсорбции и десорбции в ней умножить на коэффициент шероховатости поверхности.





Рис. 7. Пример трехмерной поверхности в расчетах проницаемости и профили равной концентрации вблизи входной и выходной поверхности

Одинаковую степень шероховатости σ можно получить разными способами, меняя геометрию поверхности. При этом проникающий поток в DLR меняется слабо, а в SLR не меняется вообще, если σ остается неизменной. Некоторое влияние может оказывать изменение средней толщины мембраны при изменении высоты рельефа.

Одномерная модель дает хорошее согласие с трехмерной моделью не только в стационарном режиме, но и в переходных режимах, поэтому ее вполне возможно использовать для анализа влияния шероховатости на динамику проницаемости. В диффузионном режиме форма кривой проницаемости и абсолютные значения не зависят от шероховатости, как на входной, так и выходной поверхности вообще. В SLR увеличение шероховатости, как на входной, так и на выходной поверхности всегда ведет к увеличению проникающего потока. Форма кривой проницаемости при этом меняется: увеличение шероховатости на входе несколько ускоряет проникновение в металл и проникновение через перегородку.

Изменения проницаемости и накопления, связанные с шероховатостью, аналогичны изменениям, связанным с коэффициентами абсорбции и рекомбинации. В режиме DLR накопление водорода не зависит от шероховатости σ . В режиме SLR шероховатость на входной стороне и выходной стороне приводит к увеличению накопления водорода за счет увеличения абсорбционного потока. Одновременно это приводит и к росту проникающего потока. Шероховатость на выходной стороне (при постоянном абсорбционном потоке) приводит к увеличению проникающего потока и снижению накопления водорода. В частности если поверхность изначально гладкой SLR мембраны сделать шероховатой, то проницаемость увеличится в $2\sigma/(\sigma + 1)$ раз независимо от того, какая сторона становится шероховатой, а если шероховатой становятся обе стороны, то проницаемость увеличивается в σ раз.

Влияние трещин в защитном слое

Для предотвращения проникновения изотопов водорода через материалы используют разнообразные барьерные слои. Барьером является или оксидный слой или иное покрытие. Ожидаемый коэффициент уменьшения проницаемости за счет использования барьерных слоев составляет около 10000. Однако реально эта величина не превышает 100 и может уменьшаться до 10. Одной из причин резкого снижения барьерного эффекта может являться наличие трещин в материале покрытия.

Если предположить, что материал защитного слоя абсолютно непроницаем для водорода, однако в нем имеются трещины или иные несовершенства, которые позволяют молекулам водорода проникать через них и затем в конструкционный материал, то в этом случае проницаемость водорода будет зависеть от доли открытой поверхности в трещинах $\alpha = S_{ann}/S_m$.

Ситуацию с трещинами можно рассматривать также как ситуацию с рельефом. Можно либо решать трехмерную задачу численно, либо рассмотреть одномерную задачу, в которой коэффициенты абсорбции и рекомбинации на поверхности с трещинами уменьшены в 1/а раз, как сделано в [17]. Если

расстояния между трещинами много меньше толщины мембраны, то одномерная задача дает весьма хорошее приближение.

На рис. 8 показан пример трехмерной модели мембраны с трещиной и пример контуров равной концентраций под поверхностью на разных глубинах для случая, когда покрытие организовано на входной стороне.



Рис. 8. Трехмерная модель мембраны с покрытием с трещинами и контура равной концентрации под поверхностью

В рамках трехмерного численного расчета оказывается, что для DLR перепад концентрации между зонами, открытыми для абсорбции из газа, и зонами, находящимися под защитным покрытием, мал, а в случае SLR этот перепад вообще незаметен. Почти равномерное распределение концентрации вблизи входной поверхности делает правомерным использование одномерного приближения.

В частности если покрытие организовано на входной стороне, то рассмотрев баланс потоков частиц в голой и защищенной мембране, можно найти коэффициент уменьшения проницаемости PRF. В случае SLR, он равен $(\alpha + 1)/2\alpha$, а в случае DLR он равен $\alpha[(1 + 4W^2)^{1/2} - 1]/[(1 + 4\alpha^2W^2)^{1/2} - 1]$, где W – транспортный параметр незащищенной симметричной мембраны. При дополнительном условии $\alpha W \ll 1$ (стремлении α к нулю) PRF в DLR стремится к $1/\alpha W$.

На рис. 9 показано семейство зависимостей коэффициента уменьшения проницаемости от степени растрескивания поверхности для различных значений транспортного параметра защищаемой мембраны.

С увеличение степени растрескивания α проникающий поток через мембрану с защитным слоем возрастает и в конечном итоге становится таким же, как и через незащищенную мембрану, т. е. защитное покрытие перестает играть свою роль (PRF = 1). Быстрее всего (при малых α) деградация защитных свойств происходит, если защищаемая мембрана работает в DLR режиме (W >> 1). Например, при $W = 10^4$ коэффициент подавления проницаемости составляет всего около 10 уже при $\alpha = 10^{-5}$, при $\alpha = 10^{-4}$ он уменьшается примерно до 2, а при $\alpha = 10^{-3}$ эффективность защитного барьера практически сводится к нулю, так что защищенная мембрана почти не отличается от незащищенной.



Рис. 9. Семейство зависимостей коэффициента уменьшения проницаемости от степени растрескивания поверхности для различных значений транспортного параметра защищаемой мембраны. Символы = расчет по трехмерной модели, линии – расчет по аналитической модели. Транспортный параметр изменяется от 10⁻² (максимальные значения PRF в SLR) до 10⁴ (минимальные значения PRF в DLR)

Проницаемость в поле дефектов

Традиционный подход к описанию влияния дефектов на проницаемость заключается в том, что дефекты рассматриваются как центры захвата диффундирующих атомов, что приводит к накоплению водорода в них и замедлению его проникновения через перегородку.

Захват водорода дефектами возможен, если потенциальная энергия атома водорода в области дефекта меньше, чем в обычном междоузельном положении. Разница между энергией атома в нормальном положении и в дефекте называется энергией связи атома водорода в дефекте E_b , а энергия активации для выхода из дефекта равна сумме энергии связи и энергии активации для диффузии $E_t = E_b + E_d$, если не существует дополнительных барьеров для перехода между связанным и несвязанным состояниями.

Изменение концентрации в дефектах записывается по-разному, но идеология этой записи всегда одинакова. Концентрация растет за счет диффузионного притока в дефекты из междоузлий (этот член пропорционален коэффициенту диффузии, концентрации водорода в междоузлиях и количеству пустых дефектов) и уменьшается за счет выхода атомов из дефектов за счет преодоления барьера E_t (этот член пропорционален концентрации атомов водорода в дефектах и скорости скачков из них). Один из видов записи изменения концентрации в дефектах:

$$\frac{dc_t}{dt} = 4\pi R \Big[(n_t - c_t) \cdot c \cdot D_0 e^{-E_d / kT} - c_t \cdot \mu n_a D_0 e^{-E_t / kT} \Big]$$

где c – концентрация в растворе, n_t – концентрация дефектов, c_t – концентрация в дефектах. Первое слагаемое описывает захват в дефекты, а второе – выход водорода из дефектов.

Если характерное время заполнения ловушек водородом (равное характерному времени скачка на одно межузельное расстояние) и характерное время выхода атомов водорода из ловушек много меньше характерного диффузионного времени, то можно считать, что в любой момент существует локальное равновесие между захваченным и свободным водородом, то есть потоки атомов водорода в дефекты и из дефектов примерно равны. В этом случае значение концентрации захваченных в ловушки атомов водорода определяется в каждой точке пространства соотношением:

$$c_t = \frac{n_t c}{n_a + c}$$

где $n_q = \mu \cdot n_a \cdot \exp(-E_b / kT)$. Если энергия связи водорода с ловушкой велика, то $n_q \ll c$ и $c_t = n_t$, т. е. все ловушки будут заполнены. Если энергия связи мала, то $n_q \gg c$, и концентрация захваченного в ловушки водорода пропорциональна концентрации свободного водорода:

$$c_t = \frac{n_t c}{n_q}$$

Уравнение диффузии в поле дефектов обычно записывается в виде:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial c_t}{\partial t},$$

Если считать, что дефекты равномерно распределены по всей толщине материала и в каждой точке пространства существует локальное равновесие между свободным и связанным водородом, то:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

где _{*D*_{eff} – эффективный коэффициент диффузии в поле ловушек, равный}

$$D_{eff} = D\left(1 + \frac{n_t}{n_q}\right)^{-1} = D\left[1 + \frac{n_t}{n_a} \frac{1}{\mu} \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right)\right]^{-1}.$$

Таким образом, уравнение диффузии в поле дефектов переписано в виде обычного уравнения диффузии, в котором вместо нормального коэффициента диффузии свободного водорода по междоузлиям стоит эффективный коэффициент диффузии, который меньше обычного коэффициента D за счет захвата водорода в ловушки в процессе переноса атомов от входной к выходной стороне перегородки. Важно отметить, что это уравнение справедливо, только если концентрация водорода в растворе и степень заполнения ловушек водородом малы.

Такое описание транспорта водорода в поле дефектов с использованием D_{eff} можно назвать моделью эффективного коэффициента диффузии. Оно было предложено Мак-Набом и Фостером [18] и широко используется для случаев, когда роль дефектов, являющихся ловушками для водорода, существенна.

При экспериментальном определении коэффициента диффузии, например по времени задержки, часто наблюдается излом на Аррениусовских зависимостях, как показано на рис. 10. При низких температурах дефекты активно захватывают водород, и измеряемая в эксперименте кажущаяся энергия активации для диффузии соответствует энергии активации эффективного коэффициента диффузии, равной $E_t = E_b + E_d$. При высоких температурах дефекты не удерживают водород, и не влияют на диффузию, которая происходит с нормальной энергией активации E_d . Следует обратить внимание на то, что здесь возможна ошибка, связанная с тем, что при низких температурах дефекты могут оказаться в состоянии, близком к насыщению водородом, и в этом случае условие применимости приближения Мак-Наба и Фостера может не выполняться, а значение E_t , вычисленное по наклону $\ln D_{eff}(1/T)$, будет заниженным.



Рис. 10. Схематичное изображение Аррениусовской зависимости коэффициента диффузии. Показаны две температурные области, в которых влияние дефектов существенно (низкие температуры) и несущественно (высокие температуры)

Сравнение численных расчетов уравнения диффузии в поле дефектов с расчетами по модели эффективной диффузии показывает, что модель эффективного коэффициента диффузии отлично описывает профиль концентрации растворенного водорода. Это неудивительно, если принять во внимание идеологию появления модели эффективного коэффициента диффузии.

При анализе роли дефектов важно, что дефекты приводят к уменьшению концентрации растворенного водорода только в переходной стадии проникновения ($\tau \ll 1$). Расчеты по полной модели и по модели эффективного коэффициента диффузии свидетельствуют, что стационарный профиль растворенного водорода в присутствии дефектов такой же, как и без дефектов. Соответственно, присутствие дефектов приводит только к увеличению времени задержки проницаемости и уменьшению проникающего потока на начальной стадии

проникновения, но в установившемся режиме не влияет на величину проникающего потока. Время задержки прямо пропорционально количеству частиц, которые накапливаются в образце в растворе и дефектах, и задержка проницаемости при наличии дефектов связана с необходимостью заполнения дефектов по мере диффузии вглубь образца. После заполнения дефектов водород уже не захватывается в них и дефекты не влияют на проникновение

За счет захвата в дефекты, общее количество водорода в металле больше, чем количество свободного водорода, которое фигурирует в модели эффективного коэффициента диффузии.

При использовании модели эффективного коэффициента диффузии следует иметь в виду очень важное обстоятельство, связанное с тем, что эта модель хорошо описывает профиль концентрации, но дает неверное значение величины проникающего потока. На рис. 11 показаны профили концентрации подвижного водорода (в случае диффузии в поле дефектов в мембране есть также водород, связанный дефектами) в разные моменты времени и кривые проницаемости, рассчитанные в режиме DLR в трех разных моделях: диффузия с нормальным коэффициентом в поле дефектов, диффузия с нормальным коэффициентом диффузии без дефектов и диффузия с эффективным коэффициентом диффузии. Диффузия в поле дефектов и диффузия с эффективным коэффициентом диффузии дают абсолютно одинаковые профили в любой момент времени. В случае диффузии без дефектов, концентрация растворенного водорода в переходном режиме выше, чем в случае диффузии в поле дефектов и диффузии с эффективным коэффициентом диффузии. В стационарном режиме все концентрации подвижного водорода одинаковы. Стационарная проницаемость при диффузии в поле дефектов и диффузии без дефектов одинаковы, наличие дефектов уменьшает проникающий поток лишь в переходном режиме при малых временах. Проницаемость, рассчитанная в модели эффективного коэффициента диффузии дает заниженное значение, поскольку, коэффициент диффузии в этой модели ниже настоящего коэффициента диффузии, а концентрация подвижного водорода такая же, как при диффузии в поле дефектов. По этой причине использование эффективного значения коэффициента диффузии при обработке экспериментальных данных часто дает завышенное значение растворимости.

Несмотря на то, что модель эффективного коэффициента диффузии дает заниженное значение проникающего потока, форма кривой проницаемости правильная, поскольку профиль концентрации правильный. Поэтому, если отнормировать поток проницаемости, расчитанный по модели эффективного коэффициента диффузии, умножив его на отношение $D \kappa D_{eff}$, то этот отнормированный поток отлично согласуется с расчетами по модели диффузии в поле дефектов.

Попытки применения эффективного коэффициента диффузии в SLR режиме обречены на неудачу. Это неудивительно, поскольку в SLR профили и проникающие потоки не зависят от коэффициента диффузии и определяются константами, характеризующими процессы на поверхности.



Рис. 11. Профили концентрации подвижного водорода в разные моменты времени (а) и кривые проницаемости (б), рассчитанные в режиме DLR в трех разных моделях: диффузия с нормальным коэффициентом в поле дефектов, диффузия с нормальным коэффициентом диффузии без дефектов и диффузия с эффективным коэффициентом диффузии

Влияние пор

Поры, в отличие от ноль-мерных, одномерных и двухмерных дефектов, имеют свободную поверхность и объем. Поэтому они могут захватывать водород в хемосорбированное состояние на поверхности и накапливать водород в молекулярном состоянии в объеме поры.

Переходы атомов водорода из растворенного состояния на поверхность пор, десорбция с поверхности поры в ее объем и обратные процессы диссоциативной хемосорбции на поверхности поры из ее объема и переход с поверхности в растворенное состояние описываются точно также как аналогичные процессы на входной или выходной сторонах мембраны. При этом поверхность пор, как правило, является чистой, поэтому энергия активации хемосорбции мала, и процессы на поверхности пор происходят быстро.

Уравнение диффузии в поле пор можно качественно записать также, как и уравнение диффузии в поле точечных дефектов, введя в нем два члена, один из которых ответственен за захват в поры, а второй – за освобождение из пор за счет обратного растворении молекулярного водорода в решетку.

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} + (2K_a p(x) - K_r n^2(x,t)) \frac{n_p S_p}{(1 - n_p V_p)}.$$

Здесь n – концентрация растворенного водорода в металле. V_p – средний объем поры, S_p – средняя площадь поверхности поры, n_p – концентрация пор

в материале. Произведение концентрации пор и среднего объема пор определяет долю объема пор от общего объема мембраны, т. е. пористость материала: $\eta = n_p V_p$.

Уравнение для давления водорода в порах запишется как:

$$\frac{dp(x,t)}{dt} = \left(\frac{K_r n^2(x,t)}{2} - K_a p(x)\right) \frac{S_p}{V_p} kT.$$

Полезно иметь в виду следующее обстоятельство. Если размеры пор малы, то длина свободного пробега молекул водорода в поре может оказаться больше характерного размера пор. В этом случае газ в поре уже не будет идеальным (ультраразреженным). Однако формула p = nkT, которая определяет поток абсорбции, остается в силе и в этом случае. На рис. 12 показана модель расчета проницаемости в поле пор и профили концентрации в растворе и давления в порах в различные моменты времени.



Рис. 12. Модель расчета проницаемости в поле пор (а) и профили концентрации в растворе (б) и давления в порах (б) в различные моменты времени

Поведение водорода при диффузии через пористую среду и при диффузии через среду с обычными ноль-мерными дефектами имеют как общие, так и отличительные черты. С течением времени профиль концентрации становится линейным, что соответствует выходу проникающего потока на стационарный уровень. Однако, профиль концентрации молекулярного водорода в порах нелинейный. Это связано с тем, что вход в дефекты из раствора пропорционален концентрации в растворе, а вход из раствора в объем пор пропорционален квадрату концентрации в растворе. Это приводит к следующему соотношению между давлением в поре и концентрацией в растворе:

$$p(x) = S^2 n^2(x)$$

Таким образом, давление в порах в любом месте мембраны связано соотношнием Сивертса с концентрацией в растворе в этом месте. Это является следствием локального равновесия между газом в порах и атомами в растворе. Давление в порах растет как квадрат концентрации в растворе. Вблизи входной границы концентрация в растворе близка к Сивертсовской, а давление в порах близко к давлению молекулярного газа на входной стороне мембраны.

Как и в случае с дефектами, захват в поры приводит к увеличению времени задержки проникающего потока, а стационарный проникающий поток одинаков как в отсутствии, так и при наличии пор.

Особенностью проницаемости в DLR в присутствии пор является то, что время задержки проницаемости через мембрану не зависит от средней площади поверхности пор. Это объясняется тем, что площадь поверхности пор в процессах на границе поры играет качественно такую же роль, как и коэффициент абсорбции на ее поверхности, а в DLR процессы на поверхности происходят быстро и от них ничего не зависит. В этом случае задержка проницаемости определяется не поверхностью, а объемом пор. Чем больше объем пор, тем больше времени необходимо для их заполнения, тем больше время задержки проницаемости и время выхода ее на стационарное значение.

Давление водорода на входной стороне и давление водорода в порах вблизи входной стороны одинаковы в равновесии. Поэтому при изменении температуры мембраны давление в порах вблизи входной стороны остается неизменным, несмотря на то, что концентрация в растворе изменяется. Тоже самое происходит и в объеме мембраны. Концентрация изменяется по толщине линейно, а давление в порах пропорционально квадрату концентрации. В результате давление в порах и в объеме мембраны не изменяется с температурой. Количество же водорода в поре при определенном давлении обратно пропорционально температуре. Таким образом, количество водорода, накопленного в порах, обратно пропорционально температуре и прямо пропорционально давлению на входной стороне.

Заключение

Физическая модель для описания проницаемости через перегородку, основанная на диссоциативно-рекомбинационных процессах на входной поверхности и диффузии через тело перегородки, которая была предложена Вангом более 70 лет назад, так и не была заменена чем-то принципиально новым до сих пор. Анализ влияния процессов на поверхности и в объеме остается интересным для теоретиков и крайне важным для экспериментаторов. Несмотря на кажущуюся простоту экспериментов по проницаемости, эти эксперименты чрезвычайно сложны на самом деле, поскольку их результаты зависят от многих, казалось бы, незначительных факторов. Эти эксперименты требуют особой аккуратности. Часто пренебрежение мелкими деталями в эксперименте чревато серьезными ошибками в интерпретации результатов.

Список литературы

1. L. Cailletet, Compt. Rend. 58(1864)327.

2. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008, 143 с.

3. Wang J. // Proc. Cambridge Philos. Soc. 32(1936)657.

4. Andrew P. L., Haasz A. A. // J. Appl. Phys. 72(1992)2749.

5. Crank. J. The mathematics of diffusion. Oxford University Press, 1975. 421p.

6. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 124 с.

7. Ali-Khan I., Dietz K. J., Waelbroeck F. G., Wienhold P. // J. Nucl. Mater. 76&77(1978)337.

8. Pisarev A. A., Ogorodnikova O. V. // J. Nuclear Materials, 248(1997)52.

9. Longhurst G. // J. Nuclear Mater., 131(1985)61.

10. Waelbroeck F., Wienhold P., Winter J. et al. // KFA Jülich Report Juül. 1966. Jülich. 1984.

11. Pisarev A. // Journal of Membrane Science, 335(2009)51.

12. Richardson O. W., Nicol J., Parnell T. // Phylos. Mag. 8(1904)1.

13. Pisarev A., Shestakov V., Hayakawa R. et al. // J. Nuclear Materials, 320(2003)214.

14. Daynes H. // Proc. Roy. Soc., A97(1920) 286.

15. Pisarev A., Bacherov A. // Physica Scripta, 108(2004),124.

16. Pisarev A., Tsvetkov I., Yarko S., Tanabe T. // American Institute of Physics Conference Proceedings, 837(2006)238.

17. Pisarev A., Tsvetkov I., Yarko S. // Fusion Engineering and Design, 82(2007)2120.

18. McNabb A., Foster P.K. // Trans. IAME., 227(1963)618.

СЕКЦИЯ 2

ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА НА СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СТАЛИ X18H10T, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ДЕЙТЕРИЯ. ЧАСТЬ 2. ОБЛУЧЕНИЕ ПРИ 100 К

А. Н. Морозов¹, В. И. Журба¹, И. М. Неклюдов¹, А. В. Мац¹, А. Д. Рудь², Н. А. Черняк¹, В. А. Проголаева¹

¹Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина ²Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина morozov@kipt.kharkov.ua

Изучены спектры термодесорбции дейтерия из образцов аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T, предварительно имплан-тированных ионами дейтерия в интервале доз $3 \times 10^{15} - 5 \times 10^{18} \text{D/cm}^2$ при температуре 100 К. Кинетика развития структурных превращений в имплантационном слое стали прослежена по спектрам термодесорбции дейтерия в зависимости от концентрации имплантированного дейтерия. При насыщении аустенитной коррозионно-стойкой стали Х18Н10Т дейтерием с помощью ионной имплантации происходят структурно-фазовые изменения в зависимости от дозы имплантированного дейтерия. Предельно достижимая концентрация дейтерия в стали составляет C = 1 (ат.D/ат.мет. = 1/1). Увеличение концентрации дейтерия до C ≤ 0,5 приводит к формированию молекул дейтерия в кристаллической структуре, в дополнение к твердому раствору дейтерия в стали. При достижении концентрации дейтерия C ≈ 0,5 присутствие молекул дейтерия вызывает процесс сдвигового мартенситного структурного превращения в стали. При этом формируются характерные для мартенситных превращений полосы, кристаллическая структура ОЦК и ферромагнитная фаза. Помимо этого при концентрациях $C \ge 0,5$ в стали образуются две гидридные фазы, температура распада которых 240 К и 275 К. Гидридные фазы формируются в образовавшейся в результате мартенситного структурного превращения ОЦК структуре стали.

1. 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 используется для изготовления внутрикорпусных устройств ядерных реакторов деления. Широкое использование аустенитных коррозионно-стойких сталей как конструкционных материалов элементов реакторов деления требует детальных знаний об их поведении в условиях радиационного влияния, накопления газовых примесей и, прежде всего, изотопов водорода [12–14, 23, 24]. К сожалению, несмотря на необходимость и важность систематических исследования поведения изотопов водорода в сталях, этим исследованиям уделено недостаточно внимания.

Одним из наиболее информативных методов исследования поведения водорода в материалах является метод термодесорбционной спектрометрии (ТДС). Наряду с определением температурных диапазонов удержания и выделения внедренного водорода, определением термоактивационных параметров и установлением количественных характеристик эмиссии-реэмиссии водорода, метод ТДС показал хорошую корреляцию спектров термоактивированного выделения водорода с фазовыми превращениями в системах метал-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 серии статей представлены результаты исследования структурных изменений, индуцированных ионно-имплантированным дейтерием, в зависимости от дозы имплантированного дейтерия при разных температурах облучения аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T. В настоящем сообщении представлена вторая часть исследования, выполненная на образцах, имплантированных дейтерием при температуре 100 К (II). Такая температура обеспечивает низкую диффузионную подвижность дейтерия и, следовательно, высокую концентрацию дейтерия в имплантационном слое. Первая часть исследования, выполненная на образцах, имплантированных дейтерием при температуре 295 К (I) была представлена, на конференции IHISM-2012 [28]. В последующих статьях будут представлены результаты исследования структурных изменений в стали X18H10T, имплантированной ионами дейтерия в диапазоне температур 380–900 К (III) и 240 К (IV).

2. 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 [29].

Предварительная имплантация образцов производилась ионами дейтерия с энергией 12 кэВ/D (D₂⁺ энергии 24 кэВ) плотностью тока 5 мкА/см² в интервале доз 3×10^{15} – 5×10^{18} D/см² при температуре образца $T_{oбn}$ ~100 К. Низкая температура выбрана для ограничения диффузионной подвижности дейтерия в образцах и изучения его поведения в широком диапазоне концентраций, создаваемых в имплантационном слое.

Образцы аустенитной коррозионностойкой стали X18H10T (табл. 1) размером $10 \times 5 \times 0,3$ мм³ крепились на нагревателях из этой же стали размером $40 \times 5 \times 0,3$ мм³. Площадь облучения S = 0,3 см². Перед облучением образцы подвергались кратковременному отжигу (в течение 1 мин) при температуре 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 нагревались со скоростью ~3,5 К/с до температуры ~1700 К с одновременной регистрацией спектра десорбции ионов D⁺₂ (4 а.е.м.). Десорбция происходит в составе молекул. Парциальное давление дейтерия в аналитической камере измерялось монопольным массспектрометром АПДМ-1(Санкт-Петербург) в динамическом режиме.

Нагрев образцов включался непосредственно после выключения ионного пучка. Измерение температуры осуществлялось вольфрам-рениевой термопарой BP5/20, прикрепленной к образцу. Суммарное количество дейтерия, выделившегося из образца, определяли по площади, лежащей под кривой газовыделения.

Исследование структуры проводилось с помощью электронной микроскопии 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 \emptyset 3 мм (диаметр определялся держателем образца для микроскопа) и производилось окончательное утонение в этом же растворе.

Таблица 1

	С	Cr	Ni	Ti	Mn	Si	Р	S	Fe
X18H10T	~0,1	17,1–	9,6–	0,45–	1,0-	0,4–0,43	0,03	0,01	Ост.
		18,5	10,2	0,56	1,2				

Химический состав стали Х18Н10Т в вес. %

Рентгеноструктурные исследования образцов проводили на дифрактометре HZG-4 в CuKα-излучении (β-фильтр).

Проведены измерения магнитных характеристик стали X18H10T и железа в замкнутой магнитной цепи по схеме пермеаметра, при этом образец в форме пластины располагался в аксиальном (перпендикулярном к его плоскости) поле. Методика эксперимента и использованное оборудование подробно представлены в работе [30].

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Кинетика развития спектра термодесорции дейтерия в зависимости от дозы имплантированного дейтерия

Наиболее характерные спектры термодесорбции дейтерия, для различных доз имплантированного дейтерия приведены на рис. 1. Видно, что для низких имплантационных доз (см. рис. 1) спектр термодесорбции ионноимплантированного дейтерия представляет единственный пик с максимумом при $T_{\rm M} \sim 405$ K, который мы назвали пиком *a*. Наличие единственного пика в спектре термодесорбции дейтерия при низких его концентрациях позволяет сделать вывод, что он характеризует образование фазового состояния твердого раствора дейтерия в стали. Температура его максимума не зависит от дозы внедренного дейтерия (см. рис. 2). Концентрация дейтерия, находящегося в имплантационном слое, для дозы 1.8×10^{16} D/см² соответствует величине ~2 ат.%D.

Второй, более высокотемпературный пик (пик **b**, температура максимума $T_{\rm M} = 500$ K), при низких концентрациях дейтерия практически сливается с низкотемпературным пиком. Увеличение дозы имплантированного дейтерия сопровождается ростом интенсивности этого пика и появлением небольшой по интенсивности протяженной по температурной шкале области десорбции дейтерия в диапазоне температур 500–800 К (пик **c**). Наличие протяженной по температурной шкале области десорбции дейтерия свидетельствует о том, что помимо фракций с дискретными значениями энергии активации термодесорбции присутствует газовый поток, энергия активации которого плавно меняется в широких температурных интервалах. Эту протяженную по температурной шкале область десорбции дейтерия мы идентифицируем как аморфное фазовое состояние твердого тела, наличие которого является необходимым при осуществлении структурных изменений.

Превышение дозы имплантированного дейтерия $1,8 \times 10^{17}$ D/cm² сопровождается постепенным уменьшением температуры максимума пика **b** и при дозе $6,4 \times 10^{17}$ D/cm² ее величина соответствует 430 К. При этом в процессе увеличения имплантационной дозы происходит существенное изменение геометрического вида этого пика спектра термодесорбции. Он приобретает характерный специфический вид: с резким, почти вертикальным, фронтом и медленно спадающим высокотемпературным участком.

Основной причиной наблюдаемого уменьшения температуры максимума пика b может служить как образование напряжений в результате роста концентрации внедренного дейтерия, так и наличие аморфной компоненты в структуре стали (пик c).

Эта температурная область появляется практически одновременно со вторым пиком в спектре термодесорбции дейтерия, имеет максимальную интенсивность (количество десорбированного дейтерия в пике c) при дозе $6.4 \times 10^{17} \, \text{D/cm}^2$ и уменьшение интенсивности при дальнейшем увеличении дозы имплантированного дейтерия.







Рис. 2. Спектры термодесорбции дейтерия из образцов стали X18H10T, имплантированных низкими дозами ионов дейтерия (пик *a*): 3×10¹⁵ D/см²; 1,1×10¹⁶ D/см²; 1,8×10¹⁶ D/см²

При дозах выше 6.5×10¹⁷ D/см² происходит качественное изменение спектра термодесорбции дейтерия, проявляющееся в появлении низкотемпературной области десорбции дейтерия, свидетельствующее о появлении нового фазового состояния, которое можно рассматривать как образование гидрида. Вывод об образовании гидрида сделан на основе данных, полученных нами при изучении спектров термодесорбции дейтерия из Pd [25] и Ti [26]. В этих работах показано, что образование гидридов отображается в спектре термодесорбции дейтерия появлением более низкотемпературных пиков.

Из приведенных спектров термодесорбции дейтерия видно, что при дозе облучения 7×10^{17} D/cm² в спектре наблюдается помимо ранее наблюдаемых пиков **b** и **c** только один сильно размытый пик с центром тяжести 275 К, который обусловлен образованием гидрида (пик **d**).

По мере увеличения дозы этот пик растет по амплитуде и в спектре появляется второй пик с максимумом при температуре 240 К (пик e). При дозе $1,5 \times 10^{18}$ D/см² амплитуды этих низкотемпературных пиков практически становятся одинаковыми (рис. 1). Дальнейшее увеличение дозы имплантированного дейтерия приводит к интенсивному росту интенсивности самого низкотемпературного пика спектра термодесорбции дейтерия и он становится превалирующим.

При этом интенсивность пиков b и d уменьшается. Наличие в спектрах термодесорции дейтерия отчетливо выраженных пиков d и e позволяет сделать важный вывод о том, что в системе сталь-дейтерий, существует две гидридные фазы, распадающиеся при температурах 240 К и 275 К. Из рис. 1 также видно, что, самая низкотемпературная гидридная фаза (пик e) образуется как за счет вновь имплантированного дейтерия, так и за счет ранее образованных более высокотемпературных фаз (пики d, b и c).

Отметим, что образование низкотемпературных областей десорбции дейтерия сопровождается появлением протяженной по температурной шкале области десорбции дейтерия в диапазоне температур 270–430 К, что служит дополнительным подтверждением о том, что аморфное фазовое состояние твердого тела является необходимым при осуществлении структурных изменений.

3.2. Количество дейтерия в различных фазовых состояниях системы дейтерий-сталь

Используя спектры термодесорбции дейтерия из образцов стали X18H10T, облученных различными дозами, построена зависимость общего количества дейтерия C(F), десорбированного из образца, от дозы облучения F. Эта зависимость представлена на рис. 3. На этом же рисунке приведены зависимости количества дейтерия, десорбирующегося из трех наиболее интенсивных пиков, наблюдавшихся в спектрах термодесорбции.



Линейная зависимость количества внедренного дейтерия от дозы облучения сохраняется лишь до дозы $\mathbf{F} = 1,3 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$. Затем наблюдается резкое отклонение от линейности и тенденция к выходу на насыщение при дозе $1,5 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$, но истинное насыщение не достигается. В этом случае избыточный дейтерий преимущественно десорбируется из стали и лишь малая часть дейтерия достигает поверхности раздела дейтерид стали – сталь, обеспечивая рост дейтерида вглубь образца и возрастание количества захваченного дейтерия.

Оценки концентрации имплантированного дейтерия выполненны с учетом количества атомов металла в имплантационном слое и количества имплантированного дейтерия. При этом считалось, что имплантированный дейтерий имеет низкую диффузионную подвижность в стали, охлажденной до температуры 100 К, и практически весь находится в имплантационном слое. Результаты такой оценки показали, что насыщение стали X18H10T дейтерием достигается при концентрации дейтерия C (ат.D/ат.мет) ~ 1,0. При построении кривой C(F), учитывалось, что коэффициент отражения от поверхности стали для ионов D⁺ с энергией 12 кэВ на дейтрон составляет около 10 % [31].

На начальном этапе роста имплантационной дозы происходит образование фазового состояния твердого раствора дейтерия в стали (пик α с температурой максимума 405 К с концентрацией C = 0,02 ат.D/ат.мет = 2ат.% дейтерия) и двух областей десорбции дейтерия в диапазоне температур 430–800 К (см. рис. 1, пики b и c), суммарная концентрация которых достигает величины C = 0,5 ат.D/ат.мет.

Превышение концентрации дейтерия в стали $C \ge 0,5$ ат.D/ат.мет. приводит к появлению низкотемпературной области десорбции дейтерия. Вначале образуется гидридная фаза, распадающаяся при температуре 275 К (пик *d* на рис. 1) и затем, с небольшой задержкой по дозе, вторая гидридная фаза с температурой распада 240 К (пик *e*). Рост количества дейтерия в гидридной фазе, распадающейся при температуре 275 К (пик *d* на рис. 1), продолжается до достижения концентрации C = 0,5 ат.D/ат.мет. При этом происходит уменьшение интенсивности ранее образованных более высокотемпературных фаз (пики *b* и *c*).

Образование наиболее низкотемпературной гидридной фазы, распадающейся при температуре 240 К (пик *e* на рис. 1), происходит как за счет вновь имплантированного дейтерия, так и за счет ранее образованных более высокотемпературных фаз (пики *d*, *b* и *c*). Максимальная концентрация дейтерия в низкотемпературной фазе стали достигается при C = 0,9, что приближается к стехиометрии ат.D/ат.мет. = 1/1.

3.3. О природе удержания дейтерия в стали Х18Н10Т

Из анализа кинетики развития спектра термодесорбции дейтерия в зависимости от дозы имплантированного дейтерия следует, что после образования фазового состояния твердого раствора дейтерия в стали X18H10T, происходит формирование более высокотемпературного фазового состояния, что не характерно для гидридообразующих металлов. Отметим, что для гидридообразующих металлов характерно образование гидридов с более низкой температурой распада в сравнении с температурой распада фазового состояния твердого раствора дейтерия в металле [25, 26], что в спектрах термодесорбции дейтерия проявляется появлением более низкотемпературных пиков. Этот результат свидетельствует о различной природе удержания дейтерия в аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T и металлах, образующих гидриды. Из этих данных следует важный вывод, что аустенитная коррозионностойкая сталь X18H10T, имеющая ГЦК структуру, не образует гидридов.

Вполне логичным следует предположение, что фазовое состояние с температурой максимума 500 К (пик b, рис. 1) отражает кинетику заполнения кристаллической решетки аустенитной коррозионно-стойкой стали без образования химического соединения (гидрида). Из данных о количестве десорбированного дейтерия (см. рис. 2) из стали в этом фазовом состоянии следует значение концентрации дейтерия, которое соответствует величине C = = 0.5 ат.D/ат.мет = 1/2.

На основе этих данных можно представить схему расположения атомов дейтерия в кристаллической решетке ГЦК стали: два атома дейтерия располагаются по диагонали в двух из восьми тетраэдрических позиций, создавая сильное искажение вдоль оси (111) ГЦК решетки (см. рис. 4). При заполнении практически всех элементарных ячеек имплантационного слоя стали дейтерием и достижении концентрации $C \ge 0.5$ ат.D/ат.мет = 1/2, происходит сдвиговое мартенситное структурное превращение и релаксация напряженного состояния, созданного внедренным дейтерием.



Рис. 4. Кристаллическая структура аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T, заполненная дейтерием до концентрации C = 0,5 ат.D/ат.мет.

Подтверждением реализации процесса сдвигового мартенситного структурного превращения при достижении концентрации дейтерия $C \ge 0,5$ ат.D/ат.мет служат электронно микроскопические исследования образцов (см. рис. 5).

Исходные образцы имеют характерный для аустенитной коррозионностойкой стали вид с крупными кристаллитами, чистыми зернами и разбросанными по образцу случайно распределенными включениями (рис. 5а). Как видно из рис. 5b, в поверхностном слое стали облученной ионами дейтерия присутствуют характерные для мартенситных превращений аустенит, иглы *а*-мартенсита и *ε*-прослойки, наличие которых свидетельствует о прошедших сдвиговых полиморфных превращениях, которые реализуются через промежуточную *ε*-ГПУ фазу: $\gamma \Rightarrow \varepsilon \Rightarrow \alpha$.



Рис. 5. Структура стали X18H10T (а) исходная и (b) после облучения ионами дейтерия дозой 8,2×10¹⁷D/см²; увеличение 90 000

Рентреноструктурные исследования аналогичных образцов (см. рис. 6) служат подтверждением реализации процесса сдвигового мартенситного структурного превращения при достижении концентрации дейтерия $C \ge 0.5$ ат.D/ат.Met: обнаружено появление ОЦК структуры на фоне интенсивных линий ГЦК структуры стали X18H10T. Низкая интенсивность ОЦК фазы обусловлена тем, что имплантационный слой, в котором произошли фазовые изменения (~150 нм) имеет значительно меньшую толщину исследованного образца (0,25 мм).

Дополнительным подтверждением реализации процесса сдвигового мартенситного структурного превращения при достижении концентрации дейтерия $C \ge 0,5$ ат.D/ат.Met служат измерения магнитных характеристик стали. Для сравнительных измерений из аустенитной коррозионностойкой стали X18H10T и армко-железа были изготовлены образцы одинаковых размеров, отличающиеся не более, чем на 1 %. Измерения осуществляли в замкнутой магнитной цепи по схеме пермеаметра, при этом образец в форме пластины располагался в аксиальном (перпендикулярном к его плоскости) поле. На рис. 7 приведены кривые намагничивания M(H) исследуемых образцов. В исходных образцах стали X18H10T, прошедших аустенизирующий отжиг, отсутствует гистерезисная зависимость характерная для ферромагнетиков. Исследование образцов стали, имплантированных ионами дейтерия дозой 1×10^{18} D/см² при температуре 100 K, показало появление гистерезисной зави-

симости характерной для ферромагнетика (см. рис. 7, кривая а). Для оценки концентрации возникающей в результате имплантации дейтерия ферромагнитной фазы было проведено исследование с намагниченности армко-железа (см. рис. 7, кривая b). Сравнительный анализ позволил сделать вывод, что величина ферромагнитной фазы образовавшейся в стали X18H10T при имплантации дейтерия не превышает 2–3 % от объема образца (с учетом погрешности эксперимента). Низкая интенсивность регистрируемой ферромагнитной фазы обусловлена тем, что имплантационный слой, в котором произошли структурные фазовые изменения ГЦК-структуры (в которой отсутствует ферромагнитная фаза) в ОЦК-структуру (имеющую гистерезисную зависимость, характерную для ферромагнетиков), имеет значительно меньшую толщину в сравнении с толщиной исследованного образца.



Рис. 6. Дифрактограммы стали X18H10T (а) - исходной и (b) – облученной ионами дейтерия дозой 8,2×10¹⁷D/см²

Тем не менее, оценки показали, что величина ферромагнитной фазы, образовавшейся в стали X18H10T при имплантации дейтерия, превышает толщину имплантационного слоя почти на порядок. Следовательно, процесс сдвигового мартенситного структурного превращения при достижении концентрации дейтерия $C \ge 0.5$ ат.D/ат.Мет реализуется на толщину, превышающую величину имплантационного слоя.



Рис. 7. Кривые намагничивания М(Н) образцов: (а) – стали X18H10T имплантированной ионами дейтерия дозой 1×10¹⁸ D/см² при температуре 100 К; (b) – армко железа

Наблюдается корреляция в том, что формирование ОЦК структуры в стали X18H10T совпадает с появлением низкотемпературных пиков. Эти данные, позволяют сделать вывод, что гидриды в стали X18H10T образуются только после того, как в стали образовались включения ОЦК структуры и, как следствие, из этого следует, что кристаллическая структура металлической подрешетки гидрида стали имеет ОЦК структуру.

Исходя из представления, что атомы дейтерия в ОЦК кристаллической решетке стали находятся в заряженном состоянии, в октаэдрических междоузлиях и на одинаковом расстоянии друг от друга, можно представить размещение атомов дейтерия в гидридной фазе стали с концентрацией дейтерия C = 1/2 ат.D/ат.мет. = 0,5 (см. рис. 8а, пик *d* на рис. 1). Дальнейшее увеличение концентрации имплантированного дейтерия сопровождается формированием более низкотемпературной гидридной фазы в этой же кристаллической решетке, где сформировалась гидридная структура с концентрацией дейтерия, так и за счет ранее образованной более высокотемпературной гидридной фазы (пик *d*). При этом локальная концентрация дейтерия в кристаллической структуре стали достигает величины C = 1 ат.D/ат.мет (см. рис. 8б, пик *e* на рис. 1). Распад этой самой низкотемпературной гидридной фазы в спектре термодесорбции дейтерия регистрируется в виде одного пика. Отметим, что в системе Pd-D также образуется две устойчивые гидридные подрешетки в палладии [25].



Рис. 8. Кристаллическая структура аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T, заполненная дейтерием до концентраций (**a**) – C = 0,5 ат.D/ат.мет. (**б**) – C = 1 ат.D/ат.мет.

Для выяснения природы образующихся в результате внедрения дейтерия фазовых превращений в аустенитной коррозионно-стойкой нержавеющей стали Х18Н10Т, рассмотрим некоторые особенности структуры, состава и свойств стали. Аустенитная коррозионно-стойкая сталь Х18Н10Т представляет собой сплав на основе железа, кристаллическая структура которого ГЦК. Никель – единственная компонента сплава, которая имеет ГЦК структуру во всем температурном интервале, что позволяют сделать вывод, что наличие никелевой компоненты вносит превалирующий вклад в обеспечение ГЦК структуры стали в широком температурном интервале. Отметим, что железо при температурах ниже 1200 К предпочитает находится в ОЦК структуре, согласно фазовой диаграмме. На основе этих данных можно сделать два вывода, во-первых, что железо, как основная компонента аустенитной нержавеющей стали Х18Н10Т, имеет стремление выстраивать свои атомы в ОШК структуру при температурах ниже 1200 К и находится в сплаве в метастабильном состоянии, во-вторых, различные воздействия на аустенитную коррозионностойкую сталь Х18Н10Т, могут стимулировать структурные превращения, обеспечивая более стабильное ее состояние. Эти данные свидетельствуют, что аустенитная коррозионно-стойкая сталь Х18Н10Т имеет предрасположенность к мартенситным структурным превращениям, сегрегации компонент.

Важный вывод, следующий из полученных экспериментальных данных, состоит в том, что появление низкотемпературной области десорбции дейтерия из стали связано с образованием а-фазы, т. е. формированием ОЦК структуры, характерной для низкотемпературной фазы железа, основной химической компоненты аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T.

Второй вывод состоит в том, что образование гидридных фаз происходит только после появления ОЦК структуры. Из этого следует, что, во-первых, в ГЦК структуре стали X18H10T гидриды не образуются и, во-вторых, металлическая подрешетка гидридных фаз стали X18H10T – ОЦК.

Отметим, что в настоящей работе образование выделений ОЦК структуры в аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T зафиксировано методами просвечивающей микроскопии, ренгеноструктурным и измерением магнитных свойств (см. рис. 5–7). Эти данные служат дополнительным подтверждением того, что пики в спектрах термодесорбции дейтерия имеют корреляцию с фазовыми превращениями в металлах.

3.4. Энергии активации термодесорбции

Для расчета энергии активации термодесорбции дейтерия из стали были выбраны три характерных пика спектра (см. рис. 9):

1) пик в спектре термодесорбции дейтерия при низких его концентрациях (пик *a*);

2) второй пик в спектре термодесорбции с предельной концентрацией дейтерия в стали ат.Мет/ат. D = 2 (пик *b*);

3) пик, характеризующий распад низкотемпературной гидридной фазы (пик *e*) с предельной концентрацией дейтерия в стали ат.Мет/ат. D = 1.



Рис. 9. Спектры ТДС термодесорбции дейтерия из образцов стали, выбранные для расчета энергии активации термодесорбции дейтерия из стали

Энергии активации термодесорбции для пиков с температурами максимумов 405, 500 и 240 К (пики *a*, *b* и *e* на рис. 1 и 9) были получены с использованием известного уравнения кинетики десорбции [32,33]:

$$dn_i/dt = -K_i n_i^{\gamma}(t) e^{-Ei/kT}, \quad (1)$$

где dn_i/dt – скорость десорбции, которая в каждый момент времени соответствует ординате огибающей *i*-го пика термодесорбции; $n_i(t)$ – число частиц, остающихся в образце к данному моменту десорбции; K_i – константа скорости десорбции для *i*-го пика; γ – порядок реакции; E_i – энергия активации десорбции; k – постоянная Больцмана; T – текущее значение температуры.

Преобразование уравнения (1) с учетом $T = T_0 + \alpha t$ (где α – скорость нагрева образца) и последующего логарифмирования приводит к соотношению

$$\ln\left[-\frac{dn_i}{dT}/n_i^{\gamma}\right] = -\frac{E_i}{k}\frac{1}{T} + \ln K_i/\alpha \,. \tag{2}$$

Подставив значения dn_i/dT и $n_i(T)$ из экспериментально измеренных спектров термодесорбции для стали X18H10T, были получены политермы Аррениуса, при значениях показателя порядка реакции $\gamma = 1$ и $\gamma = 2$.

На рис. 10 приведены экспериментальные и рассчитанные по предложенной модели спектры термодесорбции дейтерия из стали X18H10T для пика *a* при значениях показателя порядка реакции $\gamma = 1$ (рис. 10,а) и $\gamma = 2$ (рис. 10,b) и соответствующие им политермы Аррениуса (рис. 10,с и 10,d). Видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую в случае $\gamma = 2$, что свидетельствует о втором порядке реакции, т.е. о квадратичной зависимости скорости десорбции от **n**. При этом, значение энергии активации равно 0,75 эВ с температурой максимума 405 К.

Экспериментальные точки для пика b хорошо укладываются на прямую в случае $\gamma = 2$ (см. рис. 11). Значение энергии активации для пика с температурой максимума 500 К равно 1,5 эВ.



Рис. 10. Спектры термодесорбции дейтерия из стали X18H10T для пика *a* при значениях показателя порядка реакции γ = 1 (a) и γ = 2 (b) и соответствующие им политермы Аррениуса (c и d). Сплошными линиями представлены экспериментальные спектры, пунктиром – расчетные спектры



Рис. 11. Спектры термодесорбции дейтерия из стали X18H10T для пика *b* при значениях показателя порядка реакции γ = 2 и соответствующая политерма Аррениуса. Сплошная линия соответствует экспериментальному спектру, а пунктирная – расчетному спектру

Для пика *е* с температурой максимума 240 К экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую в случае $\gamma = 1$ (см. рис. 12) в сравнении с расчетом, выполненным по второму порядку реакции. Наблюдаемое расширение высокотемпературного участка спектра обусловлено наличием слабоинтенсивного пика с температурой максимума 275 К (см. рис. 1). Первый поря-

док реакции служит подтверждением о химическом взаимодействии дейтерия со сталью проявляющееся в образовании гидрида. Для гидридов палладия и титана также характерным является первый порядок реакции [25, 26].



Рис. 12. Спектры термодесорбции дейтерия из стали X18H10T для пика *e* при значениях показателя порядка реакции γ = 1 и соответствующая политерма Аррениуса. Сплошная линия соответствует экспериментальному спектру, а пунктирная – расчетному спектру

4. Выводы

При насыщении аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T дейтерием с помощью ионной имплантации при температуре 100 К происходят структурно-фазовые изменения в зависимости от дозы имплантированного дейтерия.

Предельно достижимая концентрация дейтерия в стали составляет C = 1 ат.D/aт.мет.

На начальном этапе роста имплантационной дозы дейтерия происходит образование фазового состояния твердого раствора дейтерия в стали с концентрацией ~2 ат.% D. Энергия активации для этого состояния равна 0,75 эB, порядок реакции $\gamma = 2$.

Увеличение концентрации дейтерия до С \leq 0,5 приводит формированию молекул дейтерия в кристаллической структуре стали, которые располагаются по диагонали в двух из восьми тетраэдрических позиций, создавая сильное искажение вдоль оси (111) ГЦК решетки. При достижении концентрации дейтерия С \approx 0,5 присутствие молекул дейтерия вызывает процесс сдвигового мартенситного структурного превращения в стали. Значение энергии активации для пика *b* с температурой максимума 500 К равно 1,5 эВ и хорошо укладываются на прямую в случае $\gamma = 2$.

Помимо этого при концентрациях С \geq 0,5 в стали образуются две гидридные фазы температура распада которых 240 К и 275 К. Гидридные фазы формируются в образовавшейся в результате мартенситного структурного превращения ОЦК структуре стали. Для пика *е* с температурой максимума 240 К экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую в случае $\gamma = 1$. Первый порядок реакции служит подтверждением о химическом взаимодействии дейтерия со сталью проявляющееся в образовании гидрида.

Полученные данные служат подтверждением того, что пики в спектрах термодесорбции дейтерия имеют корреляцию с фазовыми превращениями в металлах. Кинетика развития структурных превращений в имплантационном слое стали прослежена по спектрам термодесорбции дейтерия в зависимости от концентрации имплантированного дейтерия.

Список литературы

1. Hydrogen in Metals I, eds. Alefeld G. and Völkl J. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 1978, 426 p.

2. Hydrogen in Metals II, eds. Alefeld G. and Völkl J. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 1978, 387 p.

3. Hydroqen in Metals III. Properties and Applications, eds. Wipf H. Springer-Berlin, Heidelberg, New York. 1997, 348 p.

4. Гельд П. В., Рябов Р. А., Кодес Е. С. Водород и несовершенства структуры металла, М.: Металлургия. 1979, 221с.

5. Взаимодействие водорода с металлами. Агеев В. Н., Бекман И. Н., Гольцов В. А. и др. М.: Наука. 1987, 296 с.

6. Hydrogen in Metal Systems. II, eds. Lewis F.A. and Aladjem A. Trans Tech Publications. 2000, 518 p.

7. Varin R. A., Czujko T., Wronski Z. S. Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage. Springer. 2009, 338 p.

8. Hydrogen as a Future Energy Carrier, eds. Zuttel A., Borgschulte A., Schlapbach L. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2008, 483p.

9. Broom D. P. Hydrogen Storage Materials. The Characterisation of Their Storage. Properties. Springer-Verlag London Limited. 2011, 258 p.

10. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985, 216с.

11. Progress in Hydrogen Treatment of Materials, ed. Goltsov V. A. Donetsk. 2001, 544 p.

12. Borchers C., Michler T. and Pundt A. Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of Stainless Steels. Advanced Engineering Materials, Vol. 10, No. 1–2, p. 11-23 (2008).

13. Touge M., Miki T. and Ikeya M. Effects of X-Ray Irradiation on Hydrogen-Induced Phase Transformations in Stainless Steel. Metallurgical Transactions A. Vol. 14A, p. 151 (1983).

14. Неклюдов И. М., Ожигов Л. С., Шиляев Б. А., Лаптев И. Н., Пархоменко А. А., Морозов А. Н., Брык В. В., Бородин О. В. Водород в нержавеющих сталях элементов внутрикорпусных конструкций реактора ВВЭР-1000. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиац. повр. и радиац. Материаловед, Вып. 1/83/, с. 47 (2003).

15. Myers S. M., Baskes M. I., Birnbaum H. K., Corbett J. W., DeLeo G. G., Estreicher S. K., Mailer E. E., Jena P., Johnson N. M., Kirchheim R., Pearton S. J., Stavola M. J. Hydrogen interactions with defects in crystalline solids, Reviews of Modern Physics, Vol.64, p. 559 (1992).

16. Gavriljuk V. G.. Austenite and martensite in nitrogen-, carbon- and hydrogen-containing iron alloys: Similarities and difference. Mater. Sci. Eng. A, Vol.438–440, p. 75 (2006).

17. Брык В. В., Неклюдов И. М. Закономерности эволюции дислокационной структуры в самоорганизующихся материалах. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиац. повр. и радиац. материаловед. Вып. 80, с. 9 (2001).

18. Руденко А. Г., Шиляев Б. А., Воеводин В. Н., Ожигов Л. С. Эволюция радиационного повреждения материалов конструкций реактора ВВЭР-1000. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиац. повр. и радиац. материаловед., Вып. 92, с.78 (2008).

19. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Журба В. И., Кулиш В. Г., Галицкий А. Г. Удержание изотопов водорода в стали X18H10T, имплантированной ионами гелия. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез, Вып. 2, с.41 (2008).

20. Чернов И. П., Мартыненко Ю. В., Черданцев Ю. П. Взаимное влияние водорода и гелия в конструкционных материалах. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез, Вып. 2, с. 46 (2008).

21. Neklyudov I., Morozov O., Kulish V., Azhazha V., Lavrinenko S., Zhurba V. The Effects of Helium on Temperature Ranges of Hydrogen Isotopes Retention in Hastelloy-N Alloy. J. Nuclear Materials, Vol.417, p. 1158 (2011).

22. Neklyudov I. M., Morozov A. N., Kulish V. G., Zhurba V. I., Galytsky A. G., Piatenko E. V. The Influence of Interstitial Impurities on Temperature Ranges of Deuterium Retention in Austenitic Stainless Steel. J. Nuclear Materials, Vol. 386–388, p. 658 (2009).

23. Wilson K. L., Baskes M. I. Thermal desorption of deuterium implanted stainless steel. J. Nuclear Materials, Vol. 76&77, p. 291 (1978).

24. Pontau A. E., Baskes M. I., Wilson K. L., Haggmark L. G., Bohdansky J., Scherzer B.M.U., Roth J. Deuterium retention in helium-damaged stainless steel: Detrapping energy. J. Nuclear Materials, Vol. 111–112, p. 651 (1982).

25. Rybalko V. F., Morozov A. N., Neklyudov I. M. and Kulish V. G. Observation of new phases in Pd-D systems. Phys. Lett., Vol. 287 A, p. 175 (2001).

26. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г. Температурные диапазоны стабильности гидридных фаз системы TiD. Материаловедение, № 11, с. 45 (2005).

27. Неклюдов И. М., Рыбалко В. Ф., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Черняева Т. П., Борц Б. В. Накопление и выделение ионно-имплантированного дейтерия из циркония. Материаловедение, № 10, с. 51 (2002).

28. Кулиш В. Г., Морозов А. Н., Журба В. И., Мац А. В., Неклюдов И. М., Проголаева В. А. Структурные превращения в стали X18H10T, индуцированные имплантацией дейтерия. Часть 1. Облучение при 295 К. Сборник докладов Восьмой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM'12 Junior)», Нижний Новгород, 17–21 сентября 2012, Саров, с. 47 (2013). 29. Ружицкий В. В., Грибанов Ю. А., Рыбалко В. Ф., Хазан С. М., Морозов А. Н., Мартынов И. С. Многоцелевая экспериментальная установка «СКИФ». Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиац. повр. и радиац. материаловед., Вып. 4/51/, с. 84 (1989).

30. Лазарев Б. Г., Лазарева Л. С., Полтавец В. А., Черняк Н. А., Прядкин Б. К. Устройство для непрерывного контроля однородности ленточных сверхпроводящих проводов. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Общая и ядерная физика, вып. 2(6), с. 31 (1986).

31. Möller W., Besenbacher F. and Bottiger J. Saturation and isotope mixing during low-temperature implantations of hydrogen into metals. Appl. Phys. A, Vol. 27, 19 (1982).

32. Redhead P. A. Thermal desorption of gases. Vacuum, Vol. 12, 203 (1962).

33. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. М.: Мир. 2000, 176 р.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДЕФЕКТНЫХ СОСТОЯНИЙ СПЛАВА Zr–1 %Nb на температурные диапазоны десорбции дейтерия

А. Н. Морозов, А. В. Мац, В. А. Мац, В. И. Журба, П. А. Хаймович, В. Н. Белан

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина <u>morozov@kipt.kharkov.ua</u>

Исследованы температурные диапазоны десорбции ионноимплантированного дейтерия из циркониевого сплава Zr–1 %Nb в литом (исходном) состоянии и прошедшего воздействия различной природы: пластическую деформацию прокаткой при температуре 300 К со степенью $\varepsilon = 3,9$, пластическая деформация прокаткой при температуре 300 К со степенью $\varepsilon = 3,9$ с последующим облучением электронами энергии 10 МэВ флюенсом 6×10^{17} см⁻², низкотемпературная экструзия со степенью 15 % при температуре выдавливания 78 К.

Пластическая деформация сплава Zr-1 %Nb, выполненная прокаткой при температуре 300 К со степенью $\varepsilon = 3,9$ создает наноструктурное состояние со средним размером субзёрен 61 нм. Образовавшаяся высокая степень дефектности сплава проявляется в спектре термодесорбции дейтерия в виде дополнительной области десорбции дейтерия в диапазоне температур 650–850 К. Последующее облучение электронами образца после пластической деформации прокаткой привело к уменьшению среднего размера зерен (58 нм) и увеличению объёмной концентрации границ. В результате этого образовались дополнительные температурные диапазоны десорбции дейтерия с максимальной скоростью десорбции при температурах 700 и 800 К.

В образцах после деформирования экструзией образовавшаяся высокая степень дефектности проявляется в виде дополнительной, широкой по температурной шкале, области десорбции дейтерия в диапазоне температур 420–850 К. При этом образование твердого раствора дейтерия в цирконии практически не наблюдается.

Характер структурного состояния является управляющим фактором при формировании структуры спектра термодесорбции дейтерия и, при фиксированной дозе имплантированного дейтерия (диагностика водородом), проявляется в виде дополнительных температурных диапазонов десорбции дейтерия и зависит от типа, характера и степени дефектности.

Введение

Циркониевые сплавы обладают уникальным сочетанием ядернофизических, механических и коррозионных свойств, таких как очень низкое поглощение нейтронов, высокая коррозионная стойкость, высокая прочность и пластичность. Эти свойства обусловливают широкое использование циркония и его сплавов в реакторостроении. Научный и практический интерес представляет изучение влияния облучения на структурные состояния циркониевых сплавов [1–3].

Предварительное введение дислокаций в кристаллическую решетку металла снижает эффективность радиационного влияния на металлы и сплавы [4-6]. Наиболее распространенным способом ввода дефектов в кристаллическую решетку металла является пластическая деформация. Интенсивная пластическая деформация при низких гомологических температурах ($T < 0.2T_{\rm M}$, *T*_м – температура плавления) позволяет формировать широкий спектр искаженных структур. Как известно, чем ниже температура, при которой осуществляется пластическое деформирование, тем большую плотность дефектов можно достичь в результате такой обработки, так как при этом подавляются процессы динамического возврата. Эти соображения легли в основу разработанного в ННЦ ХФТИ способа пластического деформирования металлов и сплавов – низкотемпературная экструзия при температуре выдавливания 78 К и ниже [7]. Эффективность этого метода первоначально была подтверждена экспериментами на чистых металлах, в частности на меди [8, 9]. В результате медь упруго деформировалась при комнатной температуре вплоть до давлений 700-720 МПа. Дальнейшие исследования аустенитной коррозионностойкой стали X18H10T показали, что ее деформирование при криогенных температурах в условиях, близких к гидростатическому сжатию (квазигидростатическое экструдирование) с высоким уровнем давления, обеспечивает образование в стали мартенсита высокой степени дисперсности и значительный прирост механических свойств стали [10].

Метод термодесорбционной спектрометрии традиционно используется для определения температурных интервалов выделения газов изметаллов. Обработка полученных спектров термоактивированного выделения водорода позволяет вычислить термодинамические параметры десорбции (энергию активации десорбции, порядок реакции и т. д.). В работах [11–13] установлена корреляция между пиками в спектрах термодесорбции дейтерия из Ti, Pd и Zr и фазовыми превращениями в системе металл-водород, что расширяет возможности метода термодесорбционной спектрометрии в изучении структурных состояний материалов. Водородная диагностика структурного состояния стали X18H10T и сплава Хастеллой-Х, предварительно имплантированных ионами гелия, показала ступенчатый характер смещения верхнего предела температурного диапазона удержания дейтерия в зависимости от концентрации внедренного гелия [14, 15], что свидетельствует об образовании последовательных квантовых состояний системы металл-гелий. С целью дальнейшего развития возможностей водородной диагностики проведены исследования влияния различного рода воздействий на структуру аустенитной нержавеющей стали X18H10T, а именно, имплантации ионов химически активных элементов (N⁺, O⁺) и низкотемпературной экструзии [16] на температурные диапазоны удержания дейтерия. Установлена зависимость характера спектра выделения тестирующей дозы имплантированного дейтерия как от типа, так и степени структуроизменяющего воздействия. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования термодесорбционной спектрометрии для «диагностики водородом» структурного состояния материалов и, на данном этапе развития метода, качественной оценки результата воздействия на их структуру.

В настоящей работе представлены результаты исследования температурных интервалов десорбции ионно-имплантированного дейтерия из сплава циркония Zr–1 %Nb в различных структурных состояниях: после кристаллизации из расплава; после наноструктурирования путем пластической деформации прокаткой при комнатной температуре; после облучения электронами образцов, предварительно прошедших пластическую деформацию прокаткой; после низкотемпературной экструзии при температуре выдавливания 78 К.

Методические аспекты

Температурные диапазоны десорбции ионно-имплантированного дейтерия из образцов сплава Zr–1 %Nb, прошедшего различные структуроизменяющие обработки, исследовались методом термодесорбционной спектроскопии на установке «Скиф» [17]. Использовались образцы сплава Zr–1 %Nb: в литом состоянии (исходном); прошедшие пластическую деформацию прокаткой при температуре 300 К со степенью $\varepsilon = 3,9$; прошедшие пластическую деформацию прокаткой при температуре 300 К со степенью $\varepsilon = 3,9$ и облучение электронами энергии 10 МэВ флюенсом 6×10¹⁷ см⁻² при температуре, не превышающей 370 К; прошедшие низкотемпературную экструзию со степенью 15 % при температуре выдавливания 78 К [18, 19].

Образцы крепились на нагреватели из циркония размером $40 \times 5 \times 0,3 \text{ мм}^3$. Температура измерялась вольфрам-рениевой термопарой BP5/20, прикрепленной к образцу. С целью уменьшения влияния фонового водорода, имеющегося в образцах и камере мишеней, в экспериментах использовался изотоп водорода – дейтерий. Внедрение дейтерия в образцы, охлажденные до температуры 100 K, осуществлялось пучком ионов D₂⁺ энергией 24 кэВ. После внедрения заданной дозы дейтерия пучок выключался и затем включался нагрев, в процессе которого температура образца повышалась до температуры 1600 K по приблизительно линейному закону от времени со средней скоростью 3,5 K/c. Выделение дейтерия в измерительной камере регистрировались с помощью масс-спектрометра по m = 4 a.e.м. (D₂⁺).

Исследование структуры проводилось помощью электронной микроскопии на просвет при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Результаты исследования и их анализ

На рис. 1 приведены характерные спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в исходные образцы сплава Zr–1 %Nb разными дозами ионов дейтерия. Спектры термодесорбции дейтерия отображают структурные состояния в системе Zr–1 %Nb – D в зависимости от дозы имплантированного дейтерия. При низких дозах имплантированного дейтерия образуется твердый

раствор дейтерия в сплаве циркония, что в спектре термодесорбции проявляется в виде двух пиков с максимумами при температурах ~1080 и ~1400 К (рис. 1 кривая **a**). Такой вид спектра обусловлен наличием в цирконии фазового перехода α -Zr \Rightarrow β -Zr. Пик с температурой максимума ~1080 К обусловлен распадом твердого раствора дейтерия в α -Zr. Почти одновременно с началом распада этого фазового состояния в цирконии начинается фазовый переход α -Zr \Rightarrow β -Zr, который в спектре проявляется в снижении скорости десорбции дейтерия и образованием твердого раствора дейтерия в β -Zr. При температуре ~1400 К происходит распад фазового состояния твердого раствора дейтерия в β -Zr. Ири температуре \sim 1400 К происходит распад фазового состояния твердого раствора дейтерия в β -Zr. Ири температуре \sim 1400 К происходит распад фазового состояния твердого раствора дейтерия в β -Zr. Ори температуре \sim 1400 К происходит распад фазового состояния твердого раствора дейтерия в β -Zr. Ори температуре \sim 1400 К происходит распад фазового состояния твердого раствора дейтерия в β -Zr. Ори температуре \sim 1400 К происходит распад фазового состояния твердого раствора дейтерия в β -Zr. Ори температуре \sim 1400 К происходит распад фазового состояния твердого раствора дейтерия в β -Zr. Увеличение дозы имплантированного дейтерия стимулирует образование гидрида циркония, о наличие которого свидетельствует пик в спектре термодесорбции дейтерия с температурой максимума \sim 900 К (рис. 1 кривые **b** и **c**). Отметим, что температура распада гидрида циркония, согласно диаграмме состояния системы Zr-H [20, 21], практически точно совпадает с температурой максимума соответствующего пика в спектре термодесорбции дейтерия.



Рис. 1. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в сплав циркония Zr–1 %Nb дозами: (a) 1×10¹⁶ D/см²; (b) 6×10¹⁶ D/см²; (c) 2,5×10¹⁷ D/см²

Для дальнейших исследований образцов, прошедших различные структуроизменяющие обработки, выбрана тестирующая доза 1,3×10¹⁷ D/см² (диагностика водородом) [13–15].

Пластическая деформация сплава Zr–1 %Nb, выполненная прокаткой при 300 К со степенью ε = 3,9, создала наноструктурное состояние со средним размером субзерен 61 нм. Выбранный температурно-силовой режим прокатки обеспечил благоприятные условия для создания равномерно распределенных субмикронеоднородностей строения с формированием оптимальной конфигурации ансамбля границ. Для такой наноструктуры фиксируется высокая объемная концентрация границ зерен (3,4 %) и значительный уровень микронапряжений (рис. 2b). Остаточные микронапряжения оценивались по величине прогиба отдельно стоящей дислокационной линии.



Рис. 2. Структура сплава Zr-1%Nb: (**a**) – литое состояние (×200000); (**b**) – структура после деформации прокаткой при комнатной температуре со степенью ε = 3,9 (×200000); (**c**) – структура после деформации прокаткой при комнатной температуре (ε = 3,9) и облученное электронами флюенсом 6×10¹⁷ см⁻² (×200000); (**d**) – структура после деформации экструзией при 78 К со степенью обжатия **δ** = 15 % (×250000)

Высокая степень дефектности, вероятно, обуславливает появление в спектре термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия протяженной по температуре низкоинтенсивной области десорбции дейтерия в диапазоне температур 700–1000 К (см. рис. 3, кривая b). Отметим, что в этом случае десорбция дейтерия начинается при комнатной температуре.

В образце сплава Zr–1 %Nb, подвергнутом пластической деформации и последующему облучению электронами, происходит формирование новых полигональных границ, уменьшается средний размер зерен (d = 58 нм), увеличивается концентрация границ зерен (~8,8 %), в теле зерен снижается плотность дислокаций (см. рис. 2,с). При этом, по-видимому, происходит интенсивное перемещение дислокаций в вершины оборванных границ и приграничных зонах – местах максимальной концентрации напряжений. Помимо этого, происходит микроскольжение и переползание дислокаций, которое вызвано

их взаимодействием с направленными потоками точечных дефектов радиационного происхождения. В спектре термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия такое воздействие проявилось образованием дополнительных температурных диапазонов десорбции с максимумами при температурах 700 и 800 К (рис. 3, кривая с).

Исследование образцов сплава Zr-1 %Nb после деформации экструзией при 78 К со степенью обжатия $\delta = 15$ % выявило наличие широкой по температурной шкале области термодесорбции дейтерия в диапазоне температур 420-850 К и низкоинтенсивных высокотемпературных областей десорбции дейтерия с максимумами при температурах 1100 и 1400 К (рис. 3, кривая d). Следует отметить, что важнейшим фактором, сопровождающим экструзию при 78 К, является, наравне с понижением температуры деформирования в области криогенных температур, наличие сил всестороннего сжатия, что предупреждает образование микротрещин и служит необходимой предпосылкой для высокой фрагментации образующейся дефектной структуры, а также формированию в материале высокой концентрации границ раздела. При этом, в материале достигается высокая плотность дефектов при отсутствии склонности к хрупкому разрушению и происходит формирование дефектных структур высокой регулярности, которые не наблюдаются в случае деформирования при комнатной либо повышенных температурах [18]. Важной особенностью спектров термодесорбции дейтерия для образцов сплава Zr-1 %Nb, после деформации экструзией при 78 К является почти полное отсутствие десорбции дейтерия в областях с максимумами при температурах 1100 и 1400 К (рис. 3, кривая **d**), наличие и интенсивность которых свидетельствует об образовании твердого раствора дейтерия в сплаве циркония. Такой результат позволяет сделать вывод, что в образцах с высокой степенью дефектности практически полностью не образуется твердый раствор дейтерия (упорядоченное распределение атомов дейтерия в решетке металла). При этом, низкотемпературная, широкая по температурной шкале область десорбции дейтерия характеризует температурный диапазон удержания дейтерия дефектной структурой.

Внедрённые атомы дейтерия вызывают дилатацию кристаллической решётки металла. Соответственно концентрационные неоднородности водорода приводят к образованию в металле «концентрационных» напряжений, которые способствуют в системе металл-водород твердого раствора водорода в металле (образование упорядоченной подсистемы атомов водорода в металлической матрице). Дальнейшее увеличение концентрации внедренного дейтерия сопровождается образованием гидрида циркония. В процесс нагрева образца происходит распад образовавшихся структур. Распад гидрида циркония проявляется в спектре термодесорбции дейтерия пиком с температурой максимума ~900 К, а твердого раствора дейтерия в цирконии в виде двух пиков с максимумами при температурах ~1080 и ~1400 К (рис. 1, рис. 3 кривая а).

В спектре термодесорбции дейтерия из сплава Zr-1%Nb, обладающего наномасштабной структурой, образованной в результате прокатки при комнатной температуре на степень $\varepsilon = 3,9$, появилась дополнительная, протяженная по температурной шкале низкоинтенсивная область десорбции дейтерия в диапазоне температур 700–1000 К (см. рис. 3, кривая b).

Различие в характере десорбции дейтерия из сплава Zr-1 %Nb, обладающего наномасштабной структурой и облучённой электронами наноструктуры, обусловлено не только возросшей концентрацией диффузионных путей в виде развитой граничной фазы, но и изменением наноструктуры в результате высокоскоростного нагрева. Прежде всего необходимо учитывать факт значительного уровня упругих искажений в материале, что, наряду с высокой степенью дефектности, существенно понижает температуру начала полигонизации и первичной рекристализации с образованием новых (равновесных) границ. Как показали электронномикроскопические исследования, в результате облучения нанокристаллических образцов, количество тройных стыков границ, как потенциальных мест зарождения новых зёрен, существенно возросло. Таким образом, в результате трансформации структуры возросло количество десорбированного дейтерия при более низких температурах (см. рис. 3, кривая с).



Рис. 3. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в сплав Zr-1 %Nb дозой 1,3×10¹⁷ D/cm²: а) – исходный сплав; b) – сплав, предварительно деформированный прокаткой при комнатной температуре со степенью 3,9; с) – сплав, предварительно деформированный прокаткой при комнатной температуре со степенью 3,9 и облученный электронами флюенсом 6×10¹⁷ см⁻² энергии 10 МэВ; d) – сплав после деформации экструзией при 78 K со степенью обжатия δ = 15 %

Сравнительный анализ спектров термодесорбции дейтерия для образцов сплава Zr-1 %Nb после деформации экструзией при 78 K и подвергнутых пластической деформации с последующим облучением электронами (см. рис. 3, кривые **d** и **c**), позволяет описать особенности, наблюдаемые в спектрах. Обращаем внимание на наличие сходства спектров термодесорбции дейтерия в низкотемпературной области по интенсивности температурного диапазона десорбции дейтерия. В это же время, наблюдается отсутствие термодесорбции дейтерия в диапазоне температур 300–600 K для образцов, облученных электронами, что, по-видимому, обусловлено нагревом образов в процессе облучения и, в связи с этим, отжигом дефектных структур, распадающихся при низких температурах (см. рис. 3, кривая **c**). Еще одной характерной особенностью спектров термодесорбции дейтерия для образцов сплава Zr-1 %Nb после деформации экструзией при 78 K является почти полное отсутствие десорбции дейтерия в областях с максимумами при температурах 1100 и 1400 K (рис. 3, кривая d), наличие и интенсивность которых свидетельствует об образовании твердого раствора дейтерия в сплаве циркония. Такой результат позволяет сделать вывод, что в образцах с высокой степенью дефектности практически полностью отсутствует образование фазового состояния твердого раствора дейтерия (упорядоченного распределения атомов дейтерия в решетке металла).

Важно, что в сплаве Zr–1 %Nb, с высокой степенью дефектности, образовавшейся в результате пластической деформации прокаткой и облучении электронами, в спектре термодесорбции дейтерия присутствуют области с максимумами при температурах 1100 и 1400 К (рис. 3, кривая с). Образование фазового состояния твердого раствора дейтерия в сплаве циркония, прошедшего такую обработку, обусловлено тем, что в процессе облучения электронами образец нагревался до температуры ~370 К и, в связи с этим происходил частичный отжиг дефектных структур, распадающихся при более низких температурах. В результате этого происходит образование кристаллитов, в которых образуется твердый раствор дейтерия в сплаве циркония.

Из приведенных данных следует, что структурные изменения, происходящие в металлах, проявляются в спектрах термодесорбции дейтерия в виде наличия определенных температурных диапазонов десорбции дейтерия, характерных для данного исследуемого металла и зависящих от типа, характера и степени дефектности.

Отметим, что для аустенитной коррозионностойкой стали X18H10T после деформации прокаткой при 300 К обнаружено смещение температурной области десорбции ионно-имплантированного дейтерия на 150–170 К в область более высоких температур [22]. При этом температурные области десорбции дейтерия близки по температурной шкале как для образцов стали X18H10T, так и сплава Zr–1 %Nb. Наличие такой корреляции может свидетельствовать об образовании близких по конфигурации (природе) структурных дефектов.

Выводы

Проведено исследование температурных диапазонов десорбции дейтерия из сплава Zr–1 %Nb (диагностика водородом), исходного и прошедшего различные структуроизменяющие воздействия: пластическая деформация прокаткой при температуре 300 К со степенью $\varepsilon = 3,9$; пластическая деформация прокаткой при температуре 300 К со степенью $\varepsilon = 3,9$ и облучение электронами энергии 10 МэВ флюенсом 6×10^{17} см⁻²; низкотемпературная экструзия со степенью 15 % при температуре выдавливания 78 К.

При низких дозах имплантированного дейтерия образуется твердый раствор дейтерия в сплаве циркония, что в спектре термодесорбции проявляется в виде двух пиков с максимумами при температурах 1080 К и 1400 К, обусловленных распадом твердого раствора дейтерия в *α*-Zr и **β**-Zr. Увеличение Секция 2

дозы имплантированного дейтерия стимулирует образование гидрида циркония, о наличие которого свидетельствует пик в спектре термодесорбции дейтерия с максимумом при температуре ~900 К.

Обнаружено, что образцах сплава Zr–1 %Nb, имеющих высокую степень дефектности, практически не происходит образование фазового состояния твердого раствора дейтерия в цирконии.

Структурные изменения, происходящие в металлах, проявляются в спектрах термодесорбции дейтерия в виде наличия дополнительных температурных диапазонов десорбции дейтерия в зависимости от типа, характера и степени структуроизменяющего воздействия.

Список литературы

1. Чернов И. П., Иванова С. В., Кренинг М. Х., Коваль Н. В., Ларионов В. В., Лидер А. М., Пушилина Н. С., Степанова Е. Н., Степанова О. М., Черданцев Ю. П. Свойства и структурное состояние поверхностного слоя циркониевого сплава, модифицированного импульсным электронным пучком и насыщенного водородом. Журнал технической физики. 2012. Т. 82. Вып. 3. С. 81.

2. Krasheninnikov A. V., Nordlund K. Ion and electron irradiationinduced effects in nanostructured materials // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 071301.

3. Glazoff M. V., Tokuhiro A., Rashkeev S. N., Sabharwall P. Oxidation and hydrogen uptake in zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4: Computational thermodynamics and ab initio calculations. Journal of Nuclear Materials. 2014. Vol. 444. P. 65.

4. Гиндин И. А., Дятлов В. П., Лазарева М. Б., Стратиенко В. А. Радиационное упрочнение меди, деформированной прокаткой. ФММ. 1972. Т. 33. С. 671.

5. Демин Н. А., Конобеев Ю. В. Влияние предварительной холодной деформации на радиационное распухание металла. Атомная энергия. 1980. Т. 48. Вып. 1. С. 20.

6. Ибрагимов Ш. Ш., Реутов В. Ф., Фархутдинов К. Г. О двух этапах упрочнения облученных металлов // Атомная энергия. 1983. Т. 54. Вып. 5. С. 339.

7. Стародубов Я. Д., Хаймович П. А. Квазигидроэкструдирование металлов в диапазоне температур 300-4,2°К // Пробл. Прочности. 1975. Вып. 10. С. 116.

8. Гиндин И. А., Стародубов Я. Д., Старолат М. П. Хаймович П. А. Структура и свойства меди после низкотемпературного экструдирования // Физика металлов и металловедение. 1975. Т. 40. Вып. 2. С. 403.

9. Гиндин И. А., Стародубов Я. Д., Старолат М. П., Хаймович П. А. Особенности дефектной структуры меди, экструдированной при низких температурах // Физика металлов и металловедение. 1979. Т. 48. Вып. 5. С. 1004.

10. Хаймович П. А., Мац А. В. Барокриодеформирование стали X18H10T. Физика и техника высоких давлений. 2009. Т. 48, № 1. С. 69.

11. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г. Температурные диапазоны стабильности гидридных фаз системы TiD. Материаловедение. 2005. № 11. С. 45.

12. Rybalko V. F., Morozov A. N., Neklyudov I. M. and Kulish V. G. Observation of new phases in Pd-D systems // Phys.Lett. 2001. Vol. 287A. P. 175.

13. Неклюдов И. М., Рыбалко В. Ф., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Борц Б. В., Черняева Т. П. Накопление и выделение ионно-имплантированного дейтерия из циркония. Материаловедение. 2002. № 10. С. 51.

14. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Журба В. И., Галицкий А. Г. Удержание изотопов водорода в стали X18H10T, имплантированной ионами гелия // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. 2008. Вып. 2. С. 41.

15. Neklyudov I., Morozov O., Kulish V., Azhazha V., Lavrinenko S., Zhurba V. The Effects of Helium on Temperature Ranges of Hydrogen Isotopes Retention in Hastelloy-N Alloy // J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 417. P. 1158.

16. Neklyudov I. M., Morozov O.M., Kulish V.G., Zhurba V.I., Khaimovich P.A., Galitskiy A.G. Hydrogen diagnostics of structural states 18Cr10NiTi steel // Journal of Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 1192.

17. Ружицкий В. В., Грибанов Ю. А., Рыбалко В. Ф., Хазан С. М., Морозов А. Н., Мартынов И. С. Многоцелевая экспериментальная установка «СКИФ» // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационного материаловедение». 1989. Вып. 4(51). С. 84.

18. Хаймович П. А. Криодеформация металлов при всестороннем сжатии // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2006. Вып. 4(89). С. 28.

19. Брык В. В., Неклюдов И. М., Соколенко В. И., Стародубов Я. Д., Хаймович П. А. Низкотемпературная квазигидроэкструзия как способ упрочнения конструкционных материалов // Металлофизика и новейшие технологии. 2005. Т. 27, № 4. С. 551.

20. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Лякишева Н. П. / Том 2. М.: Машиностроение, 1997. С. 871.

21. ASM Handbook. Vol. 3. Alloy Phase Diagrams, 1992, 500 p.

22. Неклюдов И. М., Ожигов Л. С., Шиляев Б. А., Лаптев И. Н., Пархоменко А. А., Морозов А. Н., Брык В. В., Бородин О. В. Водород в нержавеющих сталях элементов внутрикорпусных конструкций реактора ВВЭР-1000 // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационного материаловедение». 2003. Вып. 3(83). С. 47.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ Ті, Zr, V, Fe НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ДИАПАЗОНЫ ДЕСОРБЦИИ ДЕЙТЕРИЯ ИЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Mg

И. М. Неклюдов¹, А. Н. Морозов¹, В. И. Журба¹, В. А. Проголаева¹, А. С. Куприн¹, В. Д. Овчаренко¹, И. В. Колодий¹, А. Г. Галицкий²

¹Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Украина ²Харьковский Национальный педагогический университет им. Г. С. Сковороды, Украина morozov@kipt.kharkov.ua

Методом плазменного распыления-напыления изготовлены композиционные материалы систем на основе Мg с элементами, имеющими низкую растворимость, не формирующие двойные фазы с Mg (Ti, Zr, V, температурные Fe) изучены диапазоны десорбции ионнои имплантированного дейтерия в зависимости от концентрации компонент и дозы имплантированного дейтерия. Выявлено, что введение таких компонент в магний приводит к снижению температуры десорбции дейтерия (до 300-450 K) в сравнении с выделением из образцов магния (700-800 К). Ступенчатый вид кривой зависимости температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия из композитов, в зависимости от концентрации элементов с низкой растворимостью в магнии, свидетельствует о наличии двух разных структурных состояний систем Mg-Me (Me = Ti, Zr, V, Fe) в зависимости от соотношения компонент. Причиной снижения температуры десорбции дейтерия могут быть образующиеся в процессе изготовления и отжига нитевидные включения из атомов нерастворимого компонента, которые обеспечивают диффузию дейтерия из образца при более низкой температуре (диффузионные каналы для дейтерия через поверхностный барьер). Полученные данные по десорбции водорода на примере композитов Mg-Me свидетельствуют о перспективности поиска материалов накопителей водорода, в составе которых имеются химические элементы с низкой растворимостью в композитах.

1. Введение

На современном этапе развития материаловедения особый интерес вызывают материалы в нанокристаллическом состоянии, которые бесспорно создают новые направления и предоставляют дополнительные возможности для положительного решения задач достижения высоких концентраций водорода и, соответственно, технически и экономически приемлемой температурой его десорбции. Исключительное положение нанокристалических материалов в общем соединении накопителей водорода (СНВ) определяется их уникальными структурными свойствами, обеспечивающими высокую сорбционную способность и потенциально высокие концентрации хранения водорода. Поэтому вполне закономерно, что в литературе все чаще встречаются сообщения об очередных исследованиях поведения водорода в наноструктурных материалах.

Сплавы на основе магния являются перспективными с точки зрения современных требований к системам металлогидридного хранения водорода (способность поглощения водорода более 5 вес.%) с низкой себестоимостью. Свидетельством значительного научного и прикладного интереса является значительный рост количества публикаций [1-16] и докладов на конференциях [17-21], посвященных изучению поведения водорода в сплавах на основе магния. Однако, их использование сопровождается трудностями, одной из которых является высокая рабочая температура, находящаяся в пределах 500–600 К.

На наш взгляд, заслуживают внимание композиционные материалы в составе которых имеется повышенная концентрация химических элементов, которые имеют низкую растворимость или вообще не взаимодействуют с компонентами композита. Получение и исследование таких композиционных материалов может привести к проявлению превосходных, непредсказуемых свойств.

Одним из способов получения материалов в аморфном/нанокристаллическом состоянии является введение нанообразующих примесей. На наш взгляд к нанообразующим примесям следует отнести, прежде всего, химические элементы, имеющие низкую растворимость или вообще не взаимодействующие с компонентами создаваемых соединений. Для изготовления неравновесных композитов, в состав которых намереваются ввести химические элементы, имеющие низкую растворимость в его компонентах, чаще используют шаровую мельницу или магнетронное распыление. В статье [9] представлено сравнительное исследование десорбции Н₂ с матрицы гидрида MgH₂, с добавками различных металлических элементов концентрацией 2-5 ат. %, где в качестве компонент были выбраны элементы Fe, Nb и Zr, потому что они (а) переходные металлы, (б) не формируют двойные фазы с Mg, (с) имеют низкую растворимость в Mg и, по мнению авторов, (д) обладают каталитическими свойствами для сорбции H₂. Из рис. 1 видно, что введение этих элементов привело к снижению температуры десорбции водорода и имеется зависимость от их природы.



Рис. 1. Спектры термодесорбции дейтерия из чистого и с добавками нерастворимых компонент композитов на основе MgD₂ [9]

Разрозненные данные, имеющиеся в литературе [22–26], свидетельствуют о перспективности исследований в направлении создания и изучения магниевых композитов, в состав которых входят химические элементы имеющие низкую растворимость и не формирующие двойные фазы с Mg. К таким элементам можно отнести титан, цирконий, ванадий, железо. Так, например, согласно диаграмме состояния системы Mg-Zr соединений этих компонент не существует. Существование соединения Mg₂Zr, полученное O. A. Carson и D. T. Austin [27], дальнейшими экспериментами I. M. Vesey и H. J. Bray [28] не было подтверждено. При этом М. Хансен [29] выразил сомнение, что образцы, исследованные в работе [27], соответствуют понятию «истинного сплава».

В настоящей работе методом плазменного распыления-напыления изготовлены композиционные материалы систем на основе Mg с введением элементов, имеющих низкую растворимость в магнии и не формирующих двойные фазы с Mg (Ti, Zr, V, Fe), и изучены температурные диапазоны десорбции ионно-имплантированного дейтерия в зависимости от концентрации компонент и дозы имплантированного дейтерия.

2. Экспериментальная процедура

2.1. Изготовление композитов систем Mg–Me (Me = Ti, Zr, V, Fe) с различнным соотношением компонент

Для получения композитов систем Mg-Me (Me = Ti, Zr, V, Fe) с разным содержанием компонент использовался метод плазменного распыления – напыления компонент композита (рис. 2), позволивший поатомным напылением компонент создать композиты с высокой концентрацией нерастворимых компонент.

Расстояние между катодами 240 мм. Напыление композита толщиной 1-3 мкм осуществлялось на фольги из молибдена толщиной $\delta = 0,2$ мм, шириной 10 мм и длиной 250 мм, которые располагались между катодными узлами установки. Параллельно с молибденовыми фольгами располагались медные пластинки размером 10×10 мм², которые служили эталонами для определения толщины полученных образцов гравиметрическим методом и концентрации компонент композита методом рентгено-флюоресцентного анализа. Из полученных лент вырезались образцы размером 10×5 мм², которые в дальнейшем использовались для исследований. В зависимости от положения образца между катодами определялась средняя концентрация компонент композита.

Изучение температурных диапазонов десорбции дейтерия осуществлялось методом термодесорбционной спектроскопии. Дозированное введение дейтерия осуществлялось имплантацией ионов D_2^+ энергией 24 кэВ плотностью тока 5 мкА/см² при температуре образца 100 К. С целью уменьшения влияния фонового водорода, имеющегося в образцах и в камере мишеней, в экспериментах использовался изотоп водорода – дейтерий. Образцы крепились на фольги-нагреватели из циркония или стали X18H10T размером 5×45×0,3 мм³. Измерение температуры осуществлялось вольфрам-рениевой BP5/20 или хромель-алюмелевой термопарой, прикрепленной к нагревателю.



Рис. 2. Схема экспериментальной установки для изготовления образцов методом плазменного распыления-напыления компонент композита: 1 – катоды из металлов, которые распыляются – магния и титана, циркония, ванадия или железа; 2 – держатель образцов; 3 – баллоны с газами; 4 – форвакуумный и высоковакуумный насосы; 5 – измеритель давления

2.2. Термодесорбционная спектроскопия

Термодесорбционная спектроскопия – один из важнейших методов изучения взаимодействия газов с металлами, позволяет измерять термодинамические параметры системы металл-газ.

Эксперименты по изучению термоактивированного газовыделения проводились в измерительной камере № 1 установки «СКИФ» [30]. После достижения необходимой дозы внедрения газовых ионов в металлическую мишень пучок выключается, после чего образец нагревается по примерно линейному закону с помощью омического нагрева в диапазоне температур 80–1800 К, а в отдельных случаях (для контроля) – до плавления образца. Температура мишеней, как отмечалось выше, измеряется с помощью термопары.

Парциальное давление газов в аналитической камере измерялось монопольными масс-спектрометрами АПДМ-1 и МХ-7304 в динамическом режиме. Регистрация спектров термодесорбции осуществлялась в абсолютных единицах в двух координатных системах: *p-t* и *p-T* (где *t* и *T* – время и температура нагрева, соответственно). Одновременно осуществлялась регистрация сигналов от указанных масс-спектрометров, вакуумметра, термопары с помощью аналого-цифрового преобразователя WAD-AIK-BUS (4-х канальный модуль аналогового ввода с поканальной гальванической развязкой на шину USB. Входной диапазон – напряжение +/- 60мВ) на ЭВМ в виде файла с расширением «dat». Погрешность измерений температуры составляет ±5 К. Спектры скоростей газовыделения, как правило, хорошо проявляются во всем температурном диапазоне. Последнее обстоятельство очень важно для корректной обработки профилей спектральных линий с целью получения термодинамических характеристик различных стадий газовыделения, а также при детальном изучении каждой стадии с целью выяснения его физической природы. Суммарное количество газа, выделившееся при нагревании из образца, облученного до заданной дозы, определялось по площади фигуры, лежащей под кривой зависимости скорости десорбции газа со временем.

2.3. Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурные исследования образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 в излучении СиКа. Исследовались образцы системы Mg-Zr различного состава (соотношения компонент).

3. Результаты и обсуждения

3.1. Термоактивированное выделение дейтерия из магния

При низких дозах имплантированного дейтерия в спектре термодесорбции из чистого магния прослеживаются две области выделения дейтерия: высокотемпературная, в виде интенсивного пика с температурой максимума ~800 К и низкотемпературная, которая начинается практически от температуры облучения и продолжается в виде непрерывной десорбции дейтерия с небольшим подъемом скорости десорбции при температуре ~430 К (см. рис. 3). При температуре ~800 К рост температуры практически останавливается, что свидетельствует о эндотермичности процесса выделения дейтерия.



Рис. 3. Спектр термодесорбции ионно-имплантованого дейтерия из Mg, доза $1,2{\times}10^{17}\,{\rm D/cm}^2$

Из диаграммы фазового состояния системы Mg-H (см. рис. 4) следует, что водород в магнии начинает растворяться при температуре ~430 К. Из данных по растворимости водорода в магнии можно сделать вывод, что спектр термодесорбции дейтерия характеризует выделение газообразного дейтерия в виде непрерывного потока в процессе нагрева образца и прекращения десорбции при достижении температуры начала растворимости водорода в магнии.



Рис. 4. Диаграмма фазового состояния системы Мд-Н [31, 32]

Смещение температуры выделения дейтерия в направлении снижения температуры с ростом дозы имплантированного дейтерия, свидетельствует о эвтектическом характере роста концентрации раствора дейтерия в магнии (см. рис. 5, кривые 1 и 2).



Рис. 5. Спектры термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия из магния. Дозы: (1) – 1,2×10¹⁷ D/см²; (2) – 7,3×10¹⁷ D/см²; (3) – 7×10¹⁸ D/см²

Вполне естественно считать, что один из двух пиков, наблюдаемых в спектре термодесорбции дейтерия из магния в случае имплантационной дозы 7×10^{18} D/cm² (см. рис. 5, кривая 3), с температурой максимума ~850 K, согласуется с диаграммой фазового состояния системы Mg-H (рис. 4) и, соответственно, может соответствовать распаду фазового состояния твердого раствора дейтерия в магнии. Весомым подтверждением данного предположения является соответствующее стехиометрическое соотношение количества атомов дейтерия, содержащихся во всем образце, к количеству атомов магния соответствующему ~2 ат.%. Появление низкотемпературного пика с температурой максимума скорости десорбции дейтерия ~430 К, может соответствовать распаду гидрида магния MgH₂. Подтверждением этого вывода служат данные работы [31], где показано, что превышение концентрации фазы твердого раствора сопровождается образованием гидрида магния. Весомым подтверждением данного предположения является соответствующее стехиометрическое соотношение количества атомов дейтерия, содержащихся в имплантационном профиле, к количеству атомов магния. Незначительная интенсивность пика с температурой максимума ~430 К показывает лишь частичное выделение дейтерия, высвобождаемого из имплантационного профиля залегания при распаде гидрида магния MgD₂. Удлиненное горизонтальное плато между двумя максимумами термодесорбции дейтерия из магния свидетельствует о наличии переходного процесса с переменной энергией активации, который обусловлен наличием двух встречных потоков диффузии дейтерия в объеме образца магния.

Учитывая, что, согласно виду термодесорбционного спектра, основная часть дейтерия выделяется при температуре ~850 К из твердого раствора дейтерия в магнии, стехиометрия которого значительно ниже стехиометрии гидрида магния, вполне логичным выглядит предположение, что превалирующим является поток внутрь объема образца. Этот эффект обусловлен наличием в магнии интервала температур 645-775 К с высокой степенью поглощения водорода, существование которого было установлено в работе [31] при насыщении магния водородом из газовой фазы при различных величинах внешнего давления водорода. Значительная интенсивность выделения дейтерия из фазы твердого раствора объясняется разбеганием дейтерия с имплантационного профиля залегания по всему объему при нагревании массивных образцов поликристаллического магния. То есть, термодесорбционная кривая отражает интегральный процесс распада гидрида, диффузии дейтерия в объем образца с образованием фазы твердого раствора и, наконец, выделение дейтерия при его распаде. Только систематические исследования термоактивированных выделений для различных имплантационных доз дейтерия дают возможность одновременно наблюдать кинетику эвтектического образования фазы гидрида магния с температурой распада 750 К (рис. 5, кривые 1-2-3), а также образование и перитектическую кинетику распада твердого раствора дейтерия в магнии с температурой распада 935 К (см. рис. 5, кривая 3 и рис. 4). Следует отметить, что при имплантационном характере насыщения образцов магния дейтерием при низких температурах, с целью достижения высоких концентраций дейтерия во всем объеме образца, в термодесорбционных экспериментах необходимо использовать образцы магния в виде пленок, что значительно уменьшит или вовсе нивелирует роль объемного фактора.

Как вывод, следует отметить, что выделение дейтерия из магния происходит при высоких предплавильных температурах, что хорошо согласуется с литературными данными и в то же время исключает использование чистого магния в качестве СНВ. Снижение температуры десорбции водорода до технически приемлемой для сплавов накопителей водорода является неотложной научной задачей, одним из решений которой, может быть использование структуроизменяющих примесей.

3.2. Пороговый характер температуры десорбции дейтерия из Mg-Zr композита

На рис. 6 приведен график зависимости концентрации магния в образцах Mg_xZr_{100-x} , измеренных методом рентгено-флюоресцентного анализа в зависимости от расстояния между магниевым и циркониевым катодами. Спектры термодесорбции дейтерия из магний-циркониевых композитов состава $Mg_{01}Zr_{99}$, $Mg_{44}Zr_{56}$, $Mg_{69}Zr_{31}$, и $Mg_{73}Zr_{27}$ и зависимость температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия от состава композита системы Mg-Zr для дозы дейтерия 7,3×10¹⁷ D/см² представлены на рис. 7.



Рис. 6. Зависимость концентрации магния и циркония в образцах композитов системы Mg-Zr от расстояния между магниевым и циркониевым катодами



Рис. 7. Зависимость температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия от состава композита Mg-Zr. Доза дейтерия 7,3×10¹⁷ D/см²

Экспериментально установлено, что увеличение концентрации магния до ~69 ат.%, практически не приводит к изменению структурного состояния композита, о чем свидетельствуют спектры термодесорбции дейтерия, которые практически идентичные. Температурный диапазон десорбции дейтерия из этих магний-циркониевых композитов, с высоким содержимым циркония, лежит в области фазового перехода α -Zr $\rightarrow \beta$ -Zr. Точнее, выделение дейтерия завершается на его температурной границе.

Сравнение со спектром термоактивованного выделения дейтерия из массивных образцов циркония [33], указывает на особенности поведения водорода в образцах композита, полученного методом плазменного распылениянапыления на молибденовых подложках, которое проявляется в отсутствии фазового перехода, характерного для циркония, даже при незначительных концентрациях магния порядка 1 ат.%. Также для магний-циркониевого композита на подложке, в данном диапазоне концентраций компонент, характерным признаком является отсутствие газовыделения обусловленного распадом гидридов компонент, согласно фазовым диаграммам состояния систем Mg-H и Zr-H. То есть наличие молибденовой подложки для слоя магний-циркониевого композита толщиной порядка 1-3 мкм делает невозможными любые изменения его структурного состояния.

Согласно диаграмме состояния системы Mo-Zr, установлено существование твердого раствора циркония в молибдене [31, 32]. Указанное приводит к мнению, что дейтерий в магний-циркониевом композите с содержанием циркония не ниже 31 ат.% находится в состоянии пресыщенного твердого раствора. Учитывая то, что максимумы скорости выделения имплантированного дейтерия приходятся на температурные интервалы, которые превышают температуру плавления магния, и неизменность характера термодесорбционного спектра со снижением содержания циркония, следует отметить, что выделение дейтерия в данном диапазоне температур происходит при распаде твердого раствора дейтерия в цирконии. То есть в этом диапазоне концентраций компонент магний-циркониевых композитов определяющая роль в характере взаимодействия с водородом принадлежит цирконию. Однопиковый характер спектра термодесорбции дейтерия говорит об однородности структурного состояния композитов в этом диапазоне значений концентраций компонент, который указывает на перспективность, с точки зрения однородности структуры, получения магний-циркониевых композитов разного соотношения компонент плазменным методом напыления-распыления. В спектрах термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия из магний-циркониевого композита состава Mg₆₉Zr₃₁ рядом с основным пиком термодесорбции дейтерия в результате развала твердого раствора дейтерия в *α*-Zr появился дополнительный, незначительный по интенсивности более низкотемпературный пологий пик с переменной энергией активации десорбции дейтерия, который в спектре наблюдается, начиная практически от температуры имплантации. Это свидетельствует об изменении структурного состояния магний-циркониевого композита в случае состава Mg₆₉Zr₃₁.

Дальнейшее, даже незначительное увеличение содержания магния в магний-циркониевых композитах приводит к качественным изменениям спектра термоактивованного выделения дейтерия. Например, рост концентрации магния в магний-циркониевом композите со стехиометрией $Mg_{70}Zr_{30}$, проявляется в снижении на ~150 К температуры десорбции высокотемпературной составляющей интегрального спектра газовыделения дейтерия при сохранении небольшого по интенсивности пологого плато десорбции дейтерия в температурном диапазоне 400-750 К. То есть, если композит состава $Mg_{69}Zr_{31}$ является предельным с точки зрения завершения превалирующего влияния циркониевой компоненты на захват и удержание водорода, то композит состава $Mg_{70}Zr_{30}$ определяет кардинальное изменение структурного состояния композита.

Как представлено выше, в магний-циркониевых композитах состава Mg₁₇Zr₈₃ Mg₄₄Zr₅₆, Mg₆₉Zr₃₁ и цирконии на молибденовых подложках максимум десорбции дейтерия приходится на диапазон температур в пределах 900-1000 К, что, согласно фазовым диаграммам состояния систем Zr-H и Mg-H, отвечает распаду твердого раствора дейтерия в α-Zr. Термодесорбция ионноимплантированного дейтерия из магний-циркониевого композита состава Мg₇₀Zr₃₀ показала смещение высокотемпературного выделения дейтерия в более низкотемпературную область от температуры максимума ~870 К к температуре максимума ~400 К. Сложность выяснения природы десорбции дейтерия (температура максимума ~870 К) связана с тем, что данный диапазон температур отвечает, согласно фазовым диаграммам состояния систем Zr-H и Mg-H и спектрам термодесорбции дейтерия из циркония и магния, выделению дейтерия при распаде как гидрида циркония, так и твердого раствора дейтерия в магнии. Отсутствие термодесорбции дейтерия из магний-циркониевых композитов с большим содержанием магниевой компоненты свидетельствует, что выделение дейтерия в данном диапазоне температур связаны с циркониевой компонентой и обусловлены десорбцией дейтерия при распаде гидрида циркония. Условием, которое обеспечивает образование гидрида циркония в нашем случае для композита состава Mg₇₀Zr₃₀, служит высокая концентрация магния, наличие которой уменьшило влияние подложки, которая препятствовала каким-нибудь структурным преобразованиям в цирконии и магнийциркониевых композитах состава с меньшим содержанием магния Zr_{31+x}Mg_{69-x}.

Наличие низкотемпературного пика и протяженной области десорбции дейтерия свидетельствует о наличии в магний-циркониевых композитах еще двух разных структурных состояний. Одним из них есть аморфный слой на границе раздела подложка-композит. Низкотемпературный пик, как будет показано ниже, связан с влиянием магниевой компоненты на захват и удержание водорода в магний-циркониевых композитах.

Увеличение дозы имплантированного дейтерия сопровождается перестройками в структуре композита и, судя по спектру термодесорбции, можно утверждать, что композит состава $Mg_{70}Zr_{30}$ имеет свою индивидуальную структуру. Об этом можно судить, исходя из результатов исследований, которые свидетельствуют, что увеличение концентрации магниевого компонента существенно меняет свойства материала и, соответственно, закон поведения дейтерия в композите. При этом теряет превалирующую роль циркониевая компонента и, соответственно, превалирующую роль определяет магниевая компонента.
Спектры термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия с образцов композитов состава $Mg_{73}Zr_{27}$, $Mg_{99}Zr_{01}$ имеют существенные отличия в сравнении со спектрами композитов из содержанием циркония не ниже 31 ат.%. В отличие от «однопикового» характера спектра выделения дейтерия из магний-циркониевых композитов состава $Mg_{01}Zr_{99}$, $Mg_{17}Zr_{83}$, $Mg_{44}Zr_{56}$ и $Mg_{69}Zr_{31}$, спектр десорбции дейтерия из композита состава $Mg_{73}Zr_{27}$ имеет более сложную удлиненную по температурному диапазону структуру.

Внедрение низкой концентрации дейтерия (D~1,2×10¹⁷ D/см²) в спектре отображается как небольшая по интенсивности широкая область десорбции дейтерия с нечетко проявленными пиками десорбции. Указанное приводит к мнению, что магний-циркониевые композиты с содержанием циркония ниже 31 ат.% находится в аморфном состоянии, характерную особенность которого отображает спектр десорбции введенного дейтерия в виде непрерывной десорбции в температурном диапазоне 400–800 К.

Увеличение дозы введенного дейтерия сопровождается появлением в спектре термодесорбции дополнительного низкотемпературного пика, который с ростом дозы введенного дейтерия становится превалирующим и имеет температуру максимума десорбции основного низкотемпературного пика ~400 К. Это свидетельствует о значительном снижении температуры десорбции дейтерия из магний-циркониевых композитов при концентрации циркония ниже 27 ат.%. Концентрация дейтерия в магний-циркониевых композитах, которые находятся в аморфном состоянии, согласно проведенным оценкам, составляет несколько процентов. Превышение этой концентрации сопровождается вмешательством введенного дейтерия в структурное состояние композита и образованию гидрида магния с температурой распада ~400 К. Наблюдается, как минимум, два температурных диапазона максимума скорости десорбции дейтерия из магний-циркониевых композитов $Mg_{100-x}Zr_x$: для x < 30 ат.% и для x > 30 ат.%.

На рис. 8 приведены зависимости общего количества десорбированного дейтерия от дозы облучения для композитов состава $Mg_{41}Zr_{59}$ и $Mg_{71}Zr_{29}$.



Рис. 8. Зависимость общего количества десорбированного дейтерия от имплантационной дозы для композитов состава (•) Mg₄₁Zr₅₉ та (•) Mg₇₁Zr₂₉

В случае композита состава $Mg_{41}Zr_{59}$ линейная зависимость количества внедренного дейтерия от дозы облучения сохраняется до дозы $2,7 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$. Коэффициент захвата составляет ~95 %. Затем наблюдается резкое отклонение от линейности и выход на насыщение при дозах выше $3 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$.

В случае композита состава $Mg_{71}Zr_{29}$ насыщение достигается при дозе 2×10^{18} см⁻². При этом уровень насыщения ниже почти в три раза. Из анализа данных, приведенных на рис. 7 и 8 следует, что увеличение концентрации магния и, соответственно, уменьшение концентрации циркония приводит к понижению температуры десорбции дейтерия из композитов состава $Mg_{70+x}Zr_{30-x}$ и к понижению концентрации удерживаемого дейтерия.

3.3. Влияние концентрации титана на температурные диапазоны десорбции дейтерия из Mg-Ti композитов

График зависимости концентрации магния и титана в образцах композита системы Mg-Ti в зависимости от расстояния между магниевым и титановым катодами приведен на рис. 9. Наиболее характерные спектры термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия из композитов системы Mg-Ti, приведенные на рис. 10, позволяют проследить эволюцию спектра термодесорбции как от состава композита, так и от дозы имплантированного дейтерия. На этом же рисунке графически представлены соответствующие температуры максимумов пиков в спектре термодесорбции дейтерия в зависимости от концентрации магния в исследованных образцах для дозы дейтерия $1 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$.



Рис. 9. Зависимость концентрации магния и титана в образцах композитов системы Mg-Ti от расстояния между магниевым и титановым катодами

Видно, что низкая концентрация магния и, соответственно, высокая концентрация титана в композите проявляется в спектре термодесорбции дейтерия наличием одного пика с температурой максимума при температуре 800-950 К в зависимости от дозы имплантированного дейтерия и состава композита (рис. 10 a, b). Однопиковый характер спектра термодесорбции дейтерия, который наблюдается в диапазоне значений концентраций магния 1–30 ат.% свидетельствует об однородности структурного состояния композитов в этом диапазоне значений концентраций компонент. С увеличением концентрации магния в композитах до состава $Mg_{30}Ti_{70}$ происходит увеличение температуры максимума пика в спектре термодесорбции дейтерия до температуры 950 К, что свидетельствует об увеличивающемся влиянии магния на температурный диапазон удержания дейтерия (см. рис. 10,b).

Температурный диапазон десорбции дейтерия из композитов, с высоким содержанием титана, находится в области твердого раствора дейтерия в α -титане. Помимо этого для композитов $Mg_{30-x}Ti_{70+x}$ с увеличением имплантационной дозы в спектрах термодесорбции дейтерия наблюдается смещение температуры максимума пика в направлении понижения температуры, что наблюдалось ранее для образцов титана, находящихся на подложке [34]. При дозе 2×10^{18} D/cm² в спектрах термодесорбции дейтерия композитов состава $Mg_{30-x}Ti_{70+x}$ появляется дополнительный, небольшой по интенсивности низкотемпературный пологий пик с центром тяжести 300–400 К. Это свидетельствует, что процесс образования твердого раствора дейтерия в композите завершился и начался процесс образования гидрида.

Увеличение концентрации магния в композитах приводит к существенному изменению в спектре термодесорбции дейтерия, проявляющееся в резком уменьшении температуры десорбции дейтерия для композитов состава Mg_{40+x}Ti_{60-x} (см. рис. 10 с, d). Ступенчатый вид кривой зависимости температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия из композитов с изменением концентрации магния свидетельствует о наличии двух разных структурных состояний системы в зависимости от соотношения компонент. При этом в каждом из наблюдаемых состояний определяющую роль играет одна из компонент – магний или титан.



Рис. 10. Зависимость температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия от состава Mg-Ti композитов (■) (доза дейтерия 1×10¹⁸ D/см²) и спектры термодесорбции дейтерия для композитов состава: (a) Mg₀₆Ti₉₄; (b) Mg₃₀Ti₇₀; (c) Mg₄₁Ti₅₉; (d) Mg_{66.5}Ti_{33.5}

Структура спектра термодесорбции дейтерия из композитов состава Мg_{40+х}Ті_х имеет существенную зависимость от дозы имплантированного дейтерия. При малых имплантационных дозах (3×10¹⁵ D/см²) в спектре наблюдается только один высокотемпературный пик с центром тяжести при температуре 850-900 К. Увеличение дозы имплантированного дейтерия сопровождается расширением температурного диапазона десорбции дейтерия в направлении понижения температуры (рис. 10,d, кривые 2 и 3). Начиная с дозы 1×10¹⁷ D/см², проявляется область десорбции дейтерия с центром тяжести ~400 К (рис. 11,d, кривая 4), которая в процессе увеличения имплантационной дозы дейтерия трансформируется в пик с температурой максимума 400 К. Рост интенсивности этого пика продолжается вплоть до дозы 9×10¹⁷ D/см² и он становится превалирующим (рис. 10,d, кривые 5 и 6). Дальнейшее повышение дозы имплантированного дейтерия сопровождалось уменьшением количества удерживаемого дейтерия (см. рис. 11, кривая 2) и появлением дополнительной низкотемпературной области десорбции дейтерия с центром тяжести при температуре 300-330 К (рис. 10,d, кривая 7). При этом рост интенсивности низкотемпературного пика осуществляется как за счет вновь имплантированного дейтерия, так и за счет дейтерия, ранее удерживавшегося при более высокой температуре. Такие изменения в спектре термодесорбции дейтерия свидетельствуют о структурной перестройке в имплантационном слое. Появление в спектре термодесорбции дополнительного низкотемпературного пика, который с ростом дозы введенного дейтерия становится превалирующим и имеет температуру максимума десорбции основного низкотемпературного пика ~300 К, свидетельствует о значительном снижении температуры десорбции дейтерия из Mg-Ti композитов при концентрации титана ниже 60 ат.%.

Анализ хода кривых, приведенных на рис. 11, иллюстрирующих изменение количества удерживаемого дейтерия в композитах состава $Mg_{30}Ti_{70}$ (1) и $Mg_{83.5}Ti_{16.5}$ (2), выявил существенное отличие в зависимости от соотношения компонент композита. Для области концентраций, где превалирующую роль определяет титан (композиты состава $Mg_{30-x}Ti_{70+x}$), наблюдается линейный рост количества удержанного дейтерия при увеличении имплантационной дозы вплоть до дозы $2,3 \times 10^{18}$ D/cm². Для композитов состава $Mg_{40+x}Ti_{60-x}$ наблюдается уменьшение количества удерживаемого дейтерия начиная от дозы 1×10^{18} D/cm² с тенденцией выхода на насыщение при имплантационных доза выше 2×10^{18} D/cm².

В случае композита состава $Mg_{83,5}Ti_{16,5}$ насыщение достигается при дозе $2 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$. При этом уровень насыщения ниже почти в три раза в сравнении с композитом состава $Mg_{30}Ti_{70}$. Из анализа данных, приведенных на рис. 11 следует, что увеличение концентрации магния и, соответственно, уменьшение концентрации титана (как и циркония, см. рис. 8) приводит к понижению температуры десорбции дейтерия и к понижению концентрации удерживаемого дейтерия.



Рис. 11. Зависимость общего количества десорбированного дейтерия от дозы облучения для композитов состава Mg₃₀Ti₇₀ (1 – ■) и Mg_{83.5}Ti_{16.5} (2 – ●)

3.4. Температурные диапазоны десорбции дейтерия из Mg-V композитов

Изменение концентрации магния и ванадия в образцах композитов системы Mg-V в зависимости от расстояния между магниевым и ванадиевым катодами приведены на рис. 12. Наиболее характерные спектры термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия из композитов системы Mg-V, позволяющие проследить эволюцию спектра термодесорбции как от состава композита, так и от дозы имплантированного дейтерия, приведены на рис. 13. На этом же рисунке графически представлены соответствующие температуры максимумов пиков в спектре термодесорбции дейтерия для дозы дейтерия 3×10^{17} D/см² в зависимости от концентрации магния.

Однопиковый характер спектра термодесорбции дейтерия, который наблюдается в диапазоне значений концентраций магния 1–80 ат.% Мg, свидетельствует об однородности структурного состояния композитов в этом диапазоне значений концентраций компонент (рис. 13 а и b). При этом, с ростом концентрации магния прослеживается сдвиг температуры максимума пика в спектре термодесорбции в направлении ее снижения. Температурный диапазон десорбции дейтерия из композитов, с высоким содержанием ванадия, на температурной шкале лежит в области твердого раствора дейтерия в ванадии.

В спектре термодесорбции дейтерия из композита состава $Mg_{83}V_{17}$ рядом с основным пиком термодесорбции дейтерия ($T_{\rm M} = 600$ K) появился дополнительный, небольшой по интенсивности более низкотемпературный пологий пик, который в спектре наблюдается начиная от температуры 300 K ($T_{\rm M} = 430$ K, см. рис. 13,с) и свидетельствует о наличии существенных изменений в структурном состоянии магний-ванадиевых композитов. Фактически спектр термодесорбции дейтерия выявил присутствие трех структурных образований: двух с дискретными энергиями активации (пики с температурами максимумов 430 K и 600 K) и протяженной низкотемпературной области десорбции между этими пиками, что может свидетельствовать о наличии аморфной составляющей.



Рис. 12. Концентрация магния и ванадия в образцах композита системы Mg-V в зависимости от расстояния между катодами



Рис. 13. Спектры термодесорбции дейтерия из композитов состава: а) Mg₀₂V₉₈; b) Mg₆₅V₃₅; c) Mg₈₃V₁₇; d) Mg₈₆V₁₄; e) Mg₉₂V₀₈ и зависимость температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия от состава композита Mg-V (□) для дозы дейтерия 3×10¹⁷ D/cm²

Дальнейшее, увеличение концентрации магния в композитах приводит к качественным изменениям спектра выделения дейтерия. Например, для композита стехиометрии $Mg_{86}V_{14}$ в сравнении с композитом стехиометрии $Mg_{65}V_{35}$ наблюдается увеличение интенсивности низкотемпературного участка в спектре десорбции дейтерия ($T_{\rm M} \sim 300$ K) и уменьшение интенсивности десорбции дейтерия высокотемпературной части спектра, которое проявляется как небольшое по интенсивности пологое плато десорбции дейтерия в диапазоне температур 400–750 K (рис. 13,d).

При этом структура спектра термодесорбции дейтерия из композита $Mg_{86}V_{14}$ имеет зависимость от дозы имплантированного дейтерия. При малой дозе (4×10¹⁶ D/см²) в спектре присутствует только один высокотемпературный пик. Увеличение дозы имплантированного дейтерия сопровождается расширением температурного диапазона десорбции дейтерия в направлении снижения температуры (рис. 13,d, кривые 2 и 3). Представленные данные свидетельствуют, что имплантированные атомы дейтерия вначале заполняют самые высокотемпературные из имеющихся ловушек в композите. Такой результат ранее наблюдался для стали X18H10T, предварительно имплантированной ионами гелия [35, 36].

Дальнейшее уменьшение концентрации ванадия в композитах не приводит к качественным изменениям спектра десорбции дейтерия. Наблюдаются только незначительные изменения в значении температуры максимума низкотемпературного пика в диапазоне температуры ~300 К (рис. 13,d и 13,e). Низкотемпературный пик с ростом дозы имплантируемого дейтерия становится превалирующим и имеет максимальную скорость десорбции при температуре ~300 К и свидетельствует о значительном снижении температуры десорбции дейтерия из Mg-V композитов при концентрации ванадия ниже 17 ат.%.

Важной особенностью спектров термодесорбции дейтерия из композитов состава $Mg_{86+x}V_{14-x}$ является то, что основное количество имплантированного дейтерия выделяется при комнатной температуре. При этом, наличие высокотемпературной, небольшой по интенсивности широкой области десорбции дейтерия с нечетко проявленными пиками приводит к мнению, что композиты с концентрацией ванадия ниже 17 ат.% находятся в аморфном состоянии, характерную особенность которого отображает спектр десорбции введенного дейтерия в виде непрерывной широкой по температурной шкале области десорбции дейтерия в диапазоне температур 300–800 К. Отметим, что вклад аморфной составляющей значителен и составляет величину 0,5 от всего удерживаемого дейтерия.

3.5. Выделение ионно-имплантированного дейтерия из композитов Mg-Fe

При изготовлении композитов системы Mg-Fe возникла проблема в наличии нестабильности горения плазменного разряда, который распыляет катод из железа. Такое поведение разряда обусловлено наличием у железа магнитной составляющей, которая изменяет ход силовых линий магнитного поля и отталкивает плазму от катода. Для стабилизации разряда и обеспечения распыления-напыления железа был выполнен напуск инертного газа (аргона) в камеру, что обеспечило распыление катодов и получение композитов системы Mg-Fe.

Зависимость концентрации магния и железа в образцах композитов системы Mg-Fe от расстояния между магниевым и железным катодами представлена на рис. 14. На этом же рисунке приведены спектры термодесорбции дейтерия из композитов состава Mg₁₃Fe₈₇, Mg₆₀Fe₄₀, Mg₈₂Fe₁₈. Видно, что застройка спектра термодесорбции дейтерия начинается образованием высокотемпературной области десорбции дейтерия с центром тяжести при температуре 500–550 К при дозе $1 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$. С увеличением дозы имплантированного дейтерия происходит расширения температурного диапазона десорбции дейтерия в направлении снижения температуры с плохо разделенными пиками. Фактически для всех исследованных композитов (отмеченные вертикальными линиями на рис. 14) для доз выше $1 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$ десорбция дейтерия при нагреве начинается от комнатной температуры и завершается при температуре 700–750 К.



Рис. 14.– Концентрация магния и железа в образцах композитов системы Mg-Fe в зависимости от расстояния между катодами и спектры термодесорбции дейтерия из композитов: a) Mg₁₃Fe₈₇; b) Mg₆₀Fe₄₀; c) Mg₈₂Fe₁₈

Широкий по температурной шкале диапазон термодесорбции дейтерия из Mg-Fe композитов свидетельствует, что полученные композиты имеют разупорядоченную структуру (аморфную, нанокристаллическую) и низкоскоростную кинетику десорбции дейтерия. Важной особенностью изготовленных композитов системы Mg-Fe было напыление компонент в среде инертного газа (аргона). Вполне логическим выглядит предположение, что наличие инертного газа является примесью, которая в процессе напыления композитов может как содействовать самоорганизации компонент композитов, так и снижать их способность к самоорганизации. Отметим, что композиты Mg-Zr, Mg-V и Mg-Ti были изготовлены в вакууме (без принудительного напуска инертного газа) и, в этом случае, в спектрах термодесорбции дейтерия наблюдались четкие пики

3.6. Термоактивированное выделение ионно-имплантированного дейтерия из композитов системы Mg-сталь X18H10T

С целью повышения стабильности горения плазмы был изготовлен катод из немагнитного сплава на основе железа – стали X18H10T. Помимо этого, с целью выяснения возможной роли инертного газа на свойства получаемых композитов, проведено напыление образцов как в вакууме, так и в парциальном давлении инертного газа (гелия).

На рис. 15 представлена зависимость концентрации магния, железа, хрома и никеля от расстояния между катодами в образцах композита системы Mg-сталь X18H10T, полученных распылением катодов в вакууме. Видно, что основными компонентами, концентрация которых существенно меняется в зависимости от расстояния между катодами, являются магний и железо.



Рис. 15. Концентрация магния, железа, хрома и никеля в образцах композитов системы Mg-сталь X18H10T, полученных распылением катодов в вакууме, в зависимости от расстояния между катодами

Спектры термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия из композитов состава: $Mg_{03}Fe_{70}Cr_{20}$; $Mg_{26}Fe_{47}Cr_{30}$; $Mg_{94}Fe_{04}Cr_{04}$ и зависимость температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия от состава композита Mg-Fe-Cr-Ni для дозы дейтерия ~7×10¹⁷ D/см² (\square) приведены на рис. 16.

В спектре термодесорбции дейтерия из композита состава $Mg_{03}Fe_{70}Cr_{20}$ присутствующий лишь один простой пик, что свидетельствует, прежде всего, о структурной однородности композита (см. рис. 16,а). В отличие от «однопи-

кового» характера спектра выделения дейтерия из композитов состава $Mg_{03}Fe_{70}Cr_{20}$, спектр десорбции дейтерия из композита состава $Mg_{26}Fe_{47}C_{30}$ уже при дозе 5×10^{17} D/cm² имеет сложную структуру с нечетко разделенными двумя пиками. Рядом с уже установленным пиком десорбции дейтерия для композитов с меньшим содержимым магния с $T_{\rm M} \sim 450$ K, в спектре присутствует более низкотемпературная область выделения дейтерия с центром при температуре $T_{\rm M} \sim 360$ K (см. рис. 16,b).



Рис. 16. Зависимость температуры максимума термоактивного выделения дейтерия от состава композита Mg-сталь X18H10T, полученного в вакууме, для дозы дейтерия $7 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$ и спектры термодесорбции дейтерия для композитов состава: a) Mg₀₃Fe₇₀Cr₂₀ {дозы: (1) 1,5×10¹⁷ D/cm²; (2) 3×10¹⁷ D/cm²; (3) 7×10¹⁷ D/cm²}; b) Mg₂₆Fe₄₇C₃₀ {дозы: (1) 1×10¹⁷ D/cm²; (2) 5×10¹⁷ D/cm²; (3) 9×10¹⁷ D/cm²}; c) Mg₉₄Fe₀₄Cr₀₄. {дозы: (1) 1×10¹⁷ D/cm²; (2) 4×10¹⁷ D/cm²; (3) 9×10¹⁷ D/cm²}

Дальнейшее увеличение концентрации магния в композитах проявляется в уменьшении интенсивности более высокотемпературного пика и увеличении интенсивности низкотемпературного пика. В итоге для композита состава Mg₉₄Fe₀₄Cr₀₄ в спектре термодесорбции дейтерия присутствующий лишь один простой пик с температурой максимума ~370 К. Это свидетельствует о структурной однородности композита данного состава (см. рис. 16,с). Фактически весь диапазон концентраций можно разделить на два диапазона концентраций с превалирующим влиянием железа или магния. Кроме того видно, что есть промежуточное (пороговое) значение соотношения концентраций, при котором в спектре термодесорбции дейтерия присутствуют пики, характерные для каждого из диапазонов концентраций (Mg₂₆Fe₄₇Cr₃₀ см. рис. 16,b).

На основе полученных спектров термодесорбции дейтерия построен график зависимости температуры максимума выделения дейтерия (см. рис. 16) от соотношения компонент композита (концентрации). Выявлено, что превы-

шение концентрации магния за 25 ат.% приводит к снижению температуры десорбции дейтерия на ~100 К (от 450–470 К до 360–370 К). Обращаем внимание, что для образцов композита системы Mg-сталь X18H10T, полученных распылением катодов в вакууме, пики четкие и близко расположенные по температурной шкале.

Ступенчатый вид кривой зависимости температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия из композитов в зависимости от концентрации компонент свидетельствует о наличии двух разных структурных состояний систем Mg-сталь X18H10T в зависимости от соотношения компонент.

На рис. 17 приведены спектры термодесорбции дейтерия из композитов системы Mg-сталь X18H10T, полученных методом поатомного напыления компонент в среде инертного газа гелия. Видно, что для композитов, которые содержат высокую концентрацию магния (Mg₇₅Fe₁₁Cr₀₉), в спектре присутствуют один характерный пик с температурой максимума ~410 К и небольшая по интенсивности подложка в виде протяжной по температурной шкале области десорбции дейтерия (см. рис. 17,d). Отметим, что практически для всех исследованных нами композитов на основе магния и для композитов с высокой концентрацией магния спектры термодесорбции имеют аналогичный вид – четкий пик и подложка в виде протяжной по температурной шкалой десорбции дейтерия. Наличие такой подложки свидетельствует о присутствии в образцах композита компонента с аморфной структурой.



Рис. 17. Концентрация магния, железа, хрома, никеля и марганца в образцах композитов системы Mg-сталь X18H10T (полученные в парциальном давлении гелия) в зависимости от расстояния между катодами и спектры термодесорбции дейтерия из композитов состава: а) $Mg_{05}Fe_{65}Cr_{35}$; b) $Mg_{11}F_{49}Cr_{24}$; c) $Mg_{30}Fe_{44}Cr_{22}$; d) $Mg_{75}Fe_{11}Cr_{09}$. Дозы: (1) – 1,5×10¹⁷ D/cm²; (2) – 5×10¹⁷ D/cm²; (3) – 1×10¹⁸ D/cm²; (4) – 1,5×10¹⁸ D/cm²; (5) – 5×10¹⁸ D/cm²

В спектрах термодесорбции дейтерия из композитов с более высокой концентрацией железа (см. рис. 17,a,b,c) выявлено наличие более низкотемпературного пика десорбции дейтерия ($T_{\rm M} \sim 250-300$ K). Вполне возможно, что важную роль в снижении температуры десорбции дейтерия из композитов с высокой концентрацией железа выполнил инертный газ гелий, парциальное давление которого обеспечивалось при изготовлении композитов.

Для композита состава $Mg_{75}Fe_{11}Cr_{09}$ построена зависимость общего количества десорбированного дейтерия от дозы облучения, которая показывает, что линейная зависимость количества внедренного дейтерия от дозы облучения сохраняется до дозы $2,7 \times 10^{18}$ D/cm². Затем наблюдается тенденция выхода на насыщение при дозах выше 3×10^{18} D/cm² (см. рис. 18). Для оценки концентрации удерживаемого дейтерия полученными композитами необходимы дальнейшие исследования. Предварительная оценка, выполненная на основе полученных данных, свидетельствует, что концентрация удерживаемого дейтерия не ниже чем два атома дейтерия на атом металла.



Рис. 18. Зависимость общего количества десорбирванного дейтерия от дозы облучения для композита состава Mg₇₅Fe₁₁Cr₀₉

Причиной снижения температуры десорбции дейтерия могут быть образующиеся в процессе изготовления и отжига нитевидные включения из атомов нерастворимого компонента, которые обеспечивают диффузию дейтерия из образца при более низкой температуре (диффузионные каналы для дейтерия через поверхностный барьер). Образование нитевидных включений наблюдалось, например, для системы Al-Si [37].

4. Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурные исследования показали, что композиты системы Mg-Zr рентгеноаморфны – на дифрактограммах видны слабоинтенсивные линии от молибденовой подложки и фон (рис. 19).



Рис. 19. Дифрактограммы композитов системы Mg-Zr: a) $Mg_{98}Zr_{02}$; b) $Mg_{90}Zr_{10}$; c) $Mg_{70}Zr_{30}$; d) $Mg_{68}Zr_{32}$; e) $Mg_{66}Zr_{34}$; f) $Mg_{40}Zr_{60}$; g) Mo (JCPDS 00-042-1205)

5. Выводы

Впервые созданы композиты с высокой концентрацией элементов, имеющих низкую растворимость и не формирующих двойные фазы (интерметаллиды), с использованием метода поатомного напыления компонент (метод плазменного распыления – напыления компонент композита) и изучены температурные диапазоны десорбции ионно-имплантированного дейтерия в зависимости от концентрации компонент и дозы имплантированного дейтерия.

Выявлено, что введение элементов, имеющих низкую растворимость в магнии, приводит к снижению температуры десорбции дейтерия (до значения 300–450 K) в сравнении с выделением из образцов чистого магния (700–800 K).

Ступенчатый вид кривой зависимости температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия из композитов от концентрации компонент свидетельствует о наличии двух разных структурных состояний систем Mg-Me (Me = Ti, Zr, V, Fe) в зависимости от соотношения компонент.

Увеличение концентрации магния и, соответственно, уменьшение концентрации циркония приводит к понижению температуры десорбции дейтерия из композитов состава $Mg_{70+x}Zr_{30-x}$ и к понижению концентрации удерживаемого дейтерия.

Причиной снижения температуры десорбции дейтерия могут быть образующиеся в процессе изготовления и отжига нитевидные включения из атомов нерастворимого компонента, которые обеспечивают диффузию дейтерия из образца при более низкой температуре (диффузионные каналы для дейтерия через поверхностный барьер).

Полученные данные по десорбции водорода на примере композитов Mg-Me (Me = Ti, Zr, V, Fe) свидетельствуют о перспективности поиска материалов накопителей водорода, в составе которых имеются химические элементы с низкой взаимной растворимостью.

Список литературы

1. Asano K., Enoki H., Akiba E. Synthesis of Mg-Ti FCC hydrides from Mg–Ti BCC alloys // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 478. P. 117.

2. Ershova O. G., Dobrovolsky V. D., Solonin Yu. M., Khyzhun O. Yu. Hydrogen-sorption and thermodynamic characteristics of mechanically grinded $TiH_{1.9}$ as studied using thermal desorption spectroscopy // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. P. 128.

3. Dobrovolsky V. D., Ershova O. G., Solonin Yu. M. Mechanical alloys in the Ti–B–H system: Influence of dispersion and alloying by boron upon thermal stability of hydride phases // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. P. 614.

4. Jain I. P., Lal C., Jain A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material // Int. J. Hydrogen En. 2010. Vol. 35. P. 5133.

5. Wronski Z. S., Carpenter G. J. C., Czujko T., Varin R. A. A new nanonickel catalyst for hydrogen storage in solid-state magnesium hydrides // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 1159.

6. Amirkhiz B. S., Danaie M., Mitlin D. The influence of SWCNT– metallic nanoparticle mixtures on the desorption properties of milled MgH_2 powders // Nanotechnol. 2009. Vol. 20. P. 204016.

7. Zhua C., Hayashia H., Saitab I., Akiyamaa T. Direct synthesis of MgH_2 nanofibers at different hydrogen pressures // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34. P. 7283.

8. Danaie M., Tao S. X., Kalisvaart P., Mitlin D. Analysis of deformation twins and the partially dehydrogenated microstructure in nanocrystalline magnesium hydride (MgH₂) powder // Acta Mater. 2010. Vol. 58. P. 3162.

9. Checchetto R., Bazzanella N., Miotello A., Mengucci P. Catalytic properties on the hydrogen desorption process of metallic additives dispersed in the MgH_2 matrix // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 446–447. P. 58.

10. Gu H., Zhu Y., Li L. Effect of La/Ni ratio on hydrogen storage properties of Mg–Ni–La system prepared by hydriding combustion synthesis followed by mechanical milling // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. Vol. 33. P. 2970.

11. Kwon S., Baek S., Mumm D., Hong S., Song M. Enhancement of the hydrogen storage characteristics of Mg by reactive mechanical grinding with Ni, Fe and Ti // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. Vol. 33. P. 4586.

12. Milanese, A. Girella, G. Bruni, P. Cofrancesco, V. Berbenni, M. Villa, P. Matteazzi, A. Marini. Reactivity and hydrogen storage performances of magne-

sium-nickel-copper ternary mixtures prepared by reactive mechanical grinding // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. Vol. 33. P. 4593.

13. Vermeulen P., Graat P. C. J., Wondergem H. J., Notten P. H. L. Crystal structures of Mg_yTi_{100-y} thin film alloys in the as-deposited and hydrogenated state // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. Vol. 33. P. 5646).

14. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. P. 1121.

15. Zlotea C., Sahlberg M., Ozbilen S., Moretto P., Andersson Y. Hydrogen desorption studies of the $Mg_{24}Y_5$ –H system: Formation of Mg tubes, kinetics and cycling effects // Acta Mater. 2008. Vol. 56. P. 2421.

16. Chen M., Yang X-B., Cui J., Tang J-J., Gan L-Y., Zhu M., Zhao Y-J. Stability of transition metals on Mg(0001) surfaces and their effects on hydrogen adsorption // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37. P. 309.

17. International Symposium on Metal-Hydrogen Systems – Fundamentals and Applications (MH2008), Reykjavik, Iceland, 24–28 June, 2008; (MH2010), Москва, Россия, 2010; (MH2012), Manchester, United Kingdom, 20-25 July 2014.

18. Symposium «Nano- and Surface Science approaches to production and storage of hydrogen», Nov. 14–19, 2010, Netherlands.

19. 4-я Международная конференция «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'10» Воронеж, Россия, 2010; 7-я Международная Школа молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'11-Junior» Звенигород, Россия, 24–29 окт., 2011; IHISM'12-Junior» Нижний Новгород, Россия, 17–21 сентября 2012 г.; IHISM'14 – Саров, Россия, 7–11 июля 2014.

20. International Hydrogen Conference «Effects of Hydrogen on Materials», September 7–10, 2008, Sandia National Laboratories, Livermore, CA 94550, USA.

21. XI Международная конференция «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Ялта, Крым, Украина, 25–31 августа, 2009.

22. Gonzalez-Silveira M., Gremaud R., Baldi A., Schreuders H., Dam B., Griessen R. Effect of H-induced microstructural changes on pressure-optical transmission isotherms for Mg-V thin films // Int. J Hydr. Energy. 2010. Vol. 35. P. 6959.

23. Ershova O. G., Dobrovolsky V. D., Solonin Yu. M., Khyzhun O. Yu., Koval A. Yu. Influence of Ti, Mn, Fe, and Ni addition upon thermal stability and decomposition temperature of the MgH_2 phase of alloys synthesized by reactive mechanical alloying // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 464. P. 212.

24. Chen X., He Y., ZhaoY. and Wang X. Thermophysical properties of hydrogenated vanadium-doped magnesium porous nanostructures // Nanotechnology. 2010. Vol. 21. P. 055707.

25. Sohn H. Y., Emami S. Kinetics of dehydrogenation of the Mg-Ti-H hydrogen storage system // Int. J Hydr. Energy. 2011. Vol. 36. P. 8344.

26. German E., Luna C., Marchetti J., Jasen P., Macchi C., Juan A. A DFT study of dopant (Zr, Nb) and vacancies on the dehydrogenation on MgH_2 (001) surface // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. Vol. 39. P. 1732.

27. Carson O. A., Austin D. T. Can. Mining J., Vol. 73, p. 70 (1952).

28. Vesey I.M., Bray H.J. // J. Inst. Met. 1964. Vol. 92. P. 383.

29. Hanssen M., Anderko K. Структуры двойных сплавов. Moskow. 1962. Vol. 2. P. 1487.

30. Ружицкий В. В., Грибанов Ю. А., Рыбалко В. Ф., Хазан С. М., Морозов А. Н., Мартынов И. С. Многоцелевая экспериментальная установка «СКИФ» // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационного материаловедение». 1989. Вып. 4/51/. С. 84.

31. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н. П. Лякишева/. Том 2. М.: Машиностроение, 1997, 1024 с.

32. Левинский Ю. В. Р–Т–х-Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справ. Изд. Кн. 1. М.: Металлургия, 1990, 400 с.

33. Неклюдов И. М., Рыбалко В. Ф., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Борц Б. В., Черняева Т. П. Накопление и выделение ионно-имплантированного дейтерия из циркония // Материаловедение. 2002. № 10. С. 51.

34. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г. Температурные диапазоны стабильности гидридных фаз системы TiD // Материаловедение. 2005. № 11. С. 45.

35. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Журба В. И., Галицкий А. Г. Удержание изотопов водорода в стали X18H10T, имплантированной ионами гелия // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Термоядерный синтез». 2008. Вып. 2. С. 41.

36. Морозов А. Н., Неклюдов И. М., Журба В. И., Кулиш В. Г. Удержание водорода в аустенитной коррозионностойкой стали, предварительно имплантированной ионами гелия // Материаловедение. 2006. № 3. С. 47.

37. Zhang Z., Li H-T, Stone I.C. and Fan Z. Refinement of primary Si in hypereutectic Al-Si alloys by intensive melt shearing // IOP Conf. Series: Materials Sci. and Eng. 2011. Vol. 27. P. 012042.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАФИТА РГТ С ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ГАЗАМИ

Е. В. Чихрай, Т. В. Кульсартов, В. П. Шестаков, А. О. Муканова, И. Е. Кенжина, С. К. Аскербеков

НИИ Экспериментальной и Теоретической Физики КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан chikhray@physics.kz

Исследования процессов коррозии в кислороде и парах воды остается актуальной для графита, как конструкционного материала ядерных реакторов. В статье приведены результаты экспериментов по определению изменения газового состава в нагреваемой камере с исследуемыми образцами графита РГТ в присутствии кислорода и паров воды. Эксперименты позволили получить временные и температурные зависимости образования газообразных продуктов взаимодействия кислорода, водяных паров с графитом РГТ. Определены: константа скорости взаимодействия кислорода с графитом: $K = 5.2 \times \exp(-125 \text{ кДж / }(R \times T))$ (моль/(с·м²·Па)); константа скорости взаимодействия водяных паров с графитом: $K = 0.057 \times \exp(-135 \text{ кДж / }(R \times T))$ (моль/(с·м²·Па).

Введение

Как известно рабочие температуры, при которых функционируют конструкционные, поглощающие и тепловыделяющие элементы из графита в активной зоне, колеблются от 300 °C (РБМК) до 1250 °C (ВТГР) в зависимости от типа реактора [1–3]. В высокотемпературной части этой области в реакторе ВТГР происходят реакции окисления графита при взаимодействии с такими примесями в теплоносителе (гелий), как O₂, H₂O, CO₂, H₂, что приводит к деградации прочностных свойств графита и снижению его теплопроводности. Известно [1], что потеря 3 мас. % образца графита, происшедшая при взаимодействии с примесными в гелии парами воды при 1000 °C, приводит к 30–50 % изменению модуля упругости, удельного электросопротивления, коэффициента термического расширения.

Поэтому исследование и испытание реакторных графитов, в особенности исследование их взаимодействия с химическими активными газами, остается одной из актуальных и приоритетных задач прикладного материаловедения. В работе приведены результаты исследований процессов взаимодействия кислорода, паров воды и водорода с графитом марки РГТ.

Целью работы было получение температурной зависимости констант скоростей реакций взаимодействия кислорода, паров воды и водорода с графитом марки РГТ.

Задачами исследований являлись:

1) Проведение экспериментов по определению газового баланса в замкнутой коррозионной камере с образцом графита при линейном нагреве в присутствии кислорода и паров воды.

2) Разработка процедуры расчета скорости взаимодействий кислородграфит, водяной пар-графит, водород-графит и определение температурной зависимости соответствующих констант скорости взаимодействия.

Объект исследования

Марки реакторного графита разделяются в зависимости от размера составляющих его частиц и микроструктуры. Для мелкозернистого графита размер частиц составляет примерно 10 микрон и около 2 микрон для ультрамелкозернистого графита. Графит с открытыми и закрытыми объемными порами имеет пористость около 20–30 %, в сравнении со значением <1 % для монокристалла графита. Объемные поры разделяются на макропоры размером >50 нм, переходные поры 2–50 нм и небольшие микропоры, которые составляют менее 2 нм. Объемные поры служат внутренней поверхностью для окисления графита при низких и средних температурах.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы рекристаллизованного графита марки РГТ (плотность 2,15г/см³, пористость <5 %; размер зерна около 10 мкм; содержание титана ~10 %). Образцы имели форму параллелепипеда размерами 3,3×3,3×55 мм (см. рис. 1). Длинная сторона образцов ориентирована перпендикулярно оси сжатия.



Рис. 1. Вид исследуемых образцов

Экспериментальная установка

Коррозионные эксперименты с образцами графитов проводились на созданной установке для исследования коррозии реакторных материалов CorrSiC'a. Коррозионная камера на базе высоковакуумной трубчатой печи GSL-1600, обеспечивает возможность проведения коррозионных исследований на температурах до 1500–1600 °С при атмосферном давлении. Нагреваемая камера печи (рис. 2) выполнена из трубы высококачественного оксида алюминия (Al₂O₃ 99,8 %) длиной 1000 мм, внешним диаметром 50 мм и внутренним диаметром 40 мм (толщина стенки 5 мм) и снабжена вакуумными шлюзами с термостойким силиконовым уплотнением, обеспечивающими уровень натекания лучше 0,1 Па·л/мин. Длина нагреваемой зоны – 300 мм, зона однородного нагрева – 150 мм, точность поддержания температуры ± 1 °C. Образец загружается в центр нагреваемой зоны в загрузочном тигле из высококачественного оксида алюминия (отрезок аллундовой трубки длиной 15 см

и диаметром 2 см). Для предотвращения нагрева излучением из горячей области стальных вакуумных фланцев и силиконовых уплотнительных колец в них, в печь устанавливаются тепловые экраны из пористого оксида алюминия. Экраны имеют 3 мм зазор со стенками трубы печи и, при установке их на краю зоны теплоизоляции, эффективно предотвращают нагрев фланцев выше 150 °C даже при температуре печи 1500 °C, не нарушая при этом движение медленных газовых потоков. Печь питается от сети однофазного переменного тока 220 В, 30 А, потребляемая мощность 4 кВт.

Температура образцов измеряется термопарой ВР, которая установлена на стенки печи. Методические эксперименты показали, что при скоростях нагрева до 10 °С/мин в интервале до 1500 °С ошибка в измерении температуры образца составляет менее 5 °С.



Рис. 2. Схема расположения элементов рабочей камеры установки исследования коррозии графитов на базе трубчатой печи GSL-1600

Структурная схема установки приведена на рис. 3, технические параметры – в табл. 1. Установка состоит из системы создания газовых смесей (паров воды), коррозионной камеры и измерительной камеры с масс-спектрометром, которая отделена от коррозионной камеры через натекатель.

Коррозионная камера установки откачивается постом высоковакуумной безмаслянной откачки TPS-Compact на базе турбомолекулярного насоса TV-301 и сухого спирального насоса IDP-3 (Agilent Technologies) до уровня давления 0,1 Па по остаточным газам.



Рис. 3. Структурная схема установки для исследования коррозии графитов

Таблица 1

Основные параметры установки для исследования коррозии графитов

Температурный диапазон,	МИН.	25
градусов Цельсия	макс.	1600
Скорость нагрева-охлаждения,	МИН.	1
градусов/мин	макс.	10
Диапазон давлений, Па	МИН.	10-3
	макс.	10^{5}
Исследуемые массы, М	МИН.	2
	макс.	100

Измерительная камера установки, в которую организовано натекание газов из коррозионной камеры установки, откачивается турбомолекулярным насосом (TV-81) и магниторазрядным насосом НОРД-100 до уровня давления по остаточным газам ~ 10^{-4} Па.

На рис. 4 показан внешний вид установки.



Рис. 4. Внешний вид установки коррозии CorrSiC'a

Методика эксперимента

Перед экспериментами образец предварительно мыли в ультразвуковой ванне в дистиллированной воде и отжигали при температуре 500 °C в течении 2 часов в муфельной печи в атмосфере аргона. Затем образец взвешивался на аналитических весах (Sartorius CPA225D, точность 10 мкг).

Далее образец закладывался в печь (коррозионную камеру), после чего система откачивалась до давления ~0,1 Па. Затем откачка камеры прекрацалась и с помощью механического натекателя часть газа из камеры с образцом подавалась в камеру с масс-спектрометром.

Далее вся камера до механического натекателя была прогрета до 100 °C, после чего в нее напускались пары воды до давления не более 10^3 Па.

Дополнительно, для изучения взаимодействия кислорода с графитом, в камеру с образцом организовано постоянное натекание смеси атмосферных газов (азота и кислорода) на уровне $9 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot \text{м}^3/\text{час}$ при объеме коррозионной камеры около $1, 4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$).

Затем образец линейно нагревался (10 °С/мин) до температуры 1100 °С, после чего выдерживался на этой температуре в течении 30 минут и затем так же охлаждался. В течение эксперимента регистрировалось изменение газового состава в камере. В дальнейшем исходные данные по изменению состава газа в коррозионной камере были приведены к абсолютным единицам давления с помощью коэффициентов калибровки, полученным в отдельно проведенных методических экспериментах. После эксперимента образец взвешивался заново.

Результаты экспериментов



Рис. 5. Образцы графита РГТ до испытаний (верхний) и после испытаний

Как показали эксперименты, нагрев образца в присутствии кислорода и водяных паров ведет к заметному огрублению поверхности (с почернением и образованием аморфного углеродного слоя, см. рис. 5,). Заметного изменения массы образца за время испытаний не наблюдалось $\Delta m \leq 10$ мкг.

Общий вид полученных зависимостей изменения давления для различных газов приведен на рис. 6, 4.

Коррозионная камера установки откачивается постом высоковакуумной безмаслянной откачки TPS-Compact на базе турбомолекулярного насоса TV-301 и сухого спирального насоса IDP-3 (Agilent Technologies) до уровня давления 0,1 Па по остаточным газам.

Измерительная камера установки, в которую организовано натекание газов из коррозионной камеры установки, откачивается турбомолекулярным насосом (TV-81) и магниторазрядным насосом НОРД-100 до уровня давления по остаточным газам ~10⁻⁴ Па.



Рис. 6. Зависимость изменения давления различных газов в камере при нагреве образца графита РГТ в присутствии кислорода и паров воды

Наиболее заметные изменения давлений наблюдались для газов с массовыми числами 2 (H₂), 12 (C), 16 (CH₄), 28 (N₂, CO), 32 (O₂), 44 (CO₂). Изменения давлений этих газов в основном вызваны реакциями графита с кислородом, парами воды и водородом (который является продуктом реакции воды с графитом). К сожалению, из-за высокого фона паров воды в измерительной камере не удалось корректно зарегистрировать изменение паров воды в камере с образцом.

Рассмотрим результаты более детально.

1) Взаимодействие графита с кислородом

Газификация реакторного графита происходит посредством ряда последовательных процессов [4–6]: (а) Диффузия кислорода на поверхность и/или в открытые объемные поры; (b) Адсорбция атомов кислорода в активные центры поверхности и одновременное образование С–О связей и разрушение связей С–С; и (с) десорбция газообразных продуктов CO и CO₂ и перенос в объем газа. Основным путем образования CO является десорбция стабильных комплексов, вероятнее всего, эфирных и карбонильных групп. Благодаря стабильности этих комплексов, образование газа CO не обнаруживается при низких температурах (<400 °C), но скорость его образования повышается экспоненциально с увеличением температуры [2]. С другой стороны, основным путем параллельной генерации газа CO₂ является присоединение атома кислорода к комплексу CO на поверхности [7, 8].

Несмотря на сложность окисления графита нижеприведенные реакции адсорбции и десорбции вполне достаточны для этой химической кинетической модели [2, 3, 9–12].

(a) Адсорбция молекул кислорода для формирования недиссоциированного поверхностного комплекса C(O₂);

(b) Разрыв недиссоциированного кислородного радикала $C(O_2)$ и формирование стабильного комплекса CO_s ;

(с) Десорбция стабильного поверхностного комплекса CO_s и образование газа CO;

(d) Десорбция газа CO₂.

Как видно из графика на рис.6, до температур около 500 °С кислород практически не активен, наблюдаемый линейный рост давления кислорода обусловлен его натеканием в камеру. После 500 °С начинается реакция окисления, которая приводит к снижению давления кислорода в камере более чем на порядок. После 800 °С в камере остается фоновое равновесное давление кислорода. Результатом взаимодействия графита с кислородом является рост давления углекислого газа в камере установки практически синхронно с падением давления кислорода (см. рис. 7,).



Рис. 7. Временная зависимость скорости изменения давления кислорода и углекислого газа в камере с образцом графита

В предположении, что указанная реакция окисления определяется взаимодействием кислорода с графитом на поверхности (не учитывая диффузионные механизмы попадания кислорода в матрицу графита), можно записать простое рекуррентное уравнение баланса для изменения давления кислорода в системе. Для этого разобъем временной промежуток проведения эксперимента на *i*-интервалов каждый длительностью Δt (с). Тогда мы можем записать

$$\mathbf{v}(\mathbf{O}_2)_{i+1} = \mathbf{v}(\mathbf{O}_2)_i - K_i \times P(\mathbf{O}_2)_i \times S \times \Delta t + \varphi(O_2) \times \Delta t$$

где $v(O_2)_{i+1}$, $v(O_2)_i$ – количество молей кислорода в камере с образцом в моменты времени t_{i+1} , t_i соответственно; S – площадь поверхности образца (M^2); $\varphi(O_2)$ – уровень натекания кислорода в камеру (~7·10⁻³ моль/с); $\Delta t = t_{i+1} - t_i$; K_i – константа скорости взаимодействия кислорода с графитом (моль/(M^2 ·с·Па)), $P(O_2)_i$ – давление кислорода в момент времени t_i (Па).

Кі имеет аррениусовскую зависимость и может быть представлена как

$$K_i = K(O_2)_i = K(O_2)_0 \times \exp(-E(O_2)_a / (R \times T_{smp,i})),$$

где $K(O_2)_0$ – предэкспонента аррениусовской зависимости (моль/(м²·с·Па), $E(O_2)_a$ – энергия активации реакции кислорода с графитом (Дж/моль); R – универсальная газовая постоянная; $T_{smp.i}$ – температура образца в момент времени t_i .

Давление кислорода может быть представлено в виде

$$P(O_2)_i = v(O_2)_i \times R \times T_{gas.i} / V_{cam},$$

где $T_{gas.i}$ – средняя температура газа в момент времени t_i (температура газа определяется средней температурой стенок камеры, которая, как показали оценочные расчеты, может быть выражена через температуру образца графита по формуле $T_{gas.i} = T_{smp.i}/2$); V_{cam} – объем камеры с образцом (м³).

Результаты проведенного моделирования при разбиении времени эксперимента на интервалы $\Delta t = 30$ с позволили получить неплохое совпадение расчетных кривых с экспериментальными (см. рис.8, 9,) и рассчитать аррениусовскую зависимость скорости взаимодействия кислорода с графитом: $K = 5.2 \times \exp(-125 \text{ кДж}/(R \times T))$ (моль/(с·м²·Па)). Данное выражение удовлетворительно совпало с результатами, полученными для константы взаимодействия кислорода с реакторными графитами различных марок, приведенными в работе [13].



Рис. 8. Результаты моделирования изменения количества кислорода в камере с образцом графита



Рис. 9. Результаты моделирования *скорости* изменения количества кислорода в камере с образцом графита

2) Взаимодействие графита с парами воды Основными реакциями графита с водой являются:

$$C + H_2 O = CO_s + H_2, (\kappa a \mu a \pi 1)$$
(1)

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$$
, (канал 2) (2)

Как отмечено в [14], при температурах более 700 °С, водяной пар начинает активно реагировать с элементарным углеродом по каналу реакции (1).

Как видно из рис. 6, , в проведенных экспериментах наблюдается заметное увеличение давления водорода (начиная с температуры около 800 °C) и угарного газа CO (с некоторым запозданием по времени), при этом уровень давления углекислого газа (CO₂) на два порядка меньше чем CO. Это свидетельствует о незначительном вкладе в общий баланс газов реакции окисления графита по каналу реакции (2). Давления водорода и угарного газа в эксперименте достигают стационарного значения, что свидетельствует о снижении скорости реакции графита с водяными парами за счет снижения давления паров воды в камере с образцом.

Здесь важно отметить тот факт, что наблюдаемые изменения давления воды носят сложный характер из-за наличия не прогреваемых участков в измерительной камере. Это приводит к существенным искажениям измерения реального давления паров воды в камере с графитом. Для дальнейших корректных оценок скорости реакции взаимодействия паров воды с графитом анализировалось только изменение давления продуктов реакции водяных паров с графитом. Химическая кинетическая модель взаимодействия углерода с парами воды может быть представлена в следующих предположениях:

(а) Адсорбция молекул воды на поверхности графита с образованием стабильного комплекса (CO_s) и выделением газа H_2 происходит по каналу реакции (1).

(b) Десорбция стабильного поверхностного комплекса CO_s с образование газа CO

Десорбция газа CO₂ (соответствующая реакции (2) незначительна, так как при температурах выше 800 °C уровень давления кислорода в камере фоновый (из рис.6, видно, что основная часть кислорода в камере прореагировала с графитом ранее).

В предположении, что реакция взаимодействия паров воды с графитом происходит только на поверхности, можно записать рекуррентное уравнение баланса для изменения количества продуктов реакции в системе. Аналогично приведённой выше разобьем временной промежуток проведения эксперимента на *i*-интервалов каждый длительностью Δt (с). Примем, что на начало реакции давление паров воды (количество вещества) составляло некое значение P_0 – которое можно оценить, приравняв его к стационарному давлению водорода в системе на момент окончания реакции. Тогда мы можем записать

$$\mathbf{v}(\mathbf{H}_2)_{i+1} = \mathbf{v}(\mathbf{H}_2)_i + K(\mathbf{H}_2\mathbf{O})_i \times P(\mathbf{H}_2\mathbf{O})_i \times S \times \Delta t$$

где $v(H_2)_{i+1}$, $v(H_2)_i$ – количество молей водорода в камере с образцом в момент времени t_{i+1} , t_i соответственно; $K(H_2O)_i$ – константа скорости взаимодействия водяных паров с графитом (моль/(м²·с·Па)); $P(H_2O)_i$ - давление водяных паров в момент времени t_i (Па).

Константа *К*(H₂O) имеет аррениусовскую зависимость и может быть представлена как

$$K(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{i} = K(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{0} \times \exp(-E(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{a} / (R \times T_{smp,i})),$$

где $K(H_2O)_0$ – предэкспонента (моль/(м²·с·Па), $E(H_2O)_a$ – энергия активации реакции водяных паров с графитом (Дж/моль). Давление водяных паров может быть представлено в виде

$$P(H_2O)_i = P_0 - v(H_2)_i \times R \times T_{gas.i} / V_{cam}$$
,

Обозначения остальных физических величин идентичны обозначениям описания взаимодействия графита с водородом, приведенного выше.

Результаты проведенного моделирования при разбиении времени эксперимента на интервалы $\Delta t = 3$ с позволили получить неплохое совпадение расчетных кривых с экспериментальными (рис. 10, , 11,) и рассчитать аррениусовскую зависимость константы скорости взаимодействия водяных паров с графитом

$$K = 0.057 \times \exp(-135 \,\mathrm{\kappa} \,\mathrm{Д} \,\mathrm{ж} \,/(R \times T)) \,(\mathrm{моль} /(\mathrm{c} \cdot \mathrm{M}^2 \cdot \Pi \mathrm{a})).$$



Рис. 10. Результаты моделирования изменения количества водорода в камере с образцом графита



Рис. 11. Результаты моделирования *скорости* изменения количества водорода в камере с образцом графита

3) Взаимодействие графита с водородом

Основным продуктом обратимой реакции водорода с графитом до температуры 1000–1200 °С является метан:

$$2H_{2} + C \xrightarrow{K(H_{2}+C)} CH_{4}.$$

$$2H_{2} + C \xrightarrow{K(CH_{4})} CH_{4}$$
(3)

Как видно из рис.6, появление метана (массовое число 16) совпадает с началом роста давления водорода в камере (~800 °C). Но, так как общее количество метана образованного в эксперименте, в несколько раз меньше количества водорода, то можно считать, что равновесие реакции (3) смещено в сторону образования метана, и можно записать соотношение, которое свяжет концентрации метана и водорода

$$\nu(\mathrm{CH}_4)_{i+1} = \nu(\mathrm{H}_2)_i^2 \times K(\mathrm{H}_2 + \mathrm{C}) \times \Delta t - \nu(\mathrm{CH}_4)_i \times K(\mathrm{CH}_4)_i \times \Delta t + \nu(\mathrm{CH}_4)_i$$

(первый член рекуррентного соотношения определяет рост количества метана в камере за счет реакции водорода с графитом, второй член отвечает за снижение количества метана в камере в результате его распада),

где $v(CH_4)_{i+1}$, $v(H_4)_i$ – количество молей метана в камере с образцом в момент времени t_{i+1} , t_i соответственно; $v(H_2)_i$ – количество молей водорода в камере с образцом в момент времени t_i (данный вектор значений был получен в расчетах ранее); $K(H_2 + C)$ – константа скорости реакции образования метана при взаимодействии водорода с графитом (мы предполагаем, что она постоянна в интервале моделирования; $K(CH_4)$ – константа скорости распада метана (1/(моль·с)). $K(CH_4)$ имеет аррениусовскую зависимость и может быть представлена как

$$K(CH_4)_i = K(CH_4)_0 \times \exp(-E(CH_4)_a / (R \times T_{pasi})),$$

где $K(CH_4)_0$ – предэкспонента (1/(моль·с), $E(CH4)_a$ –энергия активации реакции распада метана (Дж/моль); обозначения остальных физических величин идентичны обозначениям для описания взаимодействий графита с водородом и парами воды, приведенным выше.

Проведенное моделирование позволило описать изменение давления метана в камере с образцом (результаты моделирования приведены на рис. 12), получить значения скорости образования метана при взаимодействии водорода с графитом ($K(H_2 + C) = 15 (1/(моль c))$) и рассчитать аррениусовскую зависимость скорости распада метана:

$$K(CH_4) = 10^8 \times \exp(-120 \,\mathrm{кДж}/(R \times T)) \,(\mathrm{моль}/(\mathrm{c} \cdot \mathrm{m}^2 \cdot \Pi \mathrm{a})).$$



Рис. 12. Результаты моделирования изменения количества метана в камере с образцом графита

Заключение

В ходе проведенных исследований были получены зависимости изменения давления различных газов в камере с исследуемым образцом графита РГТ при его линейном нагреве.

Обнаружено что основная часть кислорода (~90 %), взаимодействуя с графитом при температурах до 800 °C образует углекислой газ. Остальная часть кислорода (10 %) образует поверхностные СО комплексы, которые десорбируются в виде газа при температурах ~1100 °C и выше.

Предложена модель взаимодействия кислорода с графитом, по которой рассчитана скорость взаимодействия кислорода с графитом РГТ: $K = 5.2 \times \exp(-125 \text{ кДж / }(R \times T))$ (моль/(с·м²·Па). Данное значение совпало по порядку величины с результатами, полученными для константы взаимодействия кислорода с реакторными графитами марок IG-110, NBG-18, приведенными в фундаментальной работе [13].

Основной реакцией взаимодействия воды с графитом в настоящих экспериментах была реакция образования водорода и стабильного поверхностного комплекса СО. Рассчитанная скорость взаимодействия водяных паров с графитом равна: $K = 0.057 \times \exp(-135 \text{ кДж}/(R \times T))$ (моль/(с·м²·Па)).

Скорость реакции образования метана в результате взаимодействия водорода с графитом составила $K(H_2 + C) = 15 (1/(моль · c))$, при этом скорости распада метана $K = 10^8 \times \exp(-120 \text{ кДж}/(R \times T)) (моль/(c \cdot M^2 \cdot \Pi a)).$ Получены новые экспериментальные данные о параметрах взаимодействия воды, кислорода и водорода с графитом РГТ, которые могут быть использованы при оценке его применимости в различных узлах конструкции ЯР с точки зрения моделирования аварий, связанных с нарушением герметичности реактора и обоснования безопасности ядерных установок.

Список литературы

1. Конструкционные материалы ядерных реакторов: [Учеб. для вузов ядер. спец.] / Н. М. Бескоровайный, Б. А. Калин, П. А. Платонов, И. И. Чернов. Москва: Энергоатомиздат, 1995. - 704 с.

2. Ohashi H. Concept of an Inherently-safe High Temperature Gas-cooled Reactor/ H. Ohashi, H. Sato, Y. Tachibana, K. Kunitomi, M. Ogawa // AIP Conf. Proc. ICANSE2011: Denpasar, INDONESIA, November 14–17, 2011 – 2012. – Vol. 1448. – P. 50–58.

3. Minato K. Thermodynamic Analysis of Behavior of HTGR Fuel and Fission Products under Accidental Air or Water Ingress Conditions/ K. Minato, K. Fukuda // Proc. IAEA Technical Committee Mtg. on Response of Fuel, Fuel Elements and Gas-cooled Reactor Cores under Accidental Air or Water Ingress Conditions, IAEA-TECDOC-784. – 1995. – P. 86–91.

4. Essenhigh R. H. Fundamentals of Coal Combustion in Chemistry of Coal Utilization: second Supplementary Vol. / Ed.by M. A. Elliott. – John-Wiley & Sons, New York, USA: 1981. – Ch. 19. – P. 1153–1312.

5. Minh C. L., Li C., Brown T. C. Kinetics of Coke Combustion during Temperature-Programmed Oxidation of Deactivated Cracking Catalysts // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1997. – Vol.111. – P. 383–390.

6. Moulijn J. A., Kapteijn F. Towards a Unified Theory of Reactions of Carbon with Oxygen-Containing Molecules// Carbon. 1995. Vol. 33 (3). P. 1155–1165.

7. Chen S. G., Yang R. T., Kapteijn F., Moulijn J. A. A New Surface Oxygen Complex on Carbon: Toward a Unified Mechanism for Carbon Gasification Reactions // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1993. Vol. 32. P. 2835–2840.

8. El-Genk M. S., Tournier J.-M. Development and Validation of a Graphite Oxidation Model // J. Nuclear Materials. –2011. –Vol. 411. – P. 193–207.

9. Ahmed S., Back M. H., Roscoe J. M. A Kinetic Model for the Low Temperature Oxidation of Carbon // Combustion and Flame. 1987. Vol. 70. P. 1–16.

10. Du Z., Sarofim A. F., Longwell J. P. Activation Energy Distribution in TemperatureProgrammed Desorption: Modeling and Application to the Soot-Oxygen System // Energy and Fuels. – 1990.– Vol. 4. – P. 296–302.

11. Du Z., Sarofim A. F., Longwell J. P., Mims C. A. Kinetic Measurement and Modeling of Carbon Oxidation // Energy and Fuels. 1991. Vol. 5. P. 214–221.

12. Campbell P. A., Mitchell R. E. The Impact of the Distributions of Surface Oxides and their Migration on Characterization of the Heterogeneous Carbon-Oxygen Reaction // Combustion and Flame. –2008. –Vol. 154. – P. 47–66.

13. Graphite Oxidation Simulation in HTR Accident Conditions / Mohamed S. El-Genk, Jean-Michel Tournier and Boyce Travis // 3 rd Year and Final Technical Report. – Institute for Space and Nuclear Power Studies, MSC01 1120, Project No. 09-830 to University of New Mexico. – 2012.

 Кабакчи С. А., Булгакова Г. П. Радиационная химия в ядерном топливном цикле: учебное пособие. – М.: Изд. центр РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1997.

СЕКЦИЯ 3

ГИДРИДЫ И ГИДРИДНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

ОБЗОР ВОЗМОЖНЫХ СПОСОБОВ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ГАЗОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОВЫШАЮЩИХ ТЕРМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ ГИДРИДА ТИТАНА

С. К. Гришечкин, В. Г. Киселёв, В. А. Сясин, А. С. Хапов

Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова, г. Москва vniia4@vniia.ru

Приведен литературный обзор возможных способов формирования диффузионных покрытий, потенциально способных повысить термическую стойкость гидрида титана. Рассмотрены оксидные, нитридные, карбидные и оксикарбидные покрытия.

Введение

Гидрид титана находит широкое применение в различных приложениях. Благодаря высокой ёмкости по водороду, хорошей теплопроводности, технологичности в получении тонких напылённых термическим способом слоёв, низкому атомному номеру, титан стал наиболее распространённым гидридообразующим элементом мишеней нейтронных трубок, входящих в состав нейтронных генераторов, где он присутствует в виде плёнки микронных толщин, напылённой на металлическую подложку [1–6].

В процессе эксплуатации нейтронных трубок мишени подвергаются значительным тепловым воздействиям. Расчётная оценка температуры нагрева поверхности мишени при интенсивной эксплуатации нейтронной трубки составляет 330–400 °C [3, 7]. Реальная термическая стойкость гидрида титана невелика и в зависимости от атомного отношения водорода к титану составляет 200–250 °C [1, 3]. Для снижения термодесорбционных потерь водорода снижают удельное тепловыделение мишени путём увеличения её площади, либо используют принудительное охлаждение мишени. Это существенно увеличивает габариты нейтронных генераторов и усложняет их конструкцию.

Отсюда очевидно, что одним из путей совершенствования нейтронной трубки является повышение термической стойкости гидрида титана, входящего в состав мишени. Под термической стойкостью гидрида металла понимается его способность сохранять атомное отношение водорода к металлу при воздействии повышенных температур. Потери водорода из гидрида металла зависят от атомного отношения водорода к металлу, температуры, состава и давления окружающей среды.

Известно, что гидриды металлов при любой температуре в замкнутом объёме создают равновесное парциальное давление водорода путем выделения части содержащегося в них водорода. При комнатной температуре величина равновесного давления водорода над близким к стехиометричному гидридом титана составляет ~ 10^{-6} Па [8]. С повышением температуры и атомного отношения равновесное давление водорода над гидридом металла возрастает. Так, по данным [9] для гидрида титана, насыщенного до атомного отношения 1,9, равновесное давление при температуре 300 °C составляет ~250 Па, а при температуре 400 °C уже ~10 кПа.

Требования к термической стойкости гидрида металла определяются условиями его применения. Критериями термической стойкости гидрида металла могут быть: температура начала выделения водорода, температура пика термодесорбции в ходе нагрева гидрида металла с фиксированной скоростью, суммарное количество водорода, десорбированного из гидрида металла при некотором температурно-временном воздействии на него, и другие.

Известен ряд способов повышения термической стойкости гидрида титана: снижение его удельной поверхности, снижение дефектности материала, например, посредством отжига в вакууме или атмосфере водорода [10, 11]. Способы, основанные на создании различного рода барьеров на поверхности гидридов металлов (очехловка или химическое покрытие металлической оболочкой, эмалирование, остекловывание и т. п.), по ряду причин не могут быть применены к мишеням нейтронных генераторов.

В данной работе приведен обзор литературных данных о возможных способах формирования тонких диффузионных из газовой фазы покрытий, потенциально способных повысить термическую стойкость гидрида титана.

Диффузионный метод нанесения покрытий получил широкое распространение благодаря простоте и возможности направленного регулирования фазового состава и структуры диффузионного слоя. Различают следующие методы диффузионного насыщения: из твёрдой, жидкой, газовой и паровой фаз. В основе газофазного метода насыщения лежат реакции взаимодействия газовой фазы, содержащей диффундирующие элементы в составе химического соединения, с поверхностью насыщаемого материала. Газофазный метод позволяет получать покрытия на основе широкого круга неорганических соединений. Важным преимуществом метода газофазных диффузионных покрытий является то, что он может быть реализован в одном технологическом цикле с получением гидрида металла.

Наибольшую трудность при формировании диффузионных покрытий вызывает проблема избирательного образования нужных фаз покрытия, в нашем случае повышающих термическую стойкость гидрида металла.

Существенным условием, накладывающим ограничения на возможные технологические приёмы формирования газофазных диффузионных покрытий, является температура формирования покрытия. В случае формирования покрытия на гидриде металла она не должна превышать температуры, при которой происходит заметная термодесорбция водорода из гидрида металла. При формировании покрытия на сорбенте до его насыщения она не должна превышать величин, при которых происходит активное взаимодействие сорбента с подложкой. По данным работы [2] для титана, напыленного на медную подложку, эта температура составляет ~ 500 °C.

В обзоре проанализированы литературные данные о взаимодействии титана и гидрида титана с кислородом, азотом, углеродом – элементами, про которые известно, что в соединениях с металлами они, при определённых условиях, дают соединения, существенно снижающие диффузию водорода при повышенных температурах.

1. Оксидные покрытия

1.1. Общие закономерности формирования оксидных покрытий

Титан, как правило, контактирует с воздухом перед синтезом гидрида титана и практически всегда после извлечения гидрида титана из установки синтеза. При контакте с атмосферным воздухом на поверхности титана практически мгновенно образуется оксидный слой толщиной 2–10 нм [12–14]. Основной прирост оксидной плёнки происходит в первые часы контакта титана с кислородом [13], через 45–50 суток интенсивность прироста оксида существенно снижается [15].

Для очистки поверхности титана от оксидной плёнки применяется высокотемпературный вакуумный отжиг, в ходе которого происходи её растворение в объёме металла [16].

Механизм формирования оксидной плёнки определяется балансом поступления кислорода к поверхности металла и его растворения в объёме металла. Оксиды титана располагаются слоями, причём самый богатый кислородом слой располагается на поверхности раздела оксид титана – газ, а самый богатый металлом слой прилегает к металлической основе.

Зависимость скорости окисления металла от времени может быть линейной, параболической, логарифмической. При температуре ~300 °C скорость окисления титана лучше всего описывается логарифмической зависимостью, при более высоких температурах – параболической [13, 14]. Скорость окисления металла, как правило, зависит и от давления газа. В большинстве случаев она пропорциональна квадратному корню от давления. В наибольшей степени скорость окисления определяется температурой процесса: константы скорости окисления подчиняются уравнению Аррениуса. На протекание и результат диффузионного процесса значительно влияет концентрация диффундирующего элемента на поверхности металла: с её повышением глубина диффузионного слоя при прочих равных условиях увеличивается.

В общем виде реакция окисления металла кислородом записывается следующим образом:

$$m Me(\mathbf{T}) + \frac{mn}{4} \mathbf{O}_2 \ (\mathbf{\Gamma}) = M e_m \mathbf{O}_{mn/2}(\mathbf{T}),$$

где *m* – число атомов металла в молекуле оксида металла, *n* – валентность металла, г – газовая фаза, т – твёрдая фаза [17].

Процесс роста сплошной оксидной плёнки состоит из следующих стадий, протекающих последовательно и параллельно [17]:

a) переход металла в форме ионов и электронов из металлической фазы в оксид:

$$Me(\mathbf{T}) = Me^{n+} + ne;$$

б) перемещение ионов Me^{n+} и электронов в слое оксида $Me_mO_{mn/2}$;

в) перенос кислорода к поверхности раздела оксидная плёнка – газ;

г) адсорбция кислорода на поверхности оксидной плёнки:

$$Me_m O_{mn/2}(T) + O_2(\Gamma) = Me_m O_{mn/2}(T)/2O$$
 (адс);

д) ионизация адсорбированного кислорода:

$$O(adc) + 2e = O^{2-};$$

е) перемещение ионов O^{2-} в слое оксида $Me_m O_{mn/2}$;

ж) реакция образования оксида металла:

$$mMe^{n+} + \frac{mn}{2}O^{2-} = Me_mO_{mn/2}(T).$$

Важнейшим свойством защитной оксидной плёнки является её сплошность. Сплошность плёнки определяется условием Пиллинга–Бедворса: молекулярный объём соединения, возникающий из металла и окислителя, – V_{ok} должен быть больше или равен объёму металла V_{Me} , израсходованного на образование соединения $V_{ok}/V_{Me} \ge 1$. Отношение объёма соединения металла с окислителем и металлом может быть выражено в следующем виде[17]:

$$V_{ok}/V_{Me} = (M_{ok} \cdot \rho_{Me})/(m \cdot \rho_{ok} \cdot A_{Me}), \qquad (1)$$

где M_{ok} – молекулярная масса соединения, A_{Me} – атомная масса металла, ρ_{ok} – плотность соединения, ρ_{Me} – плотность металла, m – число атомов металла в соединении.

Используя зависимость (1) можно определить, что пленки оксида титана составов TiO, Ti_2O_3 , Ti_3O_5 и TiO₂, сформированные на дейтериде титана состава близкого к TiD₂, удовлетворяют условиям сплошности, причём более близкая к единице величина критерия Пиллинга–Бедворса соответствует оксиду TiO. Это означает, что оксидная плёнка состава TiO будет более спло́шной, а потому может оказаться более предпочтительной в плане повышения термической стойкости гидрида титана.

По толщине оксидные плёнки классифицируются на тонкие – толщиной до 40 нм, средние – толщиной от 40 до 500 нм (дают видимые глазом цвета побежалости) и толстые – толщиной свыше 500 нм [17]. Толщина плёнки может сказываться на её сплошности. В условиях роста плёнки в ней могут возникнуть внутренние напряжения, превышающие предел прочности материала подложки или плёнки, что вызовет нарушение её сплошности. Ориентировочно считается [17], что достаточно хорошими защитными свойствами могут обладать лишь плёнки на металлах, удовлетворяющие условию:

$$2,5 > V_{ok}/V_{Me} \ge 1.$$

В работе [18] экспериментально установлено, что оксидная плёнка толщиной 3 нм на поверхности интерметаллида FeTi является более устойчивой и обладает лучшими защитными свойствами, чем оксидные плёнки толщиной от 0,1 до 1 мкм, которые легко разрушаются после термоциклирования.
Известно, что высокотемпературное окисление поверхности позволяет значительно (на порядок) снизить проницаемость водорода в металлах и сталях [19, 20]. Путями диффузии водорода в оксиде могут являться различные дефекты оксидного покрытия или, как показано на примере оксида никеля, границы зёрен [21].

Вопросам получения и изучения свойств оксидных покрытий на поверхности титана и его гидрида посвящено большое количество работ, исследования в этом направлении ведутся уже более полувека. Но интерес к исследованиям взаимодействия титана с кислородом не снижается и в последние годы вследствие широкого применения титана.

Наиболее изученным является процесс окисления металлического титана. Ниже приведены наиболее интересные результаты, полученные при исследовании окисления металлического титана, поскольку они являются отправной точкой в понимании процесса окисления гидрида титана.

1.2. Оксиды титана

Окисление титана интенсифицируется с повышением температуры. Коэффициент диффузии (в см²/с) кислорода в α - титане в диапазоне температур от 400 до 850 °C описывается уравнением: D_{α} = 0,8·exp(-48000/R·T), где R = = 1,987 кал/(моль·К), *T* – температура в К [22].

Подробный обзор литературных данных по вопросу окисления титана приведен в монографии [13]. Из этого обзора можно выделить следующие важные положения. При взаимодействии чистого титана с кислородом образуются твёрдые растворы на основе α - и β -фаз титана и различные оксиды. Наибольшее содержание кислорода в рутиле – оксиде состава TiO₂. Между металлом и рутилом слои оксидов располагаются в следующей последовательности: Ti₆O \rightarrow Ti₃O \rightarrow Ti₂O \rightarrow Ti₃O₂ \rightarrow TiO \rightarrow Ti₂O₃ \rightarrow Ti₃O₅. Количественное соотношение этих фаз зависит от скорости их образования. При окислении иодидного титана кислородом при температурах от 100 до 500 °C оксидные фазы располагаются в следующем порядке: TiO₂ \rightarrow TiO \rightarrow субоксиды (Ti₂O, Ti₃O, Ti₆O). С повышением температуры последовательно увеличивается толщина слоёв TiO и субоксидов, а толщина оксида TiO₂ остаётся практически постоянной. При окислении титана на воздухе при температуре до 300 °C оксидные слои состоят главным образом из Ti₃O₅, после окисления в интервале температур от 400 до 800 °C – из TiO₂.

В результате взаимодействия титана с кислородом помимо оксидного слоя образуется обогащённый кислородом диффузионный слой. Микротвёрдость этого слоя выше, чем у основного металла. В диффузионном слое выделяют альфированный и переходный слои. Альфированный слой отличается по структуре от основного металла повышенным содержанием α - фазы. Растворимость кислорода в β -титане значительно меньше, чем в α -титане. Без постоянной подпитки кислородом оксидная плёнка растворяется из-за перехода атомов кислорода из плёнки в прилегающую матрицу металла.

Фаза TiO₂ существует в трёх модификациях – анатаз, брукит и рутил [23]. При формировании оксида титана при температуре ниже 280 °C двуокись

титана аморфна. Низкотемпературной модификацией оксида титана является анатаз. При нагревании анатаз переходит в рутил. Переход начинается при температуре ~300 °C и полностью заканчивается при температуре 800–1000 °C. Вторая модификация двуокиси титана – брукит – при нагревании до температуры 1000 °C также переходит в рутил. Плотность оксидов TiO₂: анатаз – 3,83 г/см³, брукит – 4,17 г/см³, рутил – 4,24 г/см³ [24]. Сложности в идентификации различных модификаций двуокиси титана приводят к тому, что в большинстве исследований двуокись титана идентифицируется как рутил.

Установлено, что наличие кислорода в титане снижает растворимость в нём водорода [25]. В диапазоне температур от 550 до 850 °C с ростом содержания кислорода растворимость водорода линейно снижается; в фазе состава TiO_{0,43} растворимость водорода снижается более чем на порядок от растворимости водорода в чистом титане. Растворимость водорода в оксиде состава TiO₂ при температуре ~700 °C незначительно ниже, чем в фазе состава TiO_{0,43}, и составляет ~3·10⁻⁴ молей водорода на моль оксида титана [26].

Существуют значительные расхождения в интерпретации механизмов накопления кислорода на поверхности титана, его адсорбции и абсорбции, данных относительно химического состава оксида титана, растущего на начальной стадии окисления, и его распределения по объёму. Подробно эти различия проанализированы в работе [27]. По мнению авторов этой работы окисление плёнки титана происходит следующим образом. Сначала кислород растворяется в плёнке до образования твёрдого раствора с предельной концентрацией для данной температуры. Время накопления необходимого для этого кислорода увеличивается с увеличением толщины плёнки титана и уменышается с повышением температуры оксидирования. После завершения этой стадии накопления кислорода в титане дальнейшая абсорбция кислорода приводит к образованию оксида TiO, который прорастает на всю глубину плёнки титана. При дальнейшем окислении происходит обогащение TiO до TiO₂. Свои выводы авторы работы делают на основании термодесорбционных экспериментов с тонкими (несколько монослоёв) плёнками титана, окисленными кислородом при давлении от 10⁻⁷ до 10⁻⁶ Тор и температурах от комнатной до 1227 °C.

В работе [28] приведены результаты исследования окисления ленты чистого титана толщиной 1 мм в атмосфере кислорода. С использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что после экспозиции кислорода 3 Л (1 Л = $1 \cdot 10^{-4}$ Па·с) ленты титана при температуре 277 °С на поверхности образовавшейся оксидной плёнки зафиксированы (в порядке убывания количества) фазы составов TiO, Ti₂O₃ и TiO₂; с удалением от поверхности уменьшение содержания фаз состава TiO и Ti₂O₃ происходит быстрее, чем фазы TiO₂; фазы состава TiO и Ti₂O₃ составляют ~20 % от массы всей сформированной оксидной плёнки. Сильное влияние на рост оксида металла оказывает температура образца. Максимальный рост оксидной плёнки в указанных выше условиях зафиксирован в диапазоне температур от 280 до 530 °С. При нагревании оксида титана выше 580 °С оксидная плёнка растворяется.

В работе [29] приведены результаты исследований кинетики роста оксидных плёнок на поверхности сплава титана в среде сухого воздуха при повышенных температурах. Рост оксидных плёнок измерялся гравиметрическим способом с точностью 10⁻⁶ г, свойства плёнок изучались методом дифференциального термического анализа, состав плёнок исследовался методом рентгеновской спектроскопии, поверхность плёнок изучалась сканирующим электронным микроскопом. В результате исследований установлено следующее. Плёнка оксида титана, образующаяся при комнатной температуре, аморфна, имеет толщину 5-10 нм и состоит из трёх слоёв. Прилегающий к металлическому титану слой – TiO, промежуточный слой – Ti₂O₃, сверху слой анатаза TiO2. Сканирующей микроскопией установлено, что оксидная плёнка не имеет трещин, а с ростом температуры оксидирования её шероховатость повышается до R_a 1,35 мкм при температуре 650 °C. Скорость роста и толщина оксидной плёнки возрастает с температурой оксидирования. При температурах оксидирования до 600 °C основной рост плёнки оксида происходит за время от 10 до 20 минут, при дальнейшем оксидировании её толщина изменяется незначительно. Рост плёнки оксида титана при температурах от 300 до 400 °С происходит по обратному логарифмическому закону, при температурах от 600 до 750 °С – по параболическому закону.

В работе [30] приведены результаты исследования окисления иодидного титана кислородом при повышенных температурах. Окисление образца оценивали по увеличению его массы с точностью 1,5·10⁻⁶ г. До температуры 200 °C вес образца не изменился. После прогрева при температуре 300 °C обнаружена побежалость сине-фиолетового цвета. После прогрева при температуре 400 °C образец принял индиго-голубой цвет, что соответствует оксиду TiO. После прогрева при температуре 500–600 °C получена двухслойная разориентированная плёнка: снизу TiO, сверху – рутил.

В работе [31] приведены результаты исследования адсорбции титаном водорода, содержащего примеси кислорода и воды. Исследуемый образец порошок производства «Тулачермет» размером 100 меш (максимальный размер частиц ≈0,15 мм). Авторы установили, что вода в виде пара абсорбируется на титане при температуре выше 230 °С, кислород – выше 100 °С. Исследована кинетика абсорбции водорода в титане после его оксидирования при различных температурах. Диапазон температур оксидирования составлял 250-450 °С. Показано, что наиболее эффективно снижает абсорбцию водорода предварительное оксидирование при температуре 350 °C, затем по мере роста абсорбции 250, 450 и 400 °С (время оксидирования авторами не указано). Установлено, что абсорбция водорода в титане чувствительна к следам примесей кислорода и воды. Степень пассивации (деактивизации) зависит от количества примесей. Пассивация также зависит от типа газа-носителя примесей. При использовании чистого аргона (99,998 %) эффект пассивации проявлялся уже при комнатной температуре, в то время как при использовании чистого гелия (99,995 %) этот процесс начинался при повышенных температурах.

В работе [32] приведены данные по адсорбции водорода (коэффициента прилипания) на поверхности титана в присутствии кислорода. По результатам

исследований установлено, что 10 монослоёв кислорода на поверхности титана снижают вероятность его взаимодействия с водородом на порядок.

1.3. Окисление гидрида титана

В обзоре [7] отмечается, что в идеале поверхность мишени в составе нейтронной трубки должна иметь тонкий барьерный слой, который с одной стороны должен существенно замедлять диффузию водорода, с другой – незначительно замедлять ионы, падающие на мишень, и обладать малым коэффициентом вторичной эмиссии электронов при бомбардировке мишени ионами дейтерия и трития. Наиболее часто таким барьером является тонкий слой оксида материала сорбента мишени. Оксидные плёнки достаточно давно рассматриваются в качестве эффективного барьера для проникновения водорода в гидрид металла или из него [33]. По данным работы [34] при температуре 500 °C коэффициент диффузии водорода в оксиде титана состава TiO₂ в 295 раз ниже, чем в гидриде титана β -фазы; при температуре 600 °C это отношение составляет 139.

В работе [35] с использованием метода Оже-анализа установлено, что при комнатной температуре основное количество кислорода из воздуха чистыми титаном и дейтеридом титана состава $TiD_{1,4}$ поглощается менее чем за 1 минуту; в дейтериде титана кислорода растворяется больше, чем в металлическом титане; толщина слоя, насыщенного кислородом, составляет 20–30 нм.

После контакта при комнатной температуре с углекислым газом и воздухом термическая стойкость большинства гидридов металлов повышается за счёт блокирования каталитически активных центров, на которых при нагреве гидрида металла происходит выход атомарного водорода на поверхность частиц гидрида металла и его рекомбинация [36].

Оксидирование гидрида титана отличается от оксидирования чистого металла. В работе [37] показано, что дейтерид титана состава TiD_2 при экспозиции в кислороде при давлении менее $1 \cdot 10^{-3}$ Па при комнатной температуре образует на поверхности оксидную плёнку, близкую по толщине к плёнке оксида металла на поверхности чистого титана. С повышением давления кислорода до атмосферного толщина оксидной плёнки на дейтериде титана приблизительно в два раза превышает толщину плёнки на поверхности чистого титана.

Установлено, что оксидирование гидрида титана приводит к заполнению кислородом октаэдрических пор решётки и её упрочнению. Энергия активации разложения гидрида металла после его оксидирования повышается [38]. При комнатной температуре абсорбция дейтерия гидридом титана практически полностью прекращается при толщине оксидной плёнки состава TiO_2 1,5 нм и более и значительно снижается для субоксидных плёнок таких толщин [37].

Ряд авторов рассматривает в качестве процесса, лимитирующего миграцию водорода, не процесс диффузии водорода в оксидной плёнке, а процесс его диссоциации или рекомбинации на поверхности оксида металла. Так в работе [37] показано, что нанесение на поверхность оксидной плёнки малого количества чистого титана восстанавливает абсорбционные свойства покрытого оксидом титана за счёт обеспечения диссоциации молекулы дейтерия чистым титаном. По мнению автора это указывает на то, что оксидная плёнка не является диффузионным барьером для атомарного дейтерия, а лишь предотвращает диссоциативную хемосорбцию молекулярного дейтерия.

Оксидная плёнка, образовавшаяся на гидриде титана на воздухе при комнатной температуре, при вакуумном отжиге начинает растворяться при температуре 300°С; процесс её растворения заканчивается при температуре 450 °С [39].

Большинство исследований процесса окисления гидрида титана выполнено на порошковых материалах и направлено на повышение термической стойкости гидрида титана применительно к технологии получения на его основе пенометаллов. Поскольку целью подобных исследований было максимально возможное повышение термической стойкости гидрида металла, даже в ущерб его водородосодержанию, оксидирование гидрида титана проводилось при достаточно высоких температурах – 400 °С и более.

Установлено, что при термической обработке порошкового гидрида титана в атмосфере воздуха процесс окисления идет в несколько стадий, в результате чего образующийся поверхностный слой порошка имеет сложный химический состав, представляющий собой смесь оксидов и оксигидридов титана различного состава, которые на конечной стадии окисления переходят в оксиды состава Ti₃O и TiO₂ [40].

В работе [41] показано, что при термодесорбции в вакууме пик выделения водорода из гидрида состава TiH₂ реализуется при температуре 516 °C; при нагреве гидрида на воздухе при атмосферном давлении пик термодесорбции водорода из гидрида титана смещается на температуру 655 °C (повышается на ~140 °C).

В работе [34] приведены результаты исследований порошкового гидрида начального состава TiH₂, окисленного на воздухе в течение 3 часов при температуре 480 °C. У окисленного гидрида обнаружены слои оксидов состава TiO₂ на поверхности и состава Ti₃O в глубине порошинок, толщина оксидного слоя составила 100 нм. Содержание кислорода в гидриде титана в результате окисления возросло с 1,4 до 8,7 % вес. При нагреве в потоке аргона со скоростью 10 °C/мин зафиксировано начало выхода водорода из неокисленного гидрида при температуре 220 °C, из окисленного – при температуре 461 °C. У неокисленного гидрида зафиксированы 2 пика термодесорбции – 440 °C и 607 °C, у окисленного – один пик термодесорбции при температуре 647 °C.

В работе [42] приведены результаты исследования влияния термообработки порошка гидрида титана в атмосфере воздуха на степень окисленности поверхности частиц гидрида и его удельное водородосодержание. Объектом исследования был порошок гидрида титана марки «ГТ», изготовленный из титановой губки на ОАО «Полема», г. Тула. Средний размер частиц порошка составлял ~37 мкм. Термообработка гидрида титана заключалась в прогреве в подовой печи в атмосфере воздуха в интервале температур от 440 до 540 °С, время выдержки гидрида титана при заданной температуре составляло 1 час. Сравнение степени окисленности порошков гидрида титана, прогретых на воздухе в различных температурных режимах, проведено резистометрическим методом, позволяющим количественно оценивать объемное содержание непроводящей фазы, находящейся на поверхности частиц гидрида титана (из всех возможных продуктов окисления титана только оксид состава TiO_2 при комнатной температуре проявляет диэлектрические свойства [43]). В результате исследований установлено, что окисление гидрида титана при температуре 440 °C привело к образованию ~2 % об. непроводящей фазы, при температуре 540 °C зафиксировано ~14 % об. непроводящей фазы. Согласно данным рентгеноструктурного анализа заметное уменьшение удельного водородосодержания гидрида титана обнаружено после его прогрева при температуре 500 °C. Методом резистометрии определена эффективная энергия активации окисления порошка гидрида титана кислородом воздуха, которая составила (52±6) ккал/моль.

В работе [44] исследована кинетика окисления порошков гидрида титана на воздухе при атмосферном давлении в интервале температур от 25 до 1105 °C. Использовались порошки гидрида титана одной партии, представляющие собой однофазные материалы с содержанием водорода 4,01 масс. %. Установлено, что устойчивость порошков гидрида титана к высокотемпературному окислению на воздухе является сравнительно невысокой. Внедрение кислорода в решетку гидрида титана начинается при температуре – ~250 °C и сопровождается образованием на поверхности слоя из оксигидрида титана. На последних стадиях окисления образуется оксид TiO₂ и скорость реакции лимитируется диффузией кислорода через слой TiO₂. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что небольшие количества кислорода (~2–3 масс. %), растворенного в гидриде титана, стабилизируют его решетку.

В работе [45] показано, что пленка оксида титана, сформированная на поверхности порошка гидрида титана во время отжига в кислородосодержащей атмосфере, является эффективным диффузионным барьером, препятствующим диффузии водорода и существенно повышающим температуру начала его термодесорбции из гидрида металла. Согласно данным термогравиметрического анализа, величины смещения температурных пиков термодесорбции водорода из предварительно окисленных в интервале температуру от 480 до 520 °C порошков гидрида титана могут достигать 50°C относительно исходного неокисленного гидрида титана [40].

2. Нитридные покрытия

При взаимодействии титана с азотом образуется нитрид <u>TiN_x</u> (x = $0,58 \div 1,00$) и твёрдые растворы на основе α -, β - и TiN-фаз с широкими областями гомогенности. Нитридный слой и α -слой растут значительно медленнее, чем азотированный β -слой. Чем больше β -фазы в структуре сорбента при температуре азотирования, тем больше глубина азотированного слоя, так как скорость диффузии азота в β -фазе существенно больше, чем в α -фазе. Нитрид титана характеризуется следующими свойствами: параметр решётки – 0,424 нм, рентгенографическая плотность 5,39 г/см³, микротвёрдость – $2 \cdot 10^4$ МПа, тем-

пература плавления – 2949 °C, теплопроводность – 0,046 кал/(см·с·°C), коэф-фициент термического расширения $9,35 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ (20 °C), цвет золотистожёлтый [46].

Коэффициенты диффузии (в см²/с) азота в α-, β-титане и нитриде титана в диапазоне температур 900–1500 °C описываются уравнениями [13]: $D_{\alpha} = 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-190000/RT);$ $D_{\beta} = 3,5 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-142000/RT);$ $D_{\text{TiN}} = 5,4 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-218000/RT);$

где R = 8,31 Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная, T – температура в К.

Известно, что плёнка нитрида титана толщиной несколько мкм эффективно (на порядок и более) снижает водородную проницаемость металлов [18, 20, 47, 48], т. е. может решить проблему повышения термической стойкости гидридов титана.

Заметное взаимодействие титана с азотом наблюдается при температуре 800 °С и выше [49], что неприемлемо для технологии изготовления мишеней нейтронных генераторов [2]. Однако экспериментально установлено, что добавка к азоту газообразного фтористого водорода в количестве нескольких % массовых обеспечивает существенное ускорение внедрения азота в металл [50]. При этом, например, коэффициент диффузии газообразного азота в титан повышается на 4-5 порядков, а при заданных времени выдержки и толщине нитридного слоя температура азотирования в случае добавки фтора может быть снижена на несколько сотен градусов. Использование фтористого водорода для низкотемпературного нитрирования гидридов титана может оказаться перспективным направлением и требует экспериментальной проверки.

В работе [31] показано, что азот при температурах выше 530 °С является более эффективным ингибитором реакции взаимодействия титана с водорода, чем кислород и вода. Азот диссоциативно адсорбируется на чистой титановой поверхности, формируя поверхностный пассивирующий слой. После выдержки титана в среде азота при повышенных температурах абсорбционная ёмкость титана снижается на 20-30 %. Абсорбция водорода уменьшается линейно со временем выдержки в азоте

В работе [51] приведены результаты исследования взаимодействия образцов пористого титана (расчётная пористость 28 %) с аммиаком. Предварительная обработка образцов – вакуумный отжиг при температуре 500 °C. Температурный режим испытаний образца: нагрев от 20 до 200 °C со скоростью 10 °С/мин, далее выдержка при температуре 200 °С в течение 1 часа, после чего на образец через осушитель напускался аммиак NH₃ из 20-ти процентно-го водного раствора до давления 5·10⁻⁵ Па. В результате исследования установлено, что при взаимодействии аммиака с титаном идёт преимущественное образование нитридной фазы.

В работе [52] приведены результаты исследований азотирования гидрида титана при повышенных температурах. Объектом исследования был порошок гидрида титана состава TiH_{1,89} с начальным размером частиц 0,5-1 мм и удельной поверхностью 0,1 м²/г, подвергнутый размолу в планетарной мельнице в течение 1 часа в атмосфере азота (после размола гидрид титана имел состав ТіН_{1.63} и удельную поверхность 8 м²/г). Порошок диспергированного

гидрида титана азотировали в потоке азота в течение 1 часа при температурах 300, 400, 500 и 600 °C. После азотирования гидрида титана при температуре 300 °C рентгенофазовым анализом зафиксировано появление в гидриде титана незначительных количеств фаз нитрида титана TiN и оксида TiO_2 с одновременным снижением содержания водорода в гидриде. Гидрид титана полностью превратился в нитрид титана после азотирования при температурах 500–600 °C. Однако после азотирования гидрида титана при температуре 500 °C порошок уже практически не содержал водорода. К недостатку эксперимента можно отнести то, что в процессе азотирования одновременно происходило и окисление гидрида титана, что препятствовало внедрению азота в гидрид титана и вероятнее всего снизило содержание нитридной фазы в гидриде титана.

3. Карбидные и оксикарбидные покрытия

Карбиды ряда неорганических материалов – кремния, бора обладают уникально низкой проницаемостью для водорода [19]. Установлено, что плёнка карбида титана толщиной 6–8 мкм снижает проницаемость трития в стали в 3,2 раза [19].

Карбид титана характеризуется следующими свойствами: параметр решётки – 0,4328 нм, рентгенографическая плотность 4,91 г/см³, микротвёрдость – 2,9·10³ МПа, температура плавления – 3067 °C, теплопроводность – 0,05 кал/(см·с·°C), коэффициент термического расширения 7,4·10⁻⁶ град⁻¹ (20 °C), цвет серый [46].

В зависимости от условий синтеза карбиды титана имеют состав – $TiC_{0,6-1,0}$. Температура сравнительно быстрого роста карбида титана по реакции $Ti(TiH_2)+C \rightarrow TiC$ составляет не менее 1700 °C [46], что естественно неприемлемо для технологии изготовления мишеней нейтронных генераторов.

Коэффициенты диффузии (в см²/с) углерода в α-, β-титане описываются уравнениями [53]:

 $D_{\alpha} = 5,06 \cdot \exp(-43500/RT);$

 $D_{\beta} = 3,18 \cdot 10^{-3} \cdot exp(-18900/RT);$

где R = 1,987 кал/(моль-К), T – температура в К.

При температурах выше 1000 °С титан активно взаимодействует с углеводородами (метан CH_4 , этан C_2H_2 и др.) с образованием карбида титана TiC и водорода. При взаимодействии титана с двуокисью углерода CO_2 в интервале температур от 675 до 750 °С на поверхности образуется оксидная плёнка и растворы кислорода в титане, а углерод частично осаждается на поверхности и частично диффундирует в оксид и титан. Микротвёрдоть поверхностного слоя достигает 1,2·10³ МПа [13].

Взаимодействие тонкоплёночного титана с оксидами углерода детально изучалось М. Е. Malinowski. В работе [54] им показано, что при комнатной температуре после экспозиции плёнки титана в среде СО коэффициент диффузии дейтерия в титан снижается в 20 раз. По данным работы [55] отношение Оже-спектров С/О составило 1,3 после экспозиции тонкопленочного титана в СО и 0,58 – после экспозиции в СО₂.

В работе [56] приведены результаты исследования взаимодействия предварительно отполированных и отожжённых в вакууме при температуре 800 °C образцов чистого титана с двуокисью углерода при давлениях от $6 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ Па. В интервале температур от 750 до 1050 °C кинетика взаимодействия титана с двуокисью углерода описывается линейным законом. Концентрация углерода составила 110; 165; 255; 225 мг/г после нагрева образцов при температурах 840, 870, 930 и 985 °C соответственно, а отношение числа атомов кислорода к числу атомов углерода составило 3–4. При этом на поверхности образцов не были обнаружены ни карбиды, ни оксиды титана, а только твёрдые растворы кислорода и углерода в титане.

В работе [57] изучено влияние параметров углерод-кислородсодержащей среды на структурно-фазовое состояние диффузионных покрытий на титане, определены параметры насыщающей среды и условия получения диффузионного получения карбоксидного покрытия. Исследования проведены на плоских образцах толщиной 1 мм из технически чистого титана BT1-0. Температурный диапазон исследований от 900 до 1000 °С, время получения диф-фузионного покрытия от 1 до 23 часа. Обработку проводили в графитовом тигле в среде воздуха при парциальных давлениях кислорода от 2.10³ до 2.10⁴ Па. Авторы описывают кинетику формирования карбоксидного покрытия следующим образом. На начальном этапе обработки (нагрев до температуры 950 °C, выдержка 1 час) взаимодействие титана с углерод-кислородсодержащей средой приводит к образованию на его поверхности оксидной плёнки, что вызвано большим сродством титана к кислороду, чем к углероду. С насыщением титана кислородом в поверхностном слое возникает градиент его концентраций, который является движущей силой начала процесса растворения плёнки (через образование низших оксидов титана), провоцируя отвод кислорода в глубину матрицы и формирование диффузионного подслоя – твёрдого раствора кислорода в титане. После обработки в течение 1 часа покрытие кроме оксидной фазы содержит и карбидные соединения. Перенос углерода к металлической поверхности осуществляется по кислородному механизму монооксидом углерода. Присутствующие в поверхностном слое изоморфные соединения – монооксид титана и карбид титана формируют тройное соединение – карбоксид титана. Время его формирования от 1 до 5 часов. Повышение температуры обработки активизирует процессы фазообразования в поверхностном слое. Уменьшение температуры обработки до 850 °С и ниже не приводит к получению сплошной плёнки, образуются только островки тройного соединения. При парциальном давлении кислорода от 1.10³ до 1.10⁴ Па карбоксидное соединение уже не образуется ни в поверхностном слое, который состоит из оксидной и карбидной фаз, ни в глубоком диффузионном подслое. С увеличением парциального давления кислорода более 1.10⁴ Па доминирует процесс окисления титана с образованием поверхностной оксидной плёнки.

Литературных данных по взаимодействию углеводородов и углеродкислородсодержащих сред с гидридом титана при повышенных температурах не найдено. Однако результаты исследований, выполненные на металлическом титане, позволяют сделать предположение, что это направление исследований может быть перспективным в плане повышения термической стойкости гидрида титана.

Выводы

Приведенные в литературе результаты многочисленных экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что оксидные покрытия повышают термическую стойкость гидрида титана. Внедрение кислорода в решетку гидрида титана начинается при температуре ~250 °C. Оксидирование порошкового гидрида титана повышает температуру пика термодесорбции водорода до 50 °C относительно исходного неокисленного гидрида титана.

Сведения о термической стойкости тонкоплёночного гидрида титана с оксидным покрытием, сформированным при относительно низких температурах (200–300 °C), в литературе отсутствуют.

Нитридные и карбидные соединения металлического титана являются эффективным барьером для проницаемости водорода. Газофазные нитридные и карбидные покрытия на поверхности металлического титана получают лишь при сравнительно высоких температурах, что в ряде случаев неприемлемо для технологии изготовления мишеней нейтронных генераторов. Возможность формирования тонких спло́шных газофазных нитридных, карбидных или оксикарбидных покрытий на поверхности гидрида титана при температуре 200– 300 °C в литературе не отражена. Одним из возможных путей формирования нитридных покрытий на поверхности гидрида титана представляется использование аммиака или азота с добавкой фтористого водорода. Возможным путём формирования газофазных карбидных и оксикарбидных покрытий представляется использование углеводородов и оксидов углерода.

При выборе покрытий, повышающих термическую стойкость гидрида титана, и технологии их создания необходим комплексный подход, принимающий во внимание сплошность, элементный и фазовый состав покрытия, технологические и конструктивные ограничения при его формировании.

Список литературы

1. Александрович Э.-Г., Соковишин В. А. Низковольтные генераторы (обзор). ПТЭ. №5, 1961, с. 7–25.

2. Гаврилов П. И., Стеньгач А. В., Куропаткин В. Г. и др. Исследование процесса изготовления тритиевых мишеней для нейтронных генераторов. В сб. «Потенциал российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях», г. Саров, 1999, с. 75–77.

3. Гулько В. А., Ключников А. А., Коломиец Н. Ф., Михайлов Л. В., Шиканов А. Е. Ионно-вакуумные приборы для генерации нейтронов в электронной технике. Киев: Тэхника, 1998, 136 с.

4. Вишневский И. Н., Коломиец Н. Ф., Коваленко А. В. Опыт создания и применения метало-тритиевых структур. Наука та інновації, т. 1, № 3, 2005, с. 88–91.

5. Falabella S., Tang V., Ellsworth J. L., Mintz J. L. Protective overcoatings on thin-film titanium targets for neutron generators. J. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A 736 (2014), p. 107–111.

6. Monnin C., Ballanger A., Sciore E. et al. Characterization of deuteride titanium targets used in neutron generators. J. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A 453 (2000), p. 493–500.

7. Фор К., Бах П., Бернаде А., Клюзо С. и др. Применение запаянных трубок в установках для генерирования нейтронов. Перевод с французского языка Foure C. et al. Tubes scelles generateurs de neutrons. Le vide, les couches minces, 1982, v. 37, № 212, pp. 207–299. Всесоюзный центр переводов научно-технической литературы и документации, Перевод №Д-35028, Москва, 1982, 131 с.

8. Азарх М., Гаврилов П. И., Орлова И. И., Павловская И. Г., Фунин В. И., Юрьева Н. Д. Некоторые физико-химические свойства гидридов металлов (Ti, Zr, Hf, Th, Pd, Sc, Er). Препринт 77-2001, г. Саров, 2001.

9. Фадеев В. Н., Ижванов Л. А. Давление диссоциации в системе титанводород. Металлы, № 1, 1986, с. 66–68.

10. Голубков А. Н., Юхимчук А. А. Способ обработки гидрида титана. Патент РФ № 2466929, 2011.

11. Голубков А. Н. Влияние некоторых технологических факторов на термическую стойкость гидрида титана. Сборник трудов Международной школы «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM'10, г. Воронеж, 2010г., Изд-во ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров, 2011, с. 158–173.

12. Окисление металлов, т. 2, М.: Металлургия, 1969, 213 с.

13. Колачёв Б. А., Садков В. В., Талалаев В. Д., Фишгойт А. В. Вакуумный отжиг титановых конструкций. М.: Машиностроение, 1991, 217 с.

14. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. Пер. с англ. М: Металлургия, 1965, 428 с.

15. Пульцин Н. М. Взаимодействие титана с газами. М.: Металлургия, 1969, 217 с.

16. Пешков В. В., Рыжиков Ф. Н., Воронцов Е. Н. О кинетике растворения оксидных плёнок в титане. ЖФХ, 1985, т. 59, вып. 5, с. 1244.

17. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металла. М.: Металлургия, 1976, 472 с.

18. Manchester F. D., Khatamian D. Mechanisms for activation of intermetallic hydrogen absorbers. Material Science Forum, v. 31, 1988, p. 261–298.

19. Causey R. A., Karnesky R. A., Marchi C. S. Tritium Barriers and Tritium Diffusion in Fusion Reactors, Comprehensive Nuclear Materials, 4 (2012) p. 511–549.

20. Быстрицкий В. М., Вошедченко Б. М., Грановский В. Б. и др. Исследование водородопроницаемости защитных покрытий жаропрочного сплава ЭИ698. Препринт ОИЯИ Р13-91-128; 1991; 16 с.

21. Габис И. Е., Денисов Е. А., Курдюмов А. А. и др. Проникновение водорода через тоноплёночные покрытия. Сборник докладов Второго международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами, IHISM-04», Изд-во ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров, 2005, с. 45–61.

22. Фром Е., Гебхард Е. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980, 712 с.

23. Лазарев В. Б., Соболев В. В., Шаплыгин И. М. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983, 239 с.

24. Физико-химические свойства окислов. Справочник под ред. Самсонова Г. В. М.: Металлургия, 1978, 471 с.

25. Yamanaka S., Fujita Y., Uno M., Katsura M. Influence of interstitial oxygen on hydrogen solubility in metals, J. of Alloys and Compounds 293–295, 1999, p. 42–51.

26. Yamanaka S., Nishizaki T., Uno M., Katsura M. Hydrogen dissolution into zirconium oxide. J. of Alloys and Compounds 293-295 (1999), p. 38–41.

27. Агеев В. Н., Афанасьева Е. Ю., Потехина Н. Д. Кинетика окисления тонких плёнок титана, выращенных на поверхности вольфрама. Физика твёрдого тела, 2004, т. 46, вып. 8, с. 1498–1503.

28. Gang L., Bernasek S. L., Schawartz J. Oxidation of a polycrystalline titanium surface by oxygen and water. Surface science, 458 (2000), p. 80–90.

29. Gemelli E., Gamargo N. H. Oxidation kinetics of commercially pure titanium. Revista material, v. 12, N 3, 2007, p. 525–531.

30. Францевич И. Н., Тикуш В. Л., Русаков Г. В., Гаевская Л. А. и др. Низкотемпературное окисление титана в разряжённом молекулярном и атомарном водороде. Получение и свойства тонких плёнок, Киев, В сб. ИПМ, М/26420, № 6, 1979, с. 42–45.

31. Filimonova I. N., Yuschenko V. V., Smirnov A. V. et al. Deactivation of titanium during temperature-induced hydrogen absorption-desorption cycling. Effects of water, oxygen and nitrogen traces. J. of Alloys and Compounds 390 (2005), p. 144–154.

32. Fromm E., Wulz H. G. Effect of oxygen surface contamination on the hydrogen absorption kinetics of metal films studied by a modified volumetric Wagener method. J of Less-Common Metals, 101, 1984, p. 469–479.

33. Мюллер В., Блэкледжа Д., Либовица Д. Гидриды металлов. Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1973, 429 с.

34. Jimenez C., Garcia-Moreno F., Pfretzschner B. et al. Decomposition of TiH_2 studied in situ by synchrotron X-ray and neutron diffraction. Science Direct, Acta Materialia 59 (2011) p. 6318–6330.

35. Гаврилов П. И., Изгородин В. М., Кириллов Г. А. и др. Твёрдые тритий содержащие слои в мишенях для ЛТС. В сб. «Потенциал российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях», г. Саров, 1999, с. 98–102.

36. Кост В. Е., Кузнецов Н. Т., Подурец Л. Н. и др. Влияние условий получения и хранения гидридов на превращения в гидридных системах. В сб. Химия неорганических гидридов. М.: Наука, 1990, с. 234–249.

37. Burrell M. G. Surface Characterization of Titanium Deuteride Gas-Phase and Solution-Phase Oxidation Processes. Ph. D. Dissertation, University of Arizona, USA, 1984, 346 p.

38. Asavavisithchai S., Lopez V. H., Kennedy A. R. Non-Isothermal Decomposition of As-Received and Oxidised TiH_2 Powders. Materials Transactions, v. 48, N 10 (2007), p. 2712–2714.

39. Mizuno Y., King F. K, Yamauchi Y., Homma et al. Temperature dependence of oxide decomposition on titanium surfaces in ultrahigh vacuum, J. Vac. Sci. Technol., A 20 (2002), p. 1716–1721.

40. Kennedy A. R., Lopez V. H. The decomposition behavior of as-received and oxidized TiH2 foaming-agent powder, Mater. Sci. and Eng. A 357 (2003) p. 258–263.

41. von Zeppelin F., Hirscher M., Stanzick H., Banhart J. Desorption of hydrogen from blowing agents used for foaming metals. Composites Science and Technology 63 (2003) p. 2293–2300.

43. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводимость в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975, 400 с.

44. Lavrenko K. A., Shemet V. Zh., Petrov L. A., Teplov O. A. Dolukhanyan S. K. High-temperature oxidation of titanium-hydride powders. Oxidation of Metals, 1990, v. 33, Nos. ¹/₂, p.177–189.

45. Matijasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S. et al. Modification of titanium hydride for Improved Aluminum Foam Manufacture, Acta. Materialia, 54 (2006), p. 1887–1900.

46. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974, 294 с.

47. Ткачев В. И., Пахмурский В. И. и др. Выбор тонкопленочных защитных покрытий. Сборник материалов IV Всесоюзного совещания «Водородопроницаемость материалов с защитными покрытиями», г. Калининград, 1984, с. 21–23.

48. Перевозчиков В. В., Юхимчук А. А., Ганчук Н. С. и др. Тритиевая мишень высокого давления. ПТЭ, 1999, № 1, с. 28–33.

49. Самсонов Г. В., Эпик А. П. Тугоплавкие покрытия. М.: Металлургия, 1973, 399 с.

50. Костиков В. И.; Нечаев Ю. С.; Кульга Г. Я. Способ нанесения защитных диффузионных покрытий на изделия из металлов и сплавов. Патент РФ № 2198955, 2003 г.

51. Петров В. С., Быков Д. В., Комкова А. А. Сравнение гетерных сплавов на основе титана. Вакуумная техника и технология, 2005, т. 15, № 3, с. 247–249.

52. Савяк М. П., Людвинская Т. А., Тимофеева Л. П. и др. Влияние механической активации гидрида титана на его взаимодействие с азотом и кислородом. Наноструктурное материаловедение, № 1, 2008, с. 73–80.

53. Дергунова В. С., Левинский Ю. В., Шуршаков А. Н., Кравецкий Г. А. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. М.: Металлургия, 1974, 286с.

54. Malinowski M. E. Deuteriding of thin titanium films: the effect of carbon monoxide surface contamination // J. of Nuclear Materials 63 (1976), p. 386–391.

55. Malinowski M. E. Clean and contaminated TiD_2 films: Fabrication and Auger spectra // J. Vac. Technol. 15(1), Jan./Fab., 1978, p. 39–43.

56. Simon D., Legma B. Reaction of titanium with carbon dioxide under low pressure. Titanium 80: Science and Technology. Proc. 4th Intern. Conf., Kyoto, Japan, 1980, vol. 4, p. 2853–2858.

57. Гурын С. В., Погрелюк И. Н., Федирко В. Н. Закономерности формирования карбоксидных покрытий на титане. Упрочняющие технологии и покрытия, 2007, № 1, с. 26–29.

ГИДРИРОВАНИЕ ДРОБИ ТИТАНА ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

В. В. Рудских, Т. С. Волкова, О. Н. Левченкова, А. Ю. Жарков, С. В. Светлаков

ФГУП «ПО "Маяк"», г. Озерск <u>cpl@po-mayak.ru</u>

Экспериментально подтверждена принципиальная возможность насыщения титановой дроби до требуемого содержания водорода при рабочем абсолютном давлении водорода менее атмосферного. Установлено, что полученные образцы дроби гидрида титана соответствуют требованиям TV.

Введение

В настоящее время в составе биологической защиты транспортных ядерных энергетических установок (ЯЭУ) наиболее часто используются материалы на основе гидрида титана: брикеты гидрида титана с бором, порошок гидрида титана с бором, изделия и крошка гидрида титана компактного (ГТК). Преимуществами гидрида титана, обуславливающими его широкое распространение, являются: высокая концентрация ядер водорода, радиационная и термическая стойкость.

В последние годы биологическую защиту транспортных ЯЭУ формируют из блоков гидридных материалов, а для заполнения полостей и щелей используется крошка ГТК, которую получают путем дробления изделий ГТК, в основном отбракованных. Существенными недостатками крошки ГТК являются:

 – наличие в ней до 5 % пылевидной фракции (менее 0,2 мм), которая является взрыво- и пожароопасной;

- неудобство монтажа;

- большой объем бракованной продукции.

С целью устранения указанных недостатков сотрудниками ОАО «ВНИИНМ» разработан новый материал биозащиты – дробь гидрида титана (ДГТ), представляющий собой сферические гранулы диаметром от 0,2 до 2,5 мм. По сравнению с традиционной защитой из ГТК биологическая защита на основе ДГТ отличается улучшенными поглощающей способностью, конструкционными и эксплуатационными характеристиками.

В качестве исходного сырья для изготовления ДГТ должна применяться литая дробь титана, изготовленная методом центробежного распыления. Специалистами ОАО «ВНИИНМ» предложен способ гидрирования титановой дроби, предполагающий нагрев дроби в автоклаве и подачу водорода с определенной скоростью нарастания давления вплоть до давления 4,0 атм. Общая

продолжительность процесса составляет до 150 ч. Описанный процесс гидрирования имеет ряд особенностей, затрудняющих его промышленную реализацию:

 проведение процесса гидрирования чистым водородом при повышенном давлении и температуре, что предъявляет особые требования к аппаратурному оформлению технологического процесса и производственным помещениям;

 – значительная продолжительность процесса гидрирования дроби за счет медленного насыщения титановой дроби водородом и длительной изотермической выдержки дроби под давлением.

В связи с вышесказанным представляет большой практический интерес исследовать возможность гидрирования титановой дроби при давлении водорода меньшим или не на много превышающем атмосферное.

Цель настоящей работы:

1) разработка и экспериментальная проверка технологических режимов гидрирования титановой дроби на существующей установке для получения ДГТ, соответствующей техническим условиям;

2) сравнение характеристик образцов ДГТ, полученных на ФГУП «ПО "Маяк"», на соответствие предъявляемым требованиям по следующим параметрам:

- массовая доля водорода;
- фазовый состав;
- тип кристаллической решетки;
- параметры элементарной ячейки;
- пикнометрическая плотность;
- микротвердость.

Методика испытаний

Работы по гидрированию титановой дроби проводись на установке гидрирования, принципиальная технологическая схема которой представлена на рис. 1.

Аппарат гидрирования помещали в шахтную печь, позволяющую осуществлять нагрев рабочей зоны аппарата в требуемом диапазоне температур. В верхний рабочий стакан аппарата гидрирования загружалась навеска титановой дроби. В процессе гидрирования контролировали изменение температуры в аппарате гидрирования (по датчикам термопар) и давления в емкости и системе (с помощью манометров М-1 и М-2).

Перед проведением процесса гидрирования титановую дробь активировали – изотермически выдерживали в течение 2 ч при динамическом давлении 0,7 Па с целью удаления примесей с поверхности. Температурный диапазон активации составлял, °C:

от 640 до 660	опыт 1;
от 690 до 710	опыт 2.



Рис. 1. Принципиальная технологическая схема установки гидрирования

Подачу газа в аппарат осуществляли из отрезка трубопровода, ограниченного вентилями В-1 и В-2 (далее система). Израсходованный в системе газ пополняли из емкости *E*. В качестве газа использовали водород марки А.

Операцию гидрирования проводили в два этапа. Первый этап предполагал поглощение водорода титановой дробью не менее 4 ч при температуре активации. Подачу водорода осуществляли до тех пор, пока величина давления в емкости Е не снизится на 21 кПа, что соответствует удельному содержанию водорода в ДГТ равному примерно 230 см³/г (содержание водорода отвечает формуле TiH).

На втором этапе проводили ступенчатое снижение температуры со скоростью около 30 °С/ч, продолжая порционную подачу водорода в аппарат гидрирования со скоростью подачи около 3 дм³/ч. После снижения давления в емкости на 14 кПа, подачу водорода прекращали, печь отключали. Величина удельного поглощения водорода на втором этапе гидрирования составляла примерно 160 см³/г. Охлаждение аппарата осуществляли, не извлекая его из печи до температуры рабочего помещения.

Затем аппарат разбирали в среде аргона, извлекали навеску ДГТ, взвешивали ее и проводили визуальный контроль состояния поверхности полученных гранул.

Объем водорода $V_{\text{н.у.}}^{\text{ем}}(t)$, дм³, при нормальных условиях находящийся в емкости *E* в момент времени *t*, вычисляли по формуле

$$V_{\text{H.y.}}^{\text{eM}}(t) = \frac{P^{\text{eM}}(t) \cdot V^{\text{eM}} \cdot T_{\text{H.y.}}}{T^{\text{eM}} \cdot P_{\text{H.y.}}},$$
(1)

где $P^{\text{ем}}(t)$ – давление газа в емкости в момент времени *t*, кПа; $P_{\text{H.V.}}$ – нормаль-

ное давление, $P_{\text{H.y.}} = 101 \text{ кПа}$; $V^{\text{ем}}$ – объем емкости с газом, $V^{\text{ем}} = 125 \text{ дм}^3$; $T^{\text{ем}}$ – температура газа в емкости, $T^{\text{ем}} = 298,15 \text{ K}$; $T_{\text{H.y.}}$ – нормальная температура, $T_{\text{H.y.}} = 273,15 \text{ K}$.

Объем водорода $V_{\text{н.у.}}^{\text{ап}}(t)$, дм³, при нормальных условиях поглощенный титановой дробью к моменту времени *t*, вычисляли по формуле

$$V_{\rm H.y.}^{\rm aff}(t) = V_{\rm H.y.}^{\rm em}(0) - V_{\rm H.y.}^{\rm em}(t), \qquad (2)$$

где $V_{\text{H.v.}}^{\text{ем}}(0)$ – исходный объем газа в емкости при нормальных условиях, дм³.

Удельный объем водорода $C_{H_2}(t)$, см³ H₂/г Ті, при нормальных условиях поглощенный 1 г титановой дроби в момент времени *t*, вычисляли по формуле

$$C_{H_2}(t) = \frac{V_{H.y.}^{aII}(t) \cdot 1000}{m_{Ti}},$$
(3)

где *m*_{Ti} – масса засыпки титановой дроби, г.

Массовую долю водорода в ДГТ $\omega_{\rm H_2}(t)$, %, вычисляли по формуле

$$\omega_{\rm H_2}(t) = \frac{V_{\rm H.y.}^{\rm an}(t) \cdot M_{\rm H_2}}{V_{\rm A} \cdot \left(m_{\rm Ti} + \frac{V_{\rm H.y.}^{\rm an}(t)}{V_{\rm A}} \cdot M_{\rm H_2} \right)} \cdot 100, \qquad (4)$$

где $V_{\rm A}$ – объем одного моля газа при нормальных условиях, $V_{\rm A}$ = 22,414 дм³/моль; $M_{\rm H_2}$ – молярная масса водорода, $M_{\rm H_2}$ = 2 г/моль.

Альтернативным способом определения массовой доли водорода в полученной ДГТ является расчет по результатам взвешиваний содержимого реакционного стакана до и после процесса гидрирования. Зная массу ДГТ, по формулам (5) и (6) можно вычислить значение массовой доли водорода в ДГТ $\omega_{\rm H_2}$, %, и удельный объем водорода $\tilde{N}_{\rm H_2}$, см³/г Ті, при нормальных условиях поглощенный 1 г титановой дроби

$$\omega_{\rm H_2} = \frac{m_{\rm Д\Gamma T} - m_{\rm Ti}}{m_{\rm Д\Gamma T}} \cdot 100, \qquad (5)$$

$$C_{\rm H_2} = \frac{V_{\rm A} \cdot \left(m_{\rm Д\Gamma T} - m_{\rm Ti}\right)}{M_{\rm H_2} \cdot m_{\rm Д\Gamma T}},\tag{6}$$

где *т*_{ДГТ} – масса ДГТ по окончании процесса гидрирования, г.

Рентгенографическую плотность ρ_p , г/см³, вычисляли по формуле

$$\rho_p = \frac{Z \cdot M \cdot 1,66}{V},\tag{7}$$

где Z – число формульных единиц, Z = 4 для гранецентрированной кубической ячейки; M – молярный вес соединения, г/моль; V – объем элементарной ячейки, Å³.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 и 3 представлено изменение температуры и давления в процессе гидрирования. На рисунках также отмечена область, соответствующая первому этапу гидрирования.



Рис. 2. Изменение температуры и давления в процессе гидрирования титановой дроби (опыт 1)



Рис. 3. Изменение температуры и давления в процессе гидрирования титановой дроби (опыт 2)

Как видно из рис. 2 и 3, при подаче газа в аппарат гидрирования резкого увеличения температуры, вызванного экзотермичностью реакции поглощения водорода, в обоих опытах, как на первом, так и на втором этапах гидрирования не наблюдалось.

В ходе экспериментальных работ установлено, что понижение температуры на первом этапе гидрирования с 700 °С до 650 °С не привело к существенному увеличению удельного объема водорода, поглощенного титановой дробью.

Удельный объем водорода, поглощенный 1 г титановой дроби по окончании гидрирования, составил около 390 см³/г Ті в обоих опытах.

При насыщении литой титановой дроби водородом происходит изменение как типа элементарной ячейки кристаллической решетки, так и ее параметров (в частности объема), что может быть зафиксировано рентгенофазовым анализом. Идентификацию и определение фазового состава образцов ДГТ проводили методом порошковой рентгенографии по положению и относительной интенсивности дифракционных максимумов.

Интерпретацию полученных рентгенограмм, т.е. присвоение индексов Миллера hkl атомных сеток кристаллической решетки проводили методом структурной аналогии с использованием соединения, кристаллизующегося в той же пространственной группе и структурном типе, что и исследуемое вещество. Параметры элементарной ячейки исследуемой фазы уточняли, имея набор значений межплоскостных расстояний d_i , определенных экспериментально, и соответствующих им индексов Миллера.

Рентгенофазовый анализ образцов ДГТ проводили на дифрактометре «ДРОН - 4-13» (СоК_{α}-излучение, длина волны 1,78892 Å, Fe-фильтр) в интервале углов отражения 2 Θ от 30 до 90° с шагом 0,02° и временем экспозиции 2 с в точке. Анализ и первичную обработку данных проводили с помощью пакета программ PDWin (DrWin, Qual), используя базу данных PDF JCPDS (version 2.02 1999).

Рентгенограммы исследуемых образцов ДГТ представлены на рис. 4 и 5. Следует отметить, что рентгенограммы исследуемых образцов ДГТ из обоих опытов были схожи между собой по положению рефлексов отражения и их относительной интенсивности.

В качестве структурного аналога для индицирования рентгенограммы образца ДТГ (опыт 1) был выбран гидрид титана TiH₂ (PDF-№ 07-0859), кристаллизующийся в кубической сингонии, пр. гр. Fm3m, структурный тип минерала флюорита CaF₂. Результаты индицирования рентгенограммы представлены в табл. 1.

В качестве структурного аналога для индицирования рентгенограммы образца ДТГ (опыт 2) был выбран гидрид титана TiH_{1,971} (PDF-№ 07-0370), кристаллизующийся в кубической сингонии, пр. гр. Fm3m, структурный тип минерала флюорита CaF₂. Результаты индицирования рентгенограммы представлены в табл. 2.



Рис. 5. Рентгенограмма материала образца ДТГ (опыт 2)

Таблица 1

```
Интерпретация рентгенограммы образца ДГТ (опыт 1)
```

Номер		ТіН ₂ (пр. гр. Fm3m)			Образец ДГТ (опыт 1)		
реф- лекса	hkl	20, град	<i>d</i> , Å	$I_{\rm oth},$ %	20, град	d, Å	I _{отн} , %
1	111	41,07	2,55	100	41,04	2,55	100
2	200	47,75	2,21	40	47,77	2,21	9
3	220	69,97	1,56	60	69,91	1,56	9
4	311	84,53	1,33	60	84,37	1,33	7
5	222	89,55	1,27	20	89,10	1,28	6
Параметры эле- ментарной ячейки $a = 4,420$ Å, V = 86,35 Å ³ , $\rho = 3,940$ г/см ³ $a = 4,417$ (1) Å, V = 86,19 (7) Å ³ , $\rho = 3,843$ г/см ³							
Примечание – hkl – индексы Миллера, 2 Θ – угол отражения, d – межплоскостное расстояние. $I_{\text{оти}}$ – интенсивность.							

Таблица 2

Номер		ТіН _{1,971} (пр. гр. Fm3m)			Образец ДГТ (опыт 2)		
реф- лекса	hkl	2Ө, град	d, Å	$I_{\rm oth},$ %	2Ө, град	d, Å	<i>I</i> _{отн} , %
1	111	40,852	2,56	100	40,98	2,56	100
2	200	47,499	2,22	80	47,63	2,22	6,5
3	220	69,514	1,57	70	69,70	1,57	11,2
4	311	83,830	1,34	70	84,15	1,33	3,8
5	222	88,577	1,28	30	88,85	1,28	3,8
Параметры элементар- ной ячейки		a = 4,440 Å, $V = 87,53 \text{ Å}^3$			a = 4,427 (1) V = 86,78 (7) $\rho = 3,817 r/c$) Å, 7) Å ³ , см ³	

Интерпретация рентгенограммы образца ДГТ (опыт 2)

На рис. 6 изображен фрагмент структуры TiH₂. Атомы титана в гранецентрированной ячейке занимают узлы решетки, а атомы водорода располагаются в тетраэдрических пустотах.

Водород в титане находится в частично ионизованном состоянии. Ионизированные атомы водорода образуют протонный газ, который находится в динамическом равновесии с неионизированными атомами водорода. Неионизированные атомы водорода образуют с титаном твердые растворы внедрения.

Следует отметить, что при гидрировании титановой дроби происходит увеличение объема элементарной ячейки приблизительно в 2,5 раза (объем элементарной ячейки металлического титана составляет 34,48 Å). Учитывая, что молярный вес титана по сравнению с гидридом титана увеличивается незначительно (за счет малого молярного веса водорода), поглощение водорода титаном вызывает понижение плотности. Значения рентгенографической плотности представлены в табл. 3.

В табл. З представлены результаты определения пикнометрической плотности образцов титановой дроби до и после гидрирования.



Рис. 6. Фрагмент структуры TiH₂

Таблица З

Результаты определения пикнометрической плотности образцов титановой дроби до и после гидрирования

		0						
Образец	1	2	3	4	5	Среднее значение	г <i>р</i> г/см ³	
Исходная титановая дробь	4,458	4,457	4,431	4,410	4,491	4,449	4,500	
ДГТ (опыт 1)	3,736	3,785	3,686	3,792	3,831	3,766	3,843	
ДГТ (опыт 2)	3,817	3,781	3,744	3,814	3,775	3,786	3,817	

Из данных, представленных в табл. 3, следует, что относительное отклонение пикнометрической плотности от рентгенографической составляет не более 2 %.

В табл. 4 представлены значения микротвердости образцов титановой дроби до и после гидрирования.

Таблица 4

- ---- 2

Значения микротвердости образцов титановой дроби до и после гидрирования

								B KI C/MM
Образец			Среднее					
	Нагруз- ка, кгс	1	2	3	4	5	6	значе- ние твердо- сти
Исходная	0,1	130,3	132,5	128,1	137,1	126,0	152,5	134,4
титановая дробь	0,2	132,3	144,1	135,5	130,7	123,3	137,2	133,9
ДГТ	0,1	112,6	120,0	109,2	114,4	144,5	105,9	117,8
(опыт 1)	0,2	127,7	111,4	123,3	123,3	144,1	105,5	122,6
ДГТ	0,1	101,2	107,5	102,7	109,2	104,3	109,2	105,7
(опыт 2)	0,2	107,8	106,7	112,6	110,2	121,9	104,4	110,6

Как видно из данных табл. 4, относительная разность значений микротвердости, определенных при нагрузке 0,1 и 0,2 кгс составляет не более 5 %, т. е. требования стандарта соблюдены.

Относительное снижение значения микротвердости гидрированных гранул по сравнению с исходной титановой дробью составило, %:

10,4		опыт 1;
19,4		опыт 2.
	ший вил поверуности	

На рис. 7–9 представлен внешний вид поверхности титановой дроби до и после гидрирования.



Рис. 7. Внешний вид поверхности титановой дроби до гидрирования (увеличение в 20 раз)



Трещины в ДГТ

Рис. 8. Внешний вид поверхности титановой дроби после гидрирования (увеличение в 20 раз)



Рис. 9. Спекшиеся гранулы титановой дроби после гидрирования (увеличение в 10 раз)

Относительно внешнего вида ДГТ следует отметить, что дробь после гидрирования теряла исходный металлический блеск, приобретая матовость. Однако цветной оксидной пленки, которая может образовываться на поверхности металлов при их окислении – побежалость, не отмечено. При визуальном осмотре полученного продукта на отдельных гранулах обнаружены трещины (степень трещинообразования не контролировалась).

Также необходимо отметить наличие незначительного количества спекшихся друг с другом гранул дроби, в результате чего образовывались агломераты. Агломераты легко разрушались от механического воздействия. Таким образом, после проведения процесса гидрирования готовый продукт должен быть просеян, что позволит удалить спеки и получить ДГТ требуемого гранулометрического состава.

В табл. 5 приведены параметры процесса гидрирования титановой дроби. В табл. 5 также представлены расчетные значения массовой доли водорода и результаты анализа. Результаты анализа массовой доли водорода сопоставимы с расчетными значениями, относительное отклонение составляет менее 5 %. Методика проведения анализа предполагала десорбцию водорода в медных ампулах при повышенной температуре (до 1000 °C) с последующим определением массовой доли водорода и примесей масс-спектрометрическим способом.

Таблица 5

Парам	Значение			
Парам	Опыт 1	Опыт 2		
Температура, ⁰ С	700	650		
Длительность І этапа гидри	4,3	4,6		
Длительность II этапа гидр	6,2	4,1		
Общая длительность проце	есса гидрирования, ч	10,5	8,7	
Удельный объем водорода значение), см ³ H ₂ /г Ті	390,04	391,18		
Массовая доля водорода	Расчетное значение	3,36	3,37	
в ДГТ, %	Результаты анализа	3,33	3,50	
Пикнометрическая плотно	3,766	3,786		
Микротвердость, кгс/мм ²	120,2	108,2		
Тип сингонии ДГТ	Кубическая			
Тип элементарной ячейки	ДГТ	Гранецентри	рованная	

Параметры процесса гидрирования титановой дроби

Следует подчеркнуть, что основная трудность при получении ДГТ связана не с насыщением металла требуемым количеством водорода, а с минимизацией трещинообразования в процессе поглощения дробью водорода. Для снижения вероятности образования трещин необходимо уменьшать скорость насыщения титановой дроби водородом. Скорость подачи водорода в аппарат гидрирования при данной температуре должна быть такой, чтобы скорость адсорбции водорода поверхностью дроби была сопоставима со скоростью диффузии водорода вглубь частиц металла. В указанных условиях будут сведены к минимуму напряжения в металле, вызванные его неравномерным насыщением водородом (плотность стехиометрического гидрида на 16,3 % меньше плотности чистого металла).

Таким образом, проведенные экспериментальные работы позволяют сделать следующие выводы:

1. Проведены экспериментальные работы по насыщению титановой дроби до требуемого содержания водорода при рабочем абсолютном давлении водорода менее атмосферного. Основная технологическая трудность при получении ДГТ связана с минимизацией трещинообразования в процессе поглощения дробью водорода.

2. Процесс насыщения дроби протекает со скоростью около 3 дм³ H₂/ч. Резкого скачкообразного изменения температуры в процессе гидрирования дроби не наблюдалось.

3. Установлено, что снижение температуры нагрева на первом этапе гидрирования с 700 °C до 650 °C не оказало существенного влияния на качество получаемой ДГТ.

4. Изучен ряд характеристик ДГТ (массовая доля водорода; фазовый состав; тип кристаллической решетки; параметры элементарной ячейки; пикнометрическая плотность; микротвердость). Обнаружено, что образцы ДГТ, полученные на ФГУП «ПО "Маяк"», соответствуют требованиям ТУ по массовой доле водорода.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДРОБИ ТИТАНА ГИДРИРОВАННОЙ

А. Н. Голубков, А. Ю. Баурин, А. В. Бучирин, И. Л. Малков, Р. К. Мусяев, А. А. Юхимчук

РФЯЦ-ВНИИЭФ

Введение

Ядра лёгких элементов, например, водород, являются эффективными замедлителями нейтронов и широко используются в системах биологической защиты ядерных энергетических установок (ЯЭУ). Поэтому гидриды металлов с высоким содержанием водорода являются перспективными материалами для использования в этом качестве /1/. Из-за высокого содержания Н₂ гидрид титана считается одним из наиболее эффективных материалов радиационной защиты, но изделия из гидрида, полученного методом порошковой металлургии, не обладают достаточной термической стойкостью и имеют недостаточно высокую температуру диссоциации, что требует их очехловки /1/. Поэтому предпочтение отдаётся так называемым компактным гидридам – гидридам в виде безпористых изделий достаточно большого размера, где удельная поверхность, через которую происходит газообмен, снижена. Такие гидриды имеют более высокие коррозионную стойкость и температуру эксплуатации /2/. Однако получение компактного гидрида титана не отличается простотой. Из-за изменения плотности в процессе поглощения водорода при обычно применяемых способах синтеза гидридов происходит растрескивание гидрида. Это приводит к снижению объёмной плотности гидрида и его термической стойкости. Показано, что при наличии в гидриде титана трещин скорость его, например, окисления при 400 °C в ~2 раза выше, чем для гидрида без трещин /2/. Поэтому разрабатываются специальные методы получения образцов гидрида титана, в которых трещины отсутствуют или их количество сведено до минимума. По этой же причине содержание водорода в титане обычно ограничивается величиной 3,15-3,6 % масс.

Целью настоящей работы являлась отработка нескольких технологий получения компактного гидрида титана на основе титановой дроби и выбор наиболее пригодной для промышленного использования.

1. Используемые материалы

В качестве исходного материала для получения дроби титана гидрированной (в дальнейшем – ДТГ) использовалась титановая дробь диаметром 0,2÷0,63 или 0,63÷1,6 мм, изготовленная из сплава ВТ1-0 методом центробежного распыления плазмой в среде смеси гелия и аргона. Исходная дробь представляет собой гранулы достаточно правильной сферической формы.

Гидрирование дроби производилось техническим водородом марки A (ГОСТ 3022-80).

2. Результаты

2.1 Синтез при снижении температуры образца.

В качестве одного из возможных методов синтеза компактного гидрида титана был отработан метод, при котором синтез гидрида производится при давлениях водорода менее 1 атм. в условиях снижения температуры образца. Согласно этому методу к образцу, имеющему начальную температуру от 650 до 1100 °C, подаётся водород под давление около 1 атм., после чего с небольшой скоростью производится снижение температуры /3, 4/.

Методика экспериментов заключалась в следующем. Навеска дроби массой ~1,5 г засыпалась в кварцевую пробирку, подсоединённую к установке типа Сивертса. Активация образца производилась при температуре 700 °C в течение 2 часов в динамическом вакууме. При этой же температуре пробирка с образцом соединялась с ёмкостью с запасённым водородом, находящимся при начальном давлении ~1 атм. После прекращения изменения давления газа в ёмкости производилось охлаждение образца со скоростью 38–42 °C/час до температуры 550 °C, после чего контакт образца с газом прерывался. Количество поглощённого образцом газа оценивалось по изменению давления газа в ёмкости, а также по результатам волюмометрического измерения количества выделившегося газа после сплавления пробы образца с медью.

Качество полученной дроби на отсутствие или наличие трещин оценивалось визуально с помощью стереомикроскопа Nikon SMZ 1500 при увеличении до ×100 раз.

Описываемым методом было синтезировано 8 образцов, имеющих массовую долю H_2 в гидриде 3,2–3,4 %, что соответствовало заданной. Время контакта образцов с газом варьировалось от 3 до 15 часов, полное время синтеза, включая время активации и охлаждения образца до комнатной температуры, составляло от 6 до 24 часов.

При визуальном осмотре обнаружено, что все образцы имели значительное количество трещин, хотя трещины эти были относительно неглубоки и не доходили до центра дробин. Количество этих трещин снижалось со снижением скорости охлаждения образца, что показывает возможность получения цельных образцов при снижении скорости охлаждения. Однако из-за значительного увеличения при этом времени синтеза метод, видимо, бесперспективен для промышленного использования.

2.2. Синтез в токе смеси He и H_2

Гидрирования титановой дроби в токе смеси инертного газа и водорода оправдано с точки зрения безопасности процесса. В случае, если концентрация H₂ в смеси не превышает 10 % газовая смесь не являются горючей.

В частности, смеси инертного газа с добавкой 10 % H₂ широко используются при сварочных работах в качестве защитно – восстановительной среды /5/. Применение для получения гидридов перходных металлов аргонноводородной смеси описано, например, в работе /6/.

В работе использовалась смесь Не и H₂ с концентрацией последнего 10 %. Использование в качестве инертного газа Не было связано с необходимостью повышения теплопроводности смеси для снижения градиента температур в образце и повышения тем самым однородности содержания водорода в образце.

Методика получения гидрида состояла в следующем. Образец дроби массой 3–5 г помещался в проточную ампулу, активировался в течение 2 ч при 600 °С в динамическом вакууме, после чего температура образца изменялась до заданной и стабилизировалась. После этого через ампулу производилась прокачка газовой смеси. Скорость подачи газовой смеси в ампулу и давление газа в ней регулировались с помощью расположенных на входе и выходе регуляторов расхода газа. Выходящий из ампулы газ сбрасывался в атмосферу. Поток газа создавался с помощью мембранного насоса, который мог обеспечить в ампуле макимальное давление, равное 5 атм.

Исходя из состава газовой смеси (10 % протия) и максимального давления газа в ампуле 5 атм максимальное парциальное давление протия составляло ~0,5 атм. В соответствии с приведёнными в литературе данными по соотношению Р-Т-С (давление-температура-концентрация) для системы Ті-Н /7/, максимально возможная температура для этого давления, при которой возможно получение ГДТ с содержанием газа не менее 3,2 % масс, была ограничена ~600 °С. Поэтому основная часть работы проводилась при этой температуре.

При проведении работы предполагалось, что при фильтрации в образец переходит весь содержащийся в смеси H₂, поэтому время проведения процесса рассчитывалось на основе объемного расхода газа в опыте и требующегося конечного содержания газа в образце (~373 см³/г Ті). После прекращения продувки газа через образец ампула охлаждалась и образец извлекался для анализов.

Полученная ДТГ изучалась под микроскопом на наличие трещин, сколов и других дефектов, образовавшихся в процессе гидрирования. Удельное газосодержание определялось путём сплавления образца с медью.

Результаты опытов приведены в табл. 1.

Во всех проведенных опытах разрушений дроби отмечено не было. В случае, когда отдельные дробины имели трещины, они не приводили к общему разрушению и потери первоначальной геометрической формы дробин.

Из табл. 1 для образцов, гидрированных при 600 °С видно, что с увеличением скорости подачи газа к образцу увеличивается вероятность появления дефектов в образце. То же самое можно сказать и относительно снижения температуры, при котором производится гидрирование. В обоих случаях наиболее вероятной причиной этого является ухудшение условий для релаксации напряжений, возникающих в результате изменения объёма при переходе «титан – гидрид титана».

Таблица 1

№ п/п	Температура гидрирования, °С	Объемный расход протия, см ³ /(г·Ті·ч)	Массовая доля H ₂ в образце, %	% дро- бин с дефек- тами	Время подачи газа, час	Время общее, час
1	600	36	3,29	нет	6,5	15,2
2	600	74	3,41	нет	5	13,7
3	600	90	3,57	2-8	4	12,7
4	600	106	3,37	> 8	3,5	12,2
5	600	130	3,09	2-8	3	11,7
6	600	180	2,18	> 8	2	10,7
7	570	74	3,41	> 8	5	13,7

Экспериментальные данные при синтезе в токе смеси Не и Н₂

На рис. 1 приведена построенная по данным табл. 1 зависимость содержания H₂ в ДТГ от объёмного расхода H₂ через образец при 600 °C.





Рис. 1. зависимость содержания H_2 в ДТГ от объёмного расхода H_2 через образец при 600 $^{\circ}\text{C}$

Из рис. 1 видно, что максимальное содержание H₂ достигается при объёмном расходе водорода ~90 см³/(г·Ті·ч). Снижение содержания газа в образце при большем расходе H₂, видимо, связано с кинетическими ограничениями, когда скорость поглощения при данных условиях недостаточна для полного извлечения H₂ из газовой смеси, прокачиваемой через образец.

Из табл. 1 видно (опыты 1 и 2), что при использованиии метода синтеза в токе смеси He + H₂ удалось получить бездефектные образцы ДТГ с необходимым содержанием газа. Время взаимодействия газа с образцом при этом составляло 5–6,5 ч, а общее время получения образцов – 13,7–15,2 ч. Это меньше, чем требовалось для синтеза в условиях снижения температуры

образца. Основной причиной возможности увеличения скорости синтеза, видимо, является то, что синтез производлился в условиях постоянной температуры образца, когда температурные градиенты в нём меньше и меньше вероятность появления трещин.

Однако дальнейшее снижение времени синтеза оказалось затруднительным из-за кинетических ограничений, связанных с извлечением H₂ из газовой смеси.

2.3. Синтез водородом при постоянной температуре образца

Был исследован метод синтеза компактного гидрида титана при постоянной температуре образца, но подаче к нему чистого H_2 . Хотя в этом случае процесс является пожаро- и взрывоопасным, но отсутствуют кинетические затруднения, присущие методу синтеза смесью водорода с инертным газом.

Синтез осуществлялся на лабораторной установке в автоклаве, позволяющем работать при давлениях водорода до 10 атм. Масса образца составляла 15–20 г. Перед гидрированием образца проводилась его активация, заключающаяся в прогреве образца при повышенной температуре в вакууме. В данной работе способом активации был прогрев образца при температуре от 320 до 700 °C в течение 1 часа. С целью сокращения времени получения образца его активация проводилась при той же температуре, при которой предполагалось проводить и его последующее гидрирование. Максимальное давление подаваемого в установку водорода составляло от 0,6 до 10 атм.

В результате работы при температуре образца 580–680 °С были получены бездефектные образцы с содержанием H_2 3,12–4 % масс. Максимальное давление водорода, которое позволяет получить образцы указанного состава, может не превышать 1,7 атм. Использование такого давления считается относительно безопасным и не предъявляется каких-либо особых требований к проведению работ, устройству установок или помещений, в которых они расположены, со стороны Ростехнадзора /8/.

Необходимое время подачи газа к образцу составило от 1,4 до 4,4 часа, общее время приготовления образца – от 5,7 до 8,7 часа. По этому показателю метод оказался самым результативным из рассмотренных.

Сравнение исследованных технологий получения ДТГ

Проведён сопоставительный анализ преимуществ и недостатков рассмотренных технологий получения ДТГ. В табл. 2 приведены их основные характеристики.

Из табл. 2 видно, что в случае проведения синтеза при постоянной температуре образца и использовании H_2 для получения компактного гидрида требуется наименьшее время. Качество получаемого гидрида (отсутствие дефектов) так же наилучшее.

Недостатком этой технологии является то, что гидрирование образцов производится чистым водородом, отличающимся пожаро- и взрывоопасностью. Однако используемое давление водорода может быть небольшим, менее атмосферного.

Таблица 2

Технология по- лучения ДТГ	Снижение темпе- ратуры образца	Постоянная темпера- тура образца и пода- ча смеси He + H ₂	Постоянная тем- пература образца и подача Н ₂
Температура об- разца, °С	Изменение от 700 до 550	580÷600	580÷700
Необходимое. давление газа, бар	~1	~5	0,6÷10
Общее время по- лучения образ- цов, час	6÷24	14÷15	6÷9
Дефекты образца	да	да/нет	нет
Пожароопасность	да	нет	да
Опасность по требованиям Рос- технадзора	нет	да	нет

Основные характеристики технологий получения ДТГ

Преимуществом технологии гидрирования смесью He и H_2 является пожаро- и взрывобезопасность. Однако из-за низкой концентрации водорода в смеси общее давление используемого газа должно быть достаточно высоким, превышающим 1,7 атм. Таким образом установки, в которых может быть реализована эта технология, попадают под требования правил Ростехнадзора для сосудов, работающих под давлением.

Наконец если сравнивать с рассмотренными выше технологиями технологию гидрирования в условиях снижения температуры образца, то, по нашему мнению, она не может быть рекомендована для промышленного использования. Полученная по этой технологии ДТГ имела высокую степень дефектности в виде трещин отдельных дробин. Время, затрачиваемое на получение образца, максимально для рассматриваемых технологий. Оно вряд ли может быть снижено из-за необходимости постоянного изменения температуры образца. Так как гидрирование производится чистым водородом, процесс является пожаро- и взрывоопасным.

Учитывая вышесказанное для получения ДТГ в промышленных масштабах рекомендована технология гидрирования дроби при постоянной температуре и подаче чистого водорода.

Список литературы

1. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа и Дж. Либовица. М.: Атомиздат, 1973.

2. Борисовский А. Ф., Малюков Е. Е., Моломин В. И. и др. Некоторые свойства компактного гидрида титана как материала радиационной защиты. VIII International Conference «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides», ICHMS'2003, p. 384–387. 3. Брынза А. П, Патрушева А. Г., Кулик Л. Я. и др. Синтез и металлография сплавов системы титан-водород. В кн.: Вопросы химии и химической технологии, 31, «Вища школа», Харьков, 1973.

4. Жарков Ю. А., Рудских В. В., Левченкова О. Н. и др. Исследование процесса гидрирования дроби титана при пониженном давлении. Доклад на сайте «www.chmz.net/actual/2014-03-13/13/14.pdf».

5. Справочник сварщика / Под ред. В. В. Степанова. М.: Машиностроение, 1975.

6. Способ получения гидридов переходных металлов. Патент RU № 2229433.

7. A. San-Martin and F. D. Manchester/ The H-Ti (Hydrogen-Titanium) System, Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1987. Vol. 8, № 1.

8. Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, ПБ 03-576-03.

МЕТОД ПРОНИЦАЕМОСТИ В ИССЛЕДОВАНИИ ТРАНСПОРТА ВОДОРОДА И ГИДРИДООБРАЗОВАНИЯ В ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ Э-110

Е. А. Денисов¹, Д. В. Альбот¹, Г. А. Злыгостев¹, Д. И. Елец¹, С. В. Иванова², Т. Н. Компаниец¹, И. А. Хазов³

¹Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета ²НИЯУ МИФИ ³НПЦ «ИНТЕКО» e.denisov@spbu.ru

В работе рассмотрено применение метода водородопроницаемости для исследования транспорта водорода в циркониевых мембранах из сплава Э-110. Для увеличения величины проникающего потока водорода сквозь мембраны образцы либо проходили предварительную механическую обработку поверхности в среде инертного газа (аргона), либо использовались каталитически активные покрытия из никеля или палладия, нанесенные различными методами на поверхность мембраны. Обработка экспериментальных результатов позволяет определять сразу два важных параметра: константу Сивертса и предельную растворимость водорода в исследуемом сплаве. Полученные значения указанных величин в температурном интервале 400–500 °C хорошо согласуются с литературными данными. На основании анализа полученных кинетических кривых прорыва сделаны предположения о механизме проницаемости водорода через циркониевую мембрану с каталитическими напылениями при различных концентрациях водорода в ней.

Введение

Основу современной промышленной ядерной энергетики составляют реакторы на медленных нейтронах. Нейтроны, замедленные до тепловых энергий, обладают наибольшим сечением захвата ядрами изотопа урана-235, что позволяет использовать в качестве ядерного топлива слабообогащенный уран. Однако использование тепловых нейтронов накладывает жесткие требования на материалы, используемые в активной зоне реакторов. В частности, в их состав должны входить лишь элементы с малым сечением захвата нейтронов. В качестве таких материалов, обладающих также необходимыми механическими, теплофизическими, коррозионными и другими эксплуатационными свойствами, безальтернативно выступают различные циркониевые сплавы. Их свойства, и в первую очередь механические, должны сохраняться на приемлемом уровне в течение всего времени их службы.

В отечественной атомной энергетике наибольшее распространение получили реакторы типа ВВЭР (водо-водяной энергетический реактор) и РБМК (реактор большой мощности канальный), в которых в качестве материалов активной зоны в настоящее время применяются циркониевые сплавы Э-110, Э-125 и Э-625.

Решение проблемы прогнозирования поведения конструкционных материалов в водородосодержащих средах невозможно без детального понимания механизма переноса и накопления водорода в этих материалах. При этом необходимо составить представление о стадиях и элементарных процессах, играющих существенную роль в ходе транспорта водорода. К ним можно отнести адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности, растворение, диффузию водорода в твердом растворе, фазовые переходы (образование и разложение гидридов), связанные с ними структурные перестройки (образование сети межфазовых границ, пор и т. п.), концентрационно-зависимая диффузия водорода в гидридной фазе и т. д.

Накопление водорода в конструкционных циркониевых сплавах приводит к изменению характеристик усталости, ползучести, радиационного роста и т. д. Однако наиболее опасным проявлением этого процесса является облегченное водородом зарождение и развитие трещин, приводящее к хрупкому разрушению изделий. В результате многочисленных исследований данного явления был сделан вывод о том, что разрушение происходит в основном по механизму замедленного гидридного растрескивания (ЗГР). Ключевую роль в этом процессе играет образование хрупкой гидридной фазы в циркониевом сплаве. Локализация и условия образования гидрида циркония обусловлены такими факторами как концентрация водорода в сплаве, температура, наличие механических напряжений.

Таким образом, оценка порога активации механизма замедленного гидридного растрескивания невозможна без определения температурной зависимости так называемой предельной растворимости водорода в конкретных циркониевых сплавах. Данная величина представляет собой концентрацию водорода в сплаве, при превышении которой начинается фазовый переход между фазой твердого раствора водорода в цирконии и фазой гидрида циркония, то есть в объеме пластичного твердого раствора начинается образование областей хрупкого гидрида циркония.

Помимо значений предельной растворимости, другим важнейшим параметром взаимодействия водорода с материалом является константа Сивертса (равновесная растворимость) водорода. Определение температурной зависимости этой величины необходимо для предсказания распределения водорода в материале при наличии температурных градиентов, имеющих место вдоль оси оболочек тепловыделяющих элементов.

Методика и образцы Метод водородопроницаемости

Метод водородопроницаемости является достаточно универсальным количественным методом определения объемных и поверхностных параметров взаимодействия водорода с металлами. Суть метода заключается в том, что специально подготовленная мембрана из исследуемого материала помещается в вакуумную установку таким образом, что делит объём на 2 части. На входную сторону мембраны подаётся определённое давление водорода, при этом на выходной стороне с помощью масс-спектрометра измеряется поток водорода, прошедшего сквозь образец. Этот способ называют динамическим вариантом режима прорыва. Схема экспериментальной установки представлена в работе [1].

Метод водородопроницаемости обладает рядом преимуществ, так как хорошо отработан для материалов, не склонных к образованию гидридов, и позволяет получать достоверные данные о механизме переноса водорода в металлах и параметрах, протекающих при этом элементарных процессов (скорости поверхностных процессов, диффузия, захват на ловушки, растворимость и т. д.). Наряду с достоинствами, при исследовании циркониевых сплавов этим методом перед экспериментатором возникает ряд трудностей.

• Поскольку циркониевые сплавы плохо свариваются с нержавеющей сталью, возникают сложности с вакуумным уплотнением исследуемых мембран.

• Цирконий и его сплавы обладают низкой предельной растворимостью водорода, которая уменьшается с понижением температуры, и низкой скоростью поверхностных процессов, обусловленной, в том числе, наличием стойких поверхностных оксидов. Эти особенности приводят к тому, что проницаемость водорода через мембрану в исходном состоянии крайне низка даже при температурах порядка 550 °C. При этом высокотемпературная обработка образца, которая могла бы обеспечить растворение поверхностных оксидов, крайне нежелательна в силу того, что при температуре порядка 600 °C в сплаве происходят необратимые структурно-фазовые изменения.

• Существенные сложности связаны также с образованием в мембране хрупкой гидридной фазы, что может явиться причиной разрушения образца.

В ходе эксперимента были использованы образцы в виде мембраны из циркониевого сплава Э-110 (ниобий 0,9–1,1 %; кислород 0,05–0,09 %) толщиной 0,3 мм и диаметром 15 мм. В связи с трудностями, возникающими при аргонной сварке циркония, в работе было использовано вакуумное уплотнение, описанное в работе [1]. Используемое уплотнение обладает такими преимуществами как: удобная и быстрая смена образцов, многократное использование такого крепления, устойчивость к термоциклированию.

В ходе экспериментов использовались мембраны, поверхность которых была обработана различными способами:

- 1) Без предварительной обработки,
- 2) Механическая обработка абразивом на воздухе,

 Механическая обработка абразивом в среде инертного газа (аргона),

4) Нанесение различных каталитических покрытий.

Все образцы были подвергнуты предварительному отжигу в вакууме при температуре 550 °С в течение 5–7 суток для нормализации свойств поверхности и удаления остаточного водорода из объема мембраны.

Результаты и обсуждение

Первые эксперименты были проведены на образцах без покрытий. В опытах с образцами без обработки и образцами с абразивной обработкой на воздухе при температуре 550 °C и давлении $P_{\rm BX} = 16$ торр не удалось наблюдать заметный проникающий поток водорода, поэтому следующие эксперименты проводились на мембранах, прошедших абразивную обработку в среде аргона. После очистки поверхности и до откачки аргона образцы не контактировали с воздухом. На рис. 1 представлены кривые прорыва водорода через мембраны с механически очищенными поверхностями, при температуре 550 °C при различных входных давлениях водорода: $P_{\rm BX} = 8,2$ торр и $P_{\rm BX} = 16,9$ торр.



Рис. 1. Кривые прорыва водорода через мембраны с механически очищенными поверхностями, при температуре 550 °С и при давлении водорода: 1 – *P*_{вх} = 8,2 торр, 2 – *P*_{вх} = 16,9 торр

Кинетические кривые, приведенные на этом рисунке имеют ряд специфических особенностей.

1. В эксперименте, на входной стороне мембраны возникает поток водорода, который составляет $J_{inlet} = 6 \cdot 10^{15} \text{ H}_2/\text{c}$. Такое значение на порядок превышает экспериментально зарегистрированный выходной поток $J \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ H}_2/\text{c}$. Это позволяет сделать вывод о том, что не весь водород проходит сквозь мембрану. Другими словами, большая его часть остаётся внутри образца.

2. В рамках простых моделей диффузионного транспорта водорода с граничными условиями первого или третьего рода должна наблюдаться корневая или линейная зависимость величины стационарного потока от входного давления. Однако из рис. 1 видно, что величина установившегося потока во-
дорода ($J \approx 4 \cdot 10^{14} H_2/c$) практически не зависит от давления на входной стороне мембраны.

3. Модель классической диффузии водорода (см., например, [4]) даёт расчётное время запаздывания потока $\tau_L \sim 20$ с, при коэффициенте диффузии водорода в α -фазе циркония $D_{\rm H} \sim 10^{-5}$ см²/с [2]. В то время как эксперимент показывает времена, сильно превосходящие приведённое значение, а именно $\tau_L \sim 2000$ –4000 с (в зависимости от давления). Это обстоятельство позволяет утверждать, что процесс проникновения лимитирован низкой скоростью поверхностных процессов, а не скоростью диффузии водорода. В результате градиент концентрации водорода в образце практически отсутствует (т. е. водород распределяется равномерно по толщине образца).

На основе полученных кривых возможно построение модели проникновения водорода через циркониевые сплавы (рис. 2). Процесс проникновения можно условно разделить на две стадии. На первой стадии, после появления давления водорода во входном объёме, за счет адсорбции водорода на входной стороне, быстрой диффузии и низкой скорости десорбции на выходной стороне происходит рост концентрации растворенного водорода равномерно по всей толщине образца. При этом наблюдается и рост потока десорбции водорода с выходной стороны мембраны, поскольку он связан с концентрацией растворенного водорода ($J_{\text{дес}} = b^*C^2$).



Рис. 2. Модель проникновения водорода через циркониевую мембрану: а – схематическая кинетическая кривая прорыва с характерными участками 1, 2 (масштаб не соблюден); б – схематическое изображение распределения водорода в мембране при проникновении водорода и гидридообразования в объеме мембраны в ходе экспериментов для участков кинетической кривой 1, 2.

На второй стадии, при дальнейшем накоплении водорода в мембране, концентрация в растворе достигает уровня предельной растворимости C_{tss} . При этом начинается образование зародышей гидридной фазы в объеме мембраны, а рост концентрации в растворе прекращается. В силу того, что выходной поток связан с концентрацией водорода в α -фазе (при малой объемной доли δ -фазы), наблюдается прекращение роста потока водорода (рис. 2, участок 2).

Описанные результаты получены при температуре 550 °C. Это относительно высокое значение температуры, потому что в настоящее время, изготавливаемые из сплавов циркония, оболочки тепловыделяющих элементов имеют рабочий диапазон температур от 350 до 400 °C, и поэтому целью следующего ряда опытов было проведение экспериментов при более низких температурах. На рис. 3 представлены кинетические кривые прорыва в экспериментах с разными температурами. Результаты этой серии опытов показывают, что уже при 500 °C поток водорода через механически очищенную мембрану уменьшается в 40 раз и близок к минимальному уровню достоверной регистрации потока. Значение установившегося потока водорода через мембрану определяется выражением $J_{\text{дес}} = b^* C_{\text{ts}}^2$, т.е. при данной температуре зависит только от скорости десорбции b^* на выходной стороне. Таким образом, для расширения диапазона измерений в область более низких температур необходимо увеличение скорости поверхностных процессов. Было предположено, что это возможно за счет использования тонких каталитически активных покрытий на поверхности мембраны.



Рис. 3. Кривые прорыва через механически очищенную мембрану: 1 – 550 °C, 8,2 торр; 2 – 525 °C, 8,4 торр; 3 – 500 °C, 8,4 торр

Для того чтобы выяснить эффективность нанесения покрытий, рассмотрим модель, представленную на рис. 4. Здесь C_0 – предельная концентрация водорода в растворе, возникающая на входной стороне мембраны при давлении P_0 . Таким образом на выходной стороне устанавливается некоторая концентрация водорода $C_1 < C_0$, обуславливающая скорость проникающего потока. На скорость потока также влияет коэффициент b^* , характеризующий скорость десорбции водорода с поверхности. Для случая с покрытием (рис. 4,б), проникающий поток зависит от концентрации водорода C_{12} , которая возникает в объёме каталитической плёнки, и коэффициента b^{**} , который связан с характеристиками нанесённого материала.



Рис. 4. Влияние скорости поверхностных процессов на проникающий поток

На основе составленной модели можно найти отношение выходного потока водорода на мембране с каталитическим покрытием к потоку водорода на чистой мембране:

$$\frac{j_C}{j_{Zr}} = \frac{s_{Zr}}{s_C} \left(\frac{1 + As_C - \sqrt{1 + 2s_C A}}{1 + As_{Zr} - \sqrt{1 + 2s_{Zr} A}} \right).$$
(1)

Здесь s_{Zr} и s_C – коэффициенты прилипания водорода на чистой мембраны и с покрытием соответственно. В коэффициент A входят величины, значения которых приведены в литературных источниках [3], поэтому его нетрудно оценить:

$$A = \frac{2\mu C_0 l}{\Gamma_{\rm Zr}^2 D} \sim 500,\tag{2}$$

где l – толщина мембраны, Γ – константа Сивертса, $D \sim 10^{-6}$ см²/с – коэффициента пиффузии водорода в цирконии при температуре T = 400 °C. Значение коэффициента прилипания водорода s_{Zr} было оценено нами для механически очищенной мембраны по скорости спада давления в закрытом объёме с входной стороны мембраны: $s_{Zr} = j_{Zr}/S\mu P_{ex} \approx 10^{-6}$. В результате можно построить график зависимости отношения выходных потоков водорода от коэффициента прилипания s_C (рис. 5). Из этого графика видно, что даже при увеличении коэффициента прилипания водорода до 0,01 проникающий поток через мембрану увеличивается почти в 2500 раз за счет нанесения покрытия. Это доказывает возможность эффективного применения таких покрытий.

Следующие эксперименты проводились на мембранах сплава Э-110 с покрытием из палладия и никеля, нанесённые методом ионного распыления ионами аргона с предварительной очисткой подложки с помощью ионного травления (Ar) (эти покрытия были сформированы в МРЦ СПбГУ «Нанотехнологии»). На рис. 6 представлены исследуемые образцы. Покрытие из Pd на циркониевой мембране обладает плохой адгезией и, соответственно, низкой прочностью, это видно по неоднородности покрытия на рис. 6, б. Покрытие из никеля, нанесённое таким методом, образует на поверхности циркония равномерный прочный слой, но регистрируемый поток немного меньше, чем в экспериментах с нанесением из Pd (рис. 7).



Рис. 5. Зависимость отношения выходных потоков водорода от коэффициента прилипания водорода мембраны с покрытием



Рис. 6. Исследуемые образцы Э-110: а) исходный (диаметр d = 15 мм, толщина w = 0,3 мм), б) с Рd-покрытием до испытаний, в) после измерений



Рис. 7. Кривые прорыва водорода через мембрану с покрытиями (500 °C, 8,5 Torr): 1) без покрытия; 2) толщина покрытия из Ni – 200 нм (ионное распыление); 3) толщина покрытия из Pd – 1мкм (ионное распыление); 4) толщина покрытия из Ni – 10 мкм (ионно-плазменное напыление)

Секция 3

Также в качестве покрытия использовался никель, нанесённый методом ионно-плазменного напыления (толщина покрытия ≈ 10 мкм). Такое покрытие дало наилучший результат в плане увеличения проникающего потока водорода (рис. 7), поэтому дальнейшие эксперименты проводились на мембранах с никелевым покрытием, нанесённым именно этим способом.

Приведем оценку влияния покрытия на процесс проникновения водорода сквозь мембрану. Зависимость коэффициента диффузии в никеле от температуры описывается формулой[3]:

$$D_{\rm Ni} = 6,7 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{c} \exp\left(-\frac{9,5 \frac{kkal}{mole}}{RT}\right).$$
 (3)

Таким образом, при температуре **400**°С коэффициент диффузии водорода равен:

$$D_{Ni} \left(400 \ ^{\circ}C \right) = 5.8 \cdot 10^{-6} \frac{cm^2}{s} \,. \tag{4}$$

Тогда время проникновения водорода через никелевое покрытие во много раз меньше экспериментального времени проникновения через очищенный циркониевый образец:

$$\tau_{\rm Ni} \left(400 \ ^{\circ}C \right) = \frac{l^2}{6D} = 0,03s \ll t_{\rm _{9KCII}} \,.$$
⁽⁵⁾

При давлении $p \sim 10$ Тогт концентрация водорода в никеле $C_{\rm H} = 0,0025$ % at [3], тогда количество молекул H₂ в никеле равно:

$$Q_{\rm Ni} \sim 10^{15} \frac{\rm H_2}{sample} \ll Q_{\rm Zr} \,. \tag{6}$$

Рассчитанная величина много меньше количества молекул водорода, накапливаемых в циркониевом образце в ходе эксперимента. Таким образом, покрытие из Ni не влияет заметно ни на кинетику проникновения водорода через мембрану, ни на количество накапливаемого в образце водорода, а только выполняет роль катализатора, увеличивающего скорость адсорбционнодесорбционных процессов.

Благодаря построенной модели кинетики, возможно определение предельной растворимости и константы Сивертса. Адсорбционный поток водорода определяется по спаду давления во входном объёме. Зная давление с входной стороны мембраны, можем определить s·µ из формулы:

$$J_{ads} = S \cdot s \cdot \mu \cdot p, \quad \Rightarrow s\mu = \frac{J_{ads}}{Sp} \tag{7}$$

где S – площадь мембраны. Десорбционный поток водорода определяется с помощью масс-спектрометра, следовательно, можно рассчитать коэффициент b^* :

$$J_{des} = S \cdot b^* \cdot C^2 \quad \Longrightarrow b^* = \frac{J_{des}}{S \cdot C^2} \tag{8}$$

Здесь $C = \int_{\tau=0}^{t} J_{ads}(\tau) d\tau + C_0$, где C_0 – начальная концентрация водорода в об-

разце. Отсюда можем рассчитать константу Сивертса:

$$\Gamma = \sqrt{\frac{s\mu}{b^*}}.$$
(9)

На рис. 8 представлены зависимости проникающего потока водорода от концентрации водорода в мембране с никелевым покрытием при 400 и 500 °C. Эти зависимости хорошо описываются квадратичной функцией, что доказывает применимость построенной модели кинетики. То есть равномерное распределение концентрации водорода по объёму за счёт механизма быстрой диффузии и медленных поверхностных процессов. Значение предельной растворимости водорода C_{tss} равно значению концентрации водорода в точке установления стационарного потока водорода.



Рис. 8. Зависимость потока водорода от концентрации водорода в мембране

На рис. 9 представлена зависимость предельной растворимости водорода от температуры, приведённая в работе [5], на котором показаны полученные значения предельной растворимости водорода.

В таблице приведены рассчитанные значения константы Сивертса в сравнении с литературными данными и предельной растворимости водорода в цирконии при различных температурах. Из этой таблицы видно, что полученные значения константы Сивертса при температурах 500 и 550 °С находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными [6]. Заниженное значение константы Сивертса при 400 °С может быть связано, в частности, с уменьшением скорости диффузии водорода при низких температурах и наличием заметного градиента концентрации водорода в мембране. В результате, с одной стороны, можно сделать вывод о применимости данного метода для определения ряда параметров взаимодействия водорода с циркониевыми сплавами, а с другой о необходимости снижения давления водорода на вход-



ной стороне мембраны с целью уменьшения градиента концентрации водорода в экспериментах с низкими температурами.

Рис. 9. Сравнение предельной растворимости водорода, полученной в данной работе, с литературными данными [4]

Сравнение результатов, полученных в данной работе, с литературными данными

<i>T</i> , C	$\Gamma_{_{\rm ИЗМ.}}, {\rm cm}^{-3} {\rm Topp}^{-1/2}$	$\Gamma_{\rm лит.*}, {\rm cm}^{-3} {\rm тopp}^{-1/2}$	$C_{\rm tss}$, H/Zr
400	$2.0 \ 10^{22}$	5.1 10 ²²	0.022
500	$2.6 \ 10^{22}$	$1.5 \ 10^{22}$	0.066
550	$1.2 \ 10^{22}$	$0.89 \ 10^{22}$	0.070

Выводы

На основе проведённых исследований можно сформулировать следующие выводы:

1) Проведена адаптация метода водородопроницаемости для определения параметров взаимодействия водорода с циркониевым сплавом Э-110.

2) Дано качественное объяснение кинетики проникновения водорода сквозь циркониевую мембрану с учетом образования и роста гидридной фазы в её объеме.

3) Метод водородопроницаемости позволяет в одном эксперименте определить сразу два важных параметра взаимодействия водорода с циркониевым сплавом: константу Сивертса и предельную растворимость водорода.

4) Использование каталитических покрытий на поверхности циркониевого сплава позволяет проводить измерения при сравнительно низких температурах (до 400 °C), близких к температуре теплоносителя в легководяных реакторах.

5) Полученные значения C_{tss} и Γ находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными.

Благодарности

Авторы выражают благодарность МРЦ СПбГУ «Нанотехнологии» за подготовку экспериментальных образцов и нанесение покрытий.

Список литературы

1. Сборник докладов Восьмой Международной Школы молодых учёных и специалистов им. А. А. Курдюмова IHISM'12 JUNIOR «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», Саров, ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2013, Статья «Определение параметров взаимодействия водорода с циркониевым сплавом Э-110 методом водородопроницаемости», 62–71 с.

2. J. J. Kearns. Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, zircaloy-2 and zircaloy-4, JNM 43 (1972), 330–338 c. Journal of Nuclear Materials 43 (1972), 330–338 c.

3. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах, М: Металлургия, 1980, 712с.

4. Бекман И. Н., Габис И. Е., Компаниец Т. Н., Курдюмов А. А., Лясников В. Н. Исследование водородопроницаемости в технологии производства изделий электронной техники, Москва ЦНИИ «Электроника», 1985, 65с.

5. Jornal of nuclear materials 22 (1967), 292–303.

6. E. Zuzek, J. P. Abriata, A. San-Martin, and F. D. Manchester. The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) system // Bulletin of Alloy Phase Digrama. 1990. Vol. 11, № 4. P. 385–395.

ВОДОРОДГЕНЕРИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АММИНБОРАНА

О. В. Нецкина, О. В. Комова, Н. Л. Кайль, Г. В. Одегова, А. М. Озерова, В. И. Симагина

> Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск netskina@catalysis.ru

Проведено сопоставительное исследование процессов дегидрирования (термолиза), гидролиза и гидротермолиза амминборана (NH₃BH₃). Показано, что гидротермолиз является наиболее эффективным процессом генерации водорода, поскольку позволяет при температуре внешнего нагрева 90 °C и атмосферном давлении выделить 7,7 мас. % водорода. Установлено, что причиной высокого выхода водорода является не только разогрев реакционной смеси, возникающий при протекании экзотермического процесса гидролиза, но и инициирующее действие продуктов гидролиза амминборана. С другой стороны, модифицирование NH₃BH₃ борной кислотой позволило при 90 °C получить систему генерации водорода с гравиметрической плотностью 8,4 мас.%.

Введение

В настоящее время идет интенсивный поиск новых способов получения и хранения водорода. Гидриды, как компактные формы хранения водорода, занимают особое место. Среди них выделяется амминборан (NH₃BH₃, AБ). Амминборан – это твердое стабильное на воздухе кристаллическое вещество с содержанием водорода 19,6 мас.%. Это состояние достигается благодаря межмолекулярным диводородным связям [1]. В последние 10 лет наблюдается широкомасштабное изучение водородгенерирующих систем на основе АБ, в основном, для «бортового» хранения водорода [2]. Для успешного применения АБ как системы хранения водорода, по мнению специалистов в области «водородной» энергетики, требуется продолжать развивать исследования по следующим направлениям: создание основ безопасности работы с амминбораном, разработка систем хранения на его основе с высокой плотностью по водороду (5,5 мас.% к 2015 г. – это требование Министерства энергетики США), увеличение скорости генерации водорода при температурах ниже 100 °С, обеспечение высокой чистоты выделяющегося водорода, поиск экономически обоснованных схем регенерации продуктов разложения АБ.

Водород из амминборана можно получать различными способами. Интенсивно изучается каталитический гидролиз АБ [3, 4]. Данный процесс является экзотермичным ($\Delta H^0 = -155$ кДж/моль), что достаточно типично для гидролиза различных гидридов. Однако важным отличием АБ является то, что в отсутствии катализатора он достаточно медленно реагирует с водой даже в условиях нагрева [5]. Использование катализаторов на основе переходных и благородных металлов позволяет проводить эту реакцию при температурах окружающей среды. Сравнительно недавно было установлено, что кроме водорода продуктами этого процесса в избытке воды являются борная кислота и аммиак [6]:

$$NH_3BH_3 + 3H_2O \rightarrow NH_{3(aq)} + H_3BO_{3(aq)} + 3H_2.$$
(1)

Заметим, что выделение аммиака в газовую фазу всегда сопровождает процесс каталитического гидролиза АБ, причем зарегистрированы достаточно высокие величины его содержания в выделяющемся водороде (2,7 мол.%) [7]. Очевидно, что содержание аммиака будет зависеть от температуры процесса. Другим недостатком данной системы генерации водорода является ее низкая гравиметрическая емкость по водороду. Расчет показывает, что использование высококонцентрированного раствора АБ (с учетом растворимости продукта - борной кислоты) не позволяет достичь величины гравиметрической плотности системы по водороду выше 1 мас.%. Реализация взаимодействия АБ со стехиометрическим количеством воды в присутствии катализатора является трудной и малоизученной задачей. Так, в работе [8] авторы достигли значения гравиметрической емкости системы по водороду 5,3 мас. % при использовании Co²⁺/IR-120 катализатора.

Другим изучаемым процессом получения водорода из АБ является его дегидрирование (термолиз). Процесс дегидрирования АБ сопровождается индукционным периодом, который связан с процессами плавления гидрида, разрушения межмолекулярных диводородных связей и изомеризации АБ в фазу диаммиаката диборана (ДАДБ) [9]:

$$2NH_3BH_3 \longrightarrow [BH_2(NH_3)_2]BH_4.$$
(2)

Благодаря ионной структуре, ДАДБ, взаимодействуя с молекулой АБ, инициирует процесс зародышеобразования, ведущий к образованию полиаминоборана (ПАБ) с выделением первого эквивалента водорода:

$$[BH_{2}(NH_{3})_{2}]BH_{4}+NH_{3}BH_{3} \longrightarrow [NH_{3}-BH_{2}-NH_{2}-BH_{2}-NH_{3}]BH_{4}+H_{2}.$$
(3)
$$[NH_{3}-BH_{2}-NH_{2}-BH_{2}-NH_{3}]BH_{4}+NH_{3}BH_{3} \longrightarrow [NH_{3}-BH_{2}-NH_{2}-BH_{2}-NH_{3}]BH_{4}+H_{2}.$$
(4) и т. д.

Так, выделение двух молекул водорода происходит ступенчато с образованием полимерных продуктов: $(NH_2BH_2)_x$ в районе 100°С, $(NHBH)_x - ~150$ °С. Дегидрирование $(NHBH)_x$, сопровождающееся выходом третьей молекулы водорода и образованием BN – это более высокотемпературный процесс (>500 °С) [10].

Для практического применения процесса дегидрирования АБ необходимо решить ряд проблем. Требуется снизить температуру дегидрирования АБ (<100 °C) и увеличить скорость генерации водорода при небольшом внешнем нагреве системы. Опыт по снижению температуры процесса показывает, что при этом наблюдается уменьшение содержания примесей побочных газообразных продуктов (боразин, диборан и др.) в водороде. Отметим, что в литературе обсуждаются различные способы дегидрирования АБ: из растворов и из твердофазных композиций [11], а также из суспензий [12]. При этом изучается действие различных модифицирующих агентов, каталитических и инициирующих добавок.

Другое важное исследовательское направление связано с поиском оптимальных способов регенерации продуктов термолиза, конечной целью которых является разработка эффективного обратимого процесса гидрированиядегидрирования АБ. При этом актуальным является изучение новых химических маршрутов превращения АБ и модифицирование его свойств, позволяющих изменять энергетику процесса разложения гидрида. Многие годы исследователи работали над разработкой одностадийного процесса регенерации продуктов термолиза в АБ через гидрирование водородом. Однако на сегодняшний день этого сделать не удалось. Полагают, что данный процесс трудноосуществим, поскольку дегидрирование АБ является слабоэкзотермичным процессом ($\Delta H^0 = -21,7$ кДж/моль при выделении 1 эквивалента H₂ [13]). Только совсем недавно был предложен принципиально новый одностадийный способ регенерации продуктов частичного дегидрирования амминборана в АБ, в котором в качестве восстанавливающего агента используется гидразин [14]:

$$(\text{NHBH})_{x} + xN_{2}H_{4} \longrightarrow xNH_{3}BH_{3} + xN_{2}.$$
(5)

Данный процесс проводят при 40 °С в жидком аммиаке в течение суток при давлении 16 атм. Это единственный пример одностадийной регенерации продуктов термолиза. Остальные опубликованные способы регенерации продуктов разложения АБ многостадийны и отличаются большим разнообразием [11]. С другой стороны, несмотря на то, что процесс регенерации связи В–Н из В–О более энергозатратен, тем не менее, в литературе широко обсуждаются различные схемы регенерации продуктов гидролиза АБ [15, 16, 17].

Сочетание процесса гидролиза с процессом термолиза АБ реализовано в гидротермолизе АБ. Впервые использование тепла процесса гидролиза АБ для инициации дегидрирования АБ был предложено в Университете Пердью (США). В [18] описан процесс получения водорода из суспензии АБ в воде при температуре внешнего нагрева 85 °С с образованием конечной смеси, состоящей из продуктов гидролиза АБ и полимерных продуктов его неполного дегидрирования. Показано, наиболее высокий выход что водорода (13,5 мас.%) достигается при давлении 13,6 атм, используемом для удержания воды в реакционной зоне. При этом содержание аммиака в выделяющемся водороде составило 1 мол.%, что ниже, чем в случае каталитического гидролиза АБ. В нашей предыдущей работе было показано, что процесс гидротермолиза АБ наблюдается также при нагреве композиции АБ с TiO₂, поверхность которого насыщена адсорбированной водой [19].

В этой работе продолжено сопоставительное исследование процессов дегидрирования (термолиза), гидролиза и гидротермолиза АБ. На данный момент в литературе отсутствуют такие данные, полученные в одинаковых условиях. Анализ опубликованных результатов о некаталитических процессах получения водорода из АБ показывает, что их эффективность определяется не только условиями проводимых химических процессов, но и конструкциями реакторов. Особое внимание будет уделено влиянию продуктов гидролиза АБ на скорость и выход H_2 в процессе дегидрирования АБ. Это направление является достаточно важным, поскольку, кроме тепла, выделяющегося на стадии взаимодействия АБ с водой, продукты гидролиза также могут выступать как инициаторы реакций последующего превращения амминборана.

Методика испытаний

В работе использовали АБ с чистотой 98,2 % производства ОАО «Авиабор» (г. Дзержинск, Нижегородская область). Композиции АБ с H_3BO_3 (ч), NH₄Cl (чда) и NH₄B₅O₈·4H₂O готовили методом смешения в ступке до однородного состояния. Все операции, связанные с приготовлением и подготовкой образцов к исследованиям, проводили на воздухе в течение короткого стандартизированного временного интервала перед проводимыми экспериментами.

 $NH_4B_5O_8·4H_2O$ синтезировали из раствора, полученного в ходе гидролиза АБ в присутствии аморфного кобальт-боридного катализатора, формирующегося непосредственно в реакционной среде из CoCl₂. Для этого смесь, состоящую из 0,035 г АБ и 0,0117 г CoCl₂·6H₂O в 5 мл H₂O, нагревали при 60 °C. После прекращения выделения водорода катализатор отфильтровали, и образующийся раствор сушили в вакуумном шкафу при 50 °C в тонком слое на чашке Петри. Полученный сухой остаток был охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии. Наблюдали следующие характерные полосы поглощения: 692, 780, 923, 1022, 1092, 1241, 1350, 1431 см⁻¹, что полностью соответствует спектру NH₄B₅O₈·4H₂O [20].

Кинетика выделения H_2 была исследована волюметрическим методом при внешнем нагреве при температурах 80 и 90 °С. Установка включала масляную баню с перемешиванием на основе магнитной мешалки с внутренним датчиком температур RCT IKATRON ETS-D4 Fuzzy; стеклянный реактор (V ~ 32 мл), снабженный холодильником и термопарой в кварцевой рубашке для измерения температуры внутри реакционного слоя; систему газоотвода, включающую ловушку с 5 % раствором CuSO₄; газовую бюретку объемом 100 мл с ценой деления 0,2 мл. Ловушка с водным раствором CuSO₄ была необходима для очистки водорода от возможных газообразных примесей (B₃N₃H₆, B₂H₆, NH₃). Данная установка использовалась для проведения гидролиза, термолиза и гидротермолиза АБ.

При термолизе АБ его навеску (0,035 г) помещали в реактор. После герметизации, реактор с загруженным образцом опускали в разогретую до необходимой температуры масляную баню и фиксировали показания внутренней термопары, а также количество выделяющегося водорода от времени эксперимента. При осуществлении процесса гидротермолиза 0,046 г АБ помещали в реактор, далее добавляли микробюреткой 33,86 мкл воды, реактор герметизировали и осуществляли измерения, как указано выше. При гидролизе АБ в реактор заливали свежеприготовленный раствор, содержащий 0,035 г АБ и 5 мл H₂O, и проводили процесс. Объем выделившегося водорода был пересчитан с учетом термического расширения в системе и давления насыщенных паров воды (если это было необходимо), приведен к нормальным условиям и пересчитан в эквиваленты (количество молей H₂, выделяющихся из одного моля NH₃BH₃).

Инфракрасные спектры образцов снимали на приборе Agilent Cary серии 600 (Agilent Technologies, USA) с ATR-модулем (GladiATR, PIKE Technologies) без специальной подготовки.

Результаты и их обсуждение

Было показано, что внешний нагрев реакционной смеси в реакторе при 80 °С недостаточен для осуществления процессов термолиза, гидролиза и гидротермолиза АБ с приемлемой скоростью. Так, выделение водорода из исходного (твердого) АБ не началось после 4 часов нагревания, что свидетельствует об очень низкой скорости изомеризация АБ в ДАДВ [23] в этих условиях. Неэффективно выделение водорода и при гидролизе растворенного АБ, за 4 часа оно составило всего 0,5 эквивалента. Выход водорода при гидротермолизе суспензии АБ при 80 °С не превысил величину 0,6 эквивалента. Сравнивая эти результаты с данными, полученными нами ранее [19], можно предположить, что скорость процесса гидротермолиза АБ при таком внешнем нагреве зависит от состояния воды, а также от эффективности передачи тепла в системе генерации водорода. Так, адсорбированная на поверхности TiO₂ вода, более активна в гидротермолизе АБ.

При увеличении температуры внешнего нагрева до 90 °С длительность индукционного периода дегидрирования составила около 60 мин, после чего наблюдалось выделение 0,8 эквивалентов водорода в течение 2 часов реакции (рис. 1,а). При гидролизе растворенного АБ также выделилось 0,8 эквивалентов, но за большее время реакции – 4 часа (рис. 1,а). На рис. 1,6 показаны профили температуры, измеренной внутри реакционного слоя в ходе этих процессов. Видно, что начавшееся дегидрирование АБ (после 60 мин.) сопровождается разогревом реакционной смеси на ~3 °С, что подтверждает слабоэкзотермиченый характер этого процесса [13]. Отсутствие разогрева на температурной кривой процесса гидролиза АБ, по-видимому, можно связать с низкой скоростью процесса и более высокой удельной теплоемкостью воды (4,18 Дж/см³·К).

С другой стороны, гидротермолиз суспензии АБ и H_2O с мольным отношением 1:1,26 соответственно при температуре 90 °С позволил за достаточно короткое время реакции (20 мин.) выделить 2 эквивалента водорода (рис. 2, кривая 1). Общая гравиметрическая емкость такой системы по водороду составила 7,7 мас.%. Установлено, что максимальная скорость выделения водорода сопровождается разогревом реакционной смеси более чем на 10 °С (рис. 2, кривая 2). Низкое содержание воды в системе генерации водорода позволило реализовать более эффективное использование тепла процесса гидролиза АБ для преодоления активационного барьера процесса дегидрирования АБ ($E_a = 184$ кДж/моль [21]).



Рис.1. Выход водорода (а) и температура в реакционном слое (б) при гидролизе и термолизе амминборана. Температура внешнего нагрева – 90 °С



Рис. 2. Выход водорода (1) и температура в реакционном слое (2) при гидротермолизе композиции АБ и H₂O с мольным отношением 1:1.26 соответственно. Температура внешнего нагрева – 90 °C

На рис.3 представлены ИК-спектры исходного АБ и продукта его гидротермолиза после 15 мин реакции – сразу после появления экзо-эффекта на температурной кривой этого процесса (рис. 2). Зарегистрировано существенное изменение спектра АБ [22], свидетельствующее об осуществлении процесса дегидрирования АБ с образованием полиаминоборана (ПАБ, (NH₂BH₂)_x). Известно, что при дегидрировании и выделении водорода из NH₃BH₃ происходит смещение полосы поглощения (п.п.) при 1600 см⁻¹ в области деформационных колебаний N–H в низкочастотную область [23]. Из данных рис. З видно, что область деформационных колебаний связи N–H продукта гидротермолиза является суперпозицией двух пиков при 1598 и 1566 см⁻¹, что свидетельствует о присутствии в продукте гидротермолиза АБ остатков исходного АБ и продукта его дегидрирования – ПАБ. Наличие в спектре продукта гидротермолиза АБ дополнительного поглощения (рис. 3, полосы отмечены*), можно связать с колебаниями борат-анионов, имеющих поглощение в этой спектральной области [24].



Рис. 3. ИК-спектры исходного АБ, продукта его гидротермолиза после 15 мин. реакции при 90 °С и полиаминаборана (ПАБ), полученного после выделения 1 эквивалента водорода в ходе термолиза АБ при 100 °С в течение 40 мин.

Учитывая наблюдаемый высокий выход Н2 в ходе гидротермолиза АБ, а также, принимая во внимание данные ИК-спектроскопии о продуктах этого процесса, можно утверждать, что водород выделяется как при гидролизе, так и при термолизе АБ. Поэтому, следующий цикл экспериментов был связан с изучением влияния продуктов гидролиза АБ на его реакционную способность. Это направление является достаточно важным, поскольку, кроме тепла, выделяющегося на стадии взаимодействия АБ с водой, продукты гидролиза также могут выступать как инициаторы последующего превращения амминборана. Опубликованные на данный момент результаты подтверждают необходимость проведения этого исследования. Так, известно, что NH₄Cl [25] и газообразный аммиак [26] оказывают значительное ускоряющее действие на процесс термического разложения АБ. Кроме того, в работе [27] было показано, что модифицирование структуры углеродного криогеля оксидом бора приводит к увеличению скорости процесса дегидрирования АБ. Совсем недавно (в 2013 г.) появилась первая публикация о влиянии H₃BO₃ на термолиз АБ [28], но данные о влиянии боратов в литературе пока отсутствуют.

В нашей работе с использованием процесса каталитического гидролиза АБ в присутствии кобальт-боридного катализатора был получен раствор продукта гидролиза АБ, который впоследствии был высушен при 60 °С в вакууме. Исследование сухого остатка методом ИК-спектроскопии позволило с высокой степенью достоверности отнести его к тетрагидрату пентабората аммония – $NH_4B_5O_8 \times 4H_2O$ [20]. Известно, что другим продуктом гидролиза АБ является борная кислота. Соотношение между боратами аммония и борной кислотой в высушенных продуктах гидролиза определяется степенью удаления аммиака из раствора перед проведением стадии кристаллизации. Так, например, в работе [6] показано, что аммиак может быть удален из водного раствора продуктов полностью при 80 °C в течение 48 часов.



Рис. 4. Выделение H₂ из АБ при введении в него в качестве модификаторов различных соединений посредством механического смешения. Температура нагрева – 90 °C. Указано количество модификатора в мас.%.

На рис. 4 представлены данные о влиянии различных модифицирующих добавок на термолиз АБ. Как отмечено в работе [29], введение NH₄Cl позволяет существенно сократить индукционный период. В нашем случае он уменьшился с 75 до 5 минут, и при 90 °C наблюдалось выделение 0,7 эквивалентов водорода в течение ~1 часа реакции. При термолизе исходного немодифицированного АБ выделение 0,87 эквивалентов водорода достигается только через 3 часа. Авторы работы [19] предположили, что при термолизе АБ с добавлением NH₄Cl происходит образование промежуточного неустойчивого соединения [(NH₃)₂BH₂]⁺Cl⁻ с ионной структурой, аналогичной структуре ДАДБ. Это соединение выступает как инициирующий центр дегидрирования АБ (3,4). Действие пентабората аммония становится заметным только при достаточно высоком его содержании в композиции (25 мас.%), когда содержание NH₄⁺ и кристаллизационной воды увеличивается (рис. 4). Кроме того, в отличие от NH₄Cl введение NH₄B₅O₈×4H₂O способствует не сокращению индукци-

Из данных рис. 4 следует, что из тестируемых соединениймодификаторов, борная кислота является наиболее активным модификатором термолиза АБ. Ее введение в небольшом количестве (5 мас.%) в композицию позволило не только сократить индукционный период, но и значительное увеличить выход водорода при 90 °С – до 1,37 эквивалента. Это соответствует достаточно высокому показателю гравиметрической емкости системы по водороду – 8,4 мас.%. Исследование продуктов термолиза композиции АБ с H_3BO_3 методом ИК-спектроскопии (рис. 5) свидетельствует о достаточно полном дегидрировании АБ. В спектрах наблюдается уже описанный выше сдвиг полосы поглощения деформационных колебаний связей N–H в низкочастотную область. При этом спектр полученного продукта практически идентичен со спектром ПАБ [22], который был получен в ходе термолиза АБ при более высокой температуре – 100 °С. Было отмечено, что интенсивность полос поглощения борной кислоты в продукте термолиза композиции снижается по сравнению с ее интенсивностью в спектре исходной композиции. Это указывает на то, что либо состояние борной кислоты меняется (например, при дегидратации), либо она расходуется по мере протекания реакции.



Рис. 5. ИК-спектры исходных АБ, H_3BO_3 (БК), композиции {АБ-5 % БК}, а также продуктов термолиза композиции {АБ-5 % БК} при 90 °С и [NH₂BH₂]_x, полученного термолизом АБ при 100 °С

Увеличение выхода водорода при термолизе композиции АБ с H_3BO_3 в наших экспериментах не сопровождалось разогревом реакционной среды, как это наблюдалось при гидротермолизе АБ (рис. 2). Это не подтверждает участие воды, образование которой возможно при частичной дегидратации борной кислоты, в инициации термолиза АБ. Авторы работы [28] при исследовании аналогичной системы (минимальное содержание H_3BO_3 составило 20 мас.%) методами термического анализа и ЯМР ^{11,10}В в том числе с использованием D_3BO_3 и $H_3|^{10}B|O_3$, показали, что продуктами превращения АБ являются полимерные продукты его дегидрирования. Было высказано предположение, что в условиях частичной дегидратации борной кислоты идет образование аниона $B(OH)_4^-$, который выступает в качестве льюисовского центра и катализирует процесс дегидрирования АБ.

Мы полагаем, что возможна и другая причина высокой реакционной способности АБ в композиции с H₃BO₃. Известно, что стадия дегидрирования АБ сопровождается присутствием индукционного периода, в результате которого АБ с ковалентными связями переходит в ионное соединение ДАДБ (2),

который инициирует процесс образования ПАБ с выделением водорода [9]. Этому процессу предшествует стадия разрушения диводородных связей в кристаллической решетке АБ. Из литературы известно, что данный процесс происходит как при плавлении гидрида [9], так и при воздействии различных модифицирующих агентов, в т. ч. кислородсодержащих [30,31]. Вероятно, что борная кислота также может дестабилизировать диводородные связи АБ, облегчая его изомеризацию в ДАДБ. Об этом свидетельствуют полученные данные о сокращении индукционного периода разложения АБ при его модифицировании борной кислотой (рис. 4). Безусловно, это предположение требует дальнейших исследований, но из литературы известно, что борная кислота образует водородносвязанные аддукты с вовлечением амминных групп соединений [32].

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о перспективности исследований амминборана как источника водорода, поскольку гидротермолиз и термолиз водородгенерирующих систем на его основе позволяет достигать достаточно высокие показатели гравиметрической емкости системы по водороду при температуре внешнего нагрева ниже 100 °C. Исследования показывают, что наблюдаемые величины скорости и степени выхода водорода, прежде всего, зависят от условий проведения процесса и способов дестабилизации структуры амминборана. Перспективность данного направления исследования подтверждает и из года в год растущее количество публикаций, посвященных этой теме. Идет также поиск новых, экономически выгодных способов синтеза амминборана и регенерации продуктов его превращения, предлагаются различные адсорбционные и абсорбционные технологии очистки выделяющегося из АБ водорода. Полагаем, что полученный на данный момент массив фундаментальных исследований реакционных свойств этого гидрида в будущем позволит найти новые, еще более эффективные способы получения водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-08-04257).

Список литературы

1. Chen X., Zhao J., Shore S. G. The Roles of Dihydrogen Bonds in Amine Borane Chemistry // Accounts of Chemical Research, Vol. 46, N 11, p. 2666 (2013).

2. Moussa G., Moury R., Demirci U. B., Sener T., Miele P. Boron-based hydrides for chemical hydrogen storage // International Journal of Energy Research, Vol. 37, I. 8, p. 825 (2013).

3. Xu Q., Chandra M. A portable hydrogen generation system: Catalytic hydrolysis of ammonia-borane // Journal of Alloys and Compounds, Vol. 446, p. 729 (2007).

4. Ramachandran P. V., Gagare P. D. Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis, and regeneration // Inorganic Chemistry, Vol. 46, p. 7810 (2007).

5. Weng B., Wu Z., Li Z., Yang H., Leng H., Hydrogen generation from noncatalytic hydrolysis of $LiBH_4/NH_3BH_3$ mixture for fuel cell applications // International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, p. 10870 (2011).

6. Moussa G., Moury R., Demirci U. B., Miele P. Borates in hydrolysis of ammonia borane // International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, p. 7888 (2013).

7. Brockman A., Zheng Y. Gore J. A study of catalytic hydrolysis of concentrated ammonia borane solutions // International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 25, p.7350 (2010).

8. Chou C., Lee D., Chen B. Hydrogen production from hydrolysis of ammonia borane with limited water supply // International Journal of Energy Research, Vol. 37, I. 20, p.15681 (2012).

9. Wang P., Kang X. Hydrogen-rich boron-containing materials for hydrogen storage // Dalton Transactions, N. 40, p. 5400 (2008).

10. Frueh S., Kellet R., Mallery C., Molter T., Willis W. S., King'ondu C., Suib. S. L. Pyrolitic decomposition of ammonia borane to boron nitride // Inorganic Chemistry, Vol. 50, p. 783 (2011).

11. Zhang J., Lee J. W. Progress and prospects in thermolytic dehydrogenation of ammonia borane for mobile applications // Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 29, p. 421 (2012).

12. Kostka J. F., Schllenberg R., Baitalow F., Smolinka T., Mertens F. Concentration-Dependent Dehydrogenation of Ammonia-Borane/Triglyme mixtures // European Journal of Inorganic Chemistry, V. 2012, I 1, p. 49 (2012).

13. Wolf G., Baumann J., Baitalow F., Hoffmann F. P. Calorimetric process monitoring of thermal decomposition of B-N-H compounds // Thermochimica Acta, Vol. 343, p. 19 (2000).

14. Sutton A. D., Burrell A. K., Dixon D. A. Regeneration of ammonia borane spent fuel by direct reaction with hydrazine and liquid ammonia // Science, Vol. 331, N 6023, p. 1426 (2011).

15. Klein R., Bliss A., Schoen L.J., Nadeau H.G. Synthesis of diborane by the hydrolysis of trialkylborons // Journal of the American Chemical Society, Vol. 83, N 20, p. 4131 (1961).

16. Fedor W. S., Banus M. D., Ingalls D. P. Potassium borohydride manufacture // Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 49, N 10, p. 1664 (1957).

17. Ford T. A., Kalb G. H, McClelland A. L., Muettertis E. L. Chemistry of boranes. XV. Synthesis of diborane from boric oxide // Inorganic Chemistry, Vol. 3, N 7, p. 1032 (1964).

18. Hwang H. T., Al-Kukhun A., Varma A. Hydrogen for vehicle applications from hydrothermolysis of ammonia borane: hydrogen yield, thermal characteristics, and ammonia formation // Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 49, p.10994 (2010).

19. Komova O. V., Simagina V. I., Kayl N. L., Odegova G. V., Netskina O. V., Chesalov Y. A., Ozerova A. M. Improved low-temperature hydrogen generation from NH₃BH₃ and TiO₂ composites pretreated with water // International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, p. 6442 (2013).

20. Balakrishnan T., Bhagavannarayana G., Ramamurthi K. Growth, structural, optical, thermal and mechanical properties of ammonium pentaborate single crystal // Spectrochimica Acta, Part A, V. 71, p. 578 (2008).

21. Gutowska A., Li L., Shin Y., Wang C. M., Li X. S., Linehan J. C., Smith R. S., Kay B. D., Schmid B., Shaw W., Gutowska M., Autrey, T. Nanoscaffold mediates hydrogen release and the reactivity of ammonia borane // Angewandte Chemie International Edition, Vol. 44, N 23, p. 3578 (2005).

22. Baumann J., Baitalow F., Wolf G. Thermal decomposition of polymeric aminoborane $(H_2BNH_2)_x$ under hydrogen release // Thermochimica Acta, Vol. 430, N 1, p. 9 (2005).

23. Zhang J., Yu Z., Akins D. L., Lee J. W. Thermal decomposition and spectroscopic studies of preheated ammonia borane // The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 114, p. 19529 (2010).

24. Ross S. D. Borates. The infrared spectra of minerals (ed. Farmer V. C.). Mineralogical Society. London, p. 205 (1974).

25. Heldebrant D. J., Karkamkar A., Hess N. J., Bowden M., Rassat S., Zheng F., Rappe K., Autrey T. The effect of chemical additives on the induction phase in solid-state thermal decomposition of ammonia borane // Chemistry of Materials, Vol. 20, p. 5332 (2008).

26. Tan Y., Guo Y., Li S., Sun W., Zhu Y., Li Q., Yu H. A liquid-based eutectic system: $LiBH_4 \cdot NH_3 - nNH_3BH_3$ with high dehydrogenation capacity at moderate temperature // Journal of Materials Chemistry, Vol. 21, p. 14509 (2011).

27. Serehri S., Garcia B. B., Zhang Q., Cao G. Enhanced electrochemical and structural properties of carbon cryogels by surface chemistry alteration with boron and nitrogen. Carbon, Vol. 47, p. 1436 (2009).

28. Hwang H. T., Varma A. Effect of boric acid on thermal dehydrogenation of ammonia borane: Mechanistic studies // International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, p. 1925 (2013).

29. Heldebrant D. J., Karkamkar A., Hess N. J., Bowden M., Rassat S., Zheng F., Rappe K., Autrey T. The effect of chemical additives on the induction phase in solid-state thermal decomposition of ammonia borane // Chemistry of Materials, Vol. 20, p. 5332 (2008).

30. Zhao B. J., Shi J., Zhang X., Cheng F. J., Liang F., Tao Z., Chen J. A soft hydrogen storage material: poly(methylacrylate)–confined ammonia borane with controllable dehydrogenation // Advanced Materials, Vol. 22, p. 394 (2010).

31. Yeo S., Kim Y., Lee J. H., Kim K., Jong J. H., Hong S., Nam S., Yoon C. W. Promotional effects of oxygen-containing additives on ammonia borane dehydrogenation for polymer electrolyte membrane fuel cell applications // International Journal of Hydrogen Energy, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.146 (in press).

32. Roy A., Choudhury A., Rao C. N. R. Supramolecular hydrogen-bonded structure of a 1:2 adduct of melamine with boric acid // Journal of Molecular Structure, Vol. 613, p.61 (2002).

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕН

Н. В. Анфилов, А. А. Кузнецов, П. Г. Бережко, А. И. Тарасова, И. А. Царева, В. В. Мокрушин, М. В. Царев, И. Л. Малков

> РФЯЦ – Всероссийский НИИ Экспериментальной Физики, г. Саров, Нижегородская область, Россия tsarev@dep19.vniief.ru

Одними из наиболее перспективных конструкционных материалов, сферы применения и объемы промышленного производства которых постоянно расширяются, являются металлические пены (см., например, [1, 2]). Уникальное сочетанием свойств данных материалов: малая плотность, низкая теплопроводность, хорошее звукопоглощение при достаточной механической прочности обуславливает их широкое применение в автомобильной промышленности, строительстве, системах звукоизоляции, а также предопределяет использование в качестве электродов, фильтров, носителей для катализаторов и так далее [2]. В качестве примеров практического применения на рис. 1, 2 представлены образцы деталей, изготовленных из конструкционных материалов, полученных на основе металлических пен (рисунки заимствованы из работы [2]).



Рис. 1. Деталь, изготовленная из алюминиевой пены, и покрытая сверху компактным алюминием [2]. Нижняя часть: до покрытия, средняя часть: после напыления алюминия, верхняя часть: после чистовой обработки (источник: Fraunhofer – Institute и RWTH Aachen, Germany)



Рис. 2. Образцы деталей, изготовленных с использованием алюминиевых пен [2]. Компактные части деталей образуют композитную конструкцию, содержащую детали из пеноматериала. Высота самой длинной из представленных деталей ~130 мм (источник: Fraunhofer – Institute, Germany)

Различные методы получения металлических пен обычно классифицируют по состоянию металла, в котором происходит его обработка [2,3]. В этой связи выделяют четыре вида процессов, соответствующих одному из состояний обрабатываемого вещества (см. рис. 3) [2]. При этом, в зависимости от способа получения пены, можно получать материалы с различной структурой как открытых, так и закрытых пор, и, в зависимости от поставленной задачи, изменять пористость конечного продукта в широких диапазонах (от 0 до ~99 % и даже более) [2, 3]. Примеры структуры металлических пен, полученных различными методами, представлены на рис. 4 [3].



Рис. 3. Классификация различных методов получения металлических пен по состоянию металла, в котором происходит его обработка (схема заимствована из [2])



d) Заливка расплава в матрицу из пены (Duocel®, ERG inc.)



b) Расплав / вспенивание газовыделяющими частицами (<u>Alporas®</u>, Shinko Wire Co.)



 Паровое осаждение на матрицу из пены (Incofoam®, Inco Ltd.)



с) Вспенивание расплава газовыделяющими частицами (Alulight®, Alulight Int.)



 f) Полые сферы, раздробленные газом (University of Virginia)



Рис. 4. Примеры структуры стохастических металлических пен, изготовленных различными методами (рисунок заимствован из [3])

Один из способов вспенивания металла (см. рис. 3) заключается в добавлении в его расплав порообразователей, активно разлагающихся при этой температуре с выделением газообразных продуктов распада, за счет которых достигается вспенивание расплавленной массы [1–3]. Последующее охлаждение расплава позволяет получать металлические пены, которые, в случае правильного выбора параметров проведения процесса, характеризуются относительно высокой однородностью пространственной структуры [2] (см. рис. 4,b, 4,с). Для успешной реализации данного метода необходимо скоординировать температуру плавления металла и температурный интервал выделения газа из пороообразователя [2, 4]. Если вспенивающий агент будет выделять газ при температуре, которая существенно ниже температуры плавления, то металл начнет расширяться еще в твердом состоянии, в результате чего будут образовываться трещинообразные поры и неравномерная пористая структура. Если же температура разложения вспенивателя будет существенно выше точки плавления, то плотность расплава будет слишком низкой, чтобы обеспечить образование стабильной пены [2, 4].

Наибольшую практическую значимость имеют алюминиевые пены, в первую очередь, благодаря сравнительно низкой температуре плавления данного металла и его доступности [2]. Кроме того, современные технологии получения изделий из алюминиевых пен исключают стадию механической обработки образцов, что значительно удешевляет стоимость конечного продукта. Это достигается тем, что в расплавленный алюминий (или сплав на его основе) каким-либо образом вводят порошок порообразователя, после чего перемешивают смесь, и далее быстро охлаждают, не допуская активного пенообразования. После этого необходимое количество полученного полуфабриката помещают в форму для изготовления требуемой детали, которую впоследствии нагревают, и, затем, охлаждают уже до получения готовой пены (см, например, [5]). Более легким способом введения порообразователя является его смешение с порошком алюминия [6, 7], однако, данный вариант исключает использование дешевого исходного сырья, что приводит к значительному удорожанию технологии производства пены.

Для расплава алюминия в качестве вспенивающего агента наиболее часто используется порошок гидрида титана как наиболее доступный и дешевый материал, имеющий также и наибольшее удельное содержание газа среди других возможных порообразователей (см., например, [2, 4]). При этом, однако, наиболее существенным недостатком данного материала является его склонность к быстрому разложению при нагреве, в то время как для однородного распределения вспенивателя в расплаве алюминия необходимо затратить некоторое время, в течение которого выделение водорода является нежелательным [4, 5]. Целью данной работы являлся поиск путей повышения термостойкости гидрида титана, а также способов его введения в расплав алюминия, позволяющих добиться получения образцов алюминиевых пен, обладающих достаточно однородной структурой пор.

В данной работе в качестве основного пути повышения термостойкости порошка гидрида титана рассматривалось создание на поверхности частиц экранирующего покрытия, которое бы препятствовало выделению водорода при нагреве, и, тем самым, способствовало бы повышению температуры начала его разложения. В качестве такого покрытия рассматривалось создание оксидных и оксогидридных слоев, образующихся на поверхности частиц гидрида при его предварительном окислении кислородом воздуха [4, 8–10]. Согласно данным термогравиметрического анализа [4, 8, 9], величины смещения температурных пиков максимальной скорости термического разложения предварительно окисленных воздухом в интервале 480-520 °C порошков гидрида титана, могут достигать ~50 градусов по сравнению с исходным порошком. При этом из литературы также известно, что термообработка может сопровождаться значительными потерями водорода из гидрида титана [4, 8, 9]. Поэтому в ходе работы предстояло установить оптимальные режимы проведения окисления гидрида, позволяющие увеличить термостойкость порошка с максимальным сохранением его газосодержания.

Объектом исследования являлся порошок гидрида титана марки «ГТ», изготовленный из титановой губки. Средний размер частиц порошка, определенный микроскопическим методом, составлял ~7 микрон. Термообработка гидрида титана заключалась в прогреве тонких слоев порошка в атмосфере воздуха. Температура окисления для разных партий порошка задавалась в интервале от 440 до 540 °C с шагом 20 градусов. Время выдержки порошка при заданной температуре, выбранное с учетом рекомендаций, данных в работе [8], составляло от одного до трех часов. Более подробно технологические аспекты проведения процесса окисления описаны в работах [11, 12].

Сравнение термостойкости порошков, прогретых на воздухе в различных температурных режимах, проводили волюмометрическим методом путем измерения скорости выделения водорода из навески порошка при заданной температуре разложения (700 °C). Полученные зависимости давления в системе от времени наблюдения представлены на рис. 5. Кроме того, проводилось определение удельного содержания водорода в исследуемых образцах порошка после их окисления, а также количественная оценка объемного содержания непроводящих фаз, находящихся на поверхности частиц гидрида титана, с использованием метода резистометрии. Эти результаты приведены на рис. 6.

Как видно из рис. 5, скорость выделения водорода из гидрида титана,

предварительно окисленного в любом из указанных выше температурных режимах, заметно снижается по сравнению с исходным порошком. При этом значительное увеличение содержания непроводящей фазы на поверхности частиц гидрида начинается при проведении процесса окисления при температуре ~520 °C и выше (см. рис. 6). Кроме того, согласно данным, приведенным на рис.6, увеличение температуры окисления выше ~500 °C приводит к заметному уменьшению удельного газосодержания гидрида после обработки за счет его термического разложения. Как показывают результаты проведенных экспериментов, потери водорода в процессе окисления также значительно возрастают и при увеличении времени прогрева порошка с одного до трех часов при одной и той же температуре, вследствие чего увеличение времени прогрева также является нежелательным. Дальнейшая отработка условий проведения процесса окисления порошка гидрида титана кислородом воздуха показала, что наилучшей воспроизводимости результатов удается достичь при окислении порошка при температуре ~440 °С в течение одного часа. Данный режим окисления, являющийся также наиболее экономичным из всех опробованных режимов, был выбран в качестве оптимального. Более подробный анализ полученных нами результатов исследования процесса окисления порошка гидрида титана кислородом воздуха сделан в работах [11–13].







Рис. 6. Зависимости объемного содержания непроводящих фаз (▲) и удельного содержания газа в окисленных образцах TiH₂ (□) от температуры их окисления

Следует упомянуть, что в качестве альтернативного пути повышению термостойкости порошка гидрида титана рассматривался также вариант использования в качестве потенциального порообразователя более термостойкого порошка гидрида циркония [4]. Однако, как показали проведенные эксперименты по получению алюминиевых пен с использованием данного порошка, такой путь не позволяет в полной мере добиться желаемого результата. Это обусловлено тем, что нагрев расплава алюминия до более высокой температуры, требуемой для достижения интенсивного разложения гидрида циркония, приводит к тому, что расплав становится слабовязким, вследствие чего выделяющийся водород свободно уходит из него в окружающую среду, не образуя требуемую пористую систему. Таким образом, наиболее оптимальным порообразователем для получения алюминиевых пен по результатам данной работы следует считать порошок гидрида титана, предварительно окисленный прогревом на воздухе в указанном выше режиме.

Дальнейшим этапом работы являлась экспериментальная проверка возможности замешивания предварительно окисленного порошка гидрида титана в жидкий алюминий с получением гомогенной системы. Проведенные на специально созданной установке опыты по засыпанию данного материала в жидкий алюминий в количестве ~1,0 % масс. показали, что выбранный порообразователь удается замешать в расплав с использованием механического перемешивания в течение 2-3 минут с сохранением достаточного количества неразложившегося гидрида, необходимого для дальнейшего вспенивания металла. Аналогичные опыты были проведены нами также и с замешиванием в расплав алюминия твердых тугоплавких частиц (оксидов, боридов и карбидов металлов), необходимых для формирования прочного каркаса ячеек пористой структуры пены [1, 2]. Полученные результаты подтвердили возможность получения достаточно однородного распределения данных материалов в объеме расплава за аналогичное время, вследствие чего был сделан вывод о том, что замешивание порообразователя и тугоплавкого армирующего компонента в расплав алюминия (или сплава на его основе) целесообразно проводить в одну стадию.

Следующей технологической операцией являлось получение гранул из расплава металла с замешанным в него порообразователем путем продавливания расплава под давлением через отверстия в специальном аппарате – грануляторе, с последующим охлаждением и кристаллизацией гранул в водяной ванне (см. рис. 7). Проведенное гранулирование расплава алюминия с замешанным в него предварительно окисленным гидридом титана в количестве ~1,0 % масс. позволило получить плотные металлические гранулы, содержащие ~0,34 % масс. гидрида титана (см. рис. 8, слева). Это свидетельствовало о том, что предварительная термообработка позволила сохранить от разложения и распределить в объеме металлического сплава примерно третью часть порообразователя от изначально введенного количества. Металлографические исследования срезов полученных гранул показали, что твердость включений в металлической матрице соответствовала твердости гидрида титана, который был достаточно равномерно распределен в объеме металла (см. рис. 9).



Рис. 7. Формирование капель расплава алюминия, содержащего порообразователь, на выходе из гранулятора (источник: ОАО «ВИЛС», Россия)



Рис. 8. Гранулы алюминия, содержащие порообразователь, после их охлаждения: слева – плотные, до вспенивания, справа – пористые, после вспенивания

Заключительной операцией получения образцов алюминиевой пены являлось расплавление полученных на предыдущей стадии гранул, вспенивающихся за счет разложения остатков содержащегося в них порообразователя [2, 5]. Вспенивание гранул, полученных в нашей работе, приводило к увеличению их объема в 2–4 раза, и получению образцов металлической пены с плотностью (0,7–1,4) г/см³ (см. рис. 8, справа).

В процессе выполнения работы были получены различные образцы пеноалюминия, некоторые из которых представлены на рис. 10. Проведенные эксперименты показали, что направленное изменение различных технологических факторов позволяет в широких пределах варьировать структуру, а также размеры и морфологию пор получающихся образцов (см. рис. 10–12).





Рис. 9. Микроструктура алюминиевых гранул, содержащих вкрапления окисленного гидрида титана, до их вспенивания (при различных степенях увеличения)



Рис. 10. Поперечные срезы образцов алюминиевых пен, полученных в данной работе, имеющих различную структуру и морфологию пор

Экспериментальная отработка также показала, что одним из наиболее важных факторов, влияющим на успешное прохождение всей технологической цепочки получения алюминиевой пены, является внешнее давление над расплавом, создаваемое водородом или инертным газом. Наряду с предварительным окислением гидрида, замешивание порообразователя в расплав алюминия при повышенном внешнем давлении также способствует дополнительному замедлению процесса разложения вспенивающего агента. Кроме того, дальнейшее гранулирование расплава при повышенном внешнем давлении позволяет зафиксировать частицы порообразователя в диспергируемых каплях, а проведение заключительной операции вспенивания образовавшихся гранул при повышенном давлении снижает вероятность коагуляции образующихся пор, и способствует получению наиболее однородной пористой структуры пеноалюминия.



Рис. 11. Распределение по размеру пор образца, изображенного на рис. 10,а



Рис. 12. Распределение по размеру пор образца, изображенного на рис. 10,г

Таким образом, в ходе работы показана возможность получения алюминиевых пен с различной структурой и морфологией перспективным способом. Данный способ включает в себя расплавление исходного металлического алюминия (или сплава на его основе), введение в него порошка предварительно модифицированного порообразователя и (при необходимости) тугоплавких армирующих компонентов, механическое перемешивание полученной системы, гранулирование частиц расплава с их последующим охлаждением и кристаллизацией в воде и завершающую стадию вспенивания полученных гранул, предварительно помещенных в форму заданной геометрии. При этом основное преимущество предлагаемого способа заключается в решении одной из наиболее значимых технологических проблем получения алюминиевых пен, связанных с преждевременной потерей газа порообразователем в процессе его введения в расплавленную металлическую матрицу. На способ получения полуфабриката для изготовления изделий из пенометаллов получен патент [14].

Представляемая работа получила Золотую медаль и диплом 37-го Международного салона изобретений, новых технологий и продукции «Женева-2009», Швейцария, 1–5 апреля 2009 года. Результаты данной работы могут быть использованы в будущем для оптимизации отдельных стадий промышленного производства алюминиевых пен. При этом целесообразным является продолжение исследований в данном направлении с целью установления четких взаимосвязей между отдельными технологическими факторами производственного процесса и структурой и эксплуатационными свойствами получаемых алюминиевых пен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что наиболее подходящим порошковым порообразователем для использования в процессах получения пен из алюминия или сплавов на его основе является порошок гидрида титана, предварительно окисленный кислородом воздуха в выбранных режимах с целью повышения его термической стабильности.

2. С использованием предварительно окисленного порошка гидрида титана предложен перспективный способ получения металлической пены из алюминия или сплавов на его основе, позволяющий равномерно распределить порообразователь в объеме металла и значительно уменьшить его преждевременное разложение, что благоприятно сказывается на качестве получающейся пены.

Авторы выражают благодарность сотрудникам РФЯЦ-ВНИИЭФ А. В. Стеньгачу, А. А. Шнягину, И. М. Мироновой, И. К. Кремзукову, Г. Ю. Семикову, К. В. Коршунову; сотрудникам Открытого Акционерного Общества – Всероссийского института легких сплавов (ОАО «ВИЛС», г. Москва, Россия) Е. И. Старовойтенко, Л. А. Арбузовой, В. И. Комову, а также коллабораторам работы David C. Dunand (Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University, Illinois, USA) и John Banhart (Hahn-Meitner-Institute, Berlin, Germany).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научнотехнического центра по проекту МНТЦ №2272.

Список литературы

1. Ashby M. F., Evans A. G., Fleck N. A. at al. Metal foams: a design guide. Boston: Butterworth-Heinemann, 2000.

2. Banhart J. Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams. Progress in Materials Science, N 46, 2001, p. 559–632.

 Wadley H. N. G. Cellular metals manufacturing. Advanced Engineering Materials. 2002. Vol. 4, № 10. P. 726–733.
 4. von Zeppelin F., Hirscher M., Stanzick H. Composites Science and

4. von Zeppelin F., Hirscher M., Stanzick H. Composites Science and Technology. 2003, № 63. P. 2293–2300.

5. Simancik F., Schorghuber F. Complex-Shaped Foamed Aluminium Parts as Permanent Cores in Aluminium Castings, in Porous and Cellular Materials for Structural Application. Vol. 521 (Eds. D. S. Schwartz, D. S. Shih, A. G. Evans, H. N. G. Wadley). MRS. San Francisco. CA. 1998, p. 151–157.

6. Baumgärther F., Duarte I. and Banhart J. Industrialization of Powder Compact Foaming Process. Advanced engineering materials. 2000. 2. N 4, p. 168–174.

7. Duarte I. and Banhart J. A study of aluminium foam formation-kinetics and microstructure. Acta Materialia. 2000. N 48, p. 2349–2362.

8. Matijasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S. at al. Modification of titanium hydride for improved aluminium foam manufacture. Acta Materialia. 2006. N 54, p. 1887–1900.

9. Kennedy A. R., Lopez V. H. Materials Science and Engineering A. 2003. Vol. 357, N 1–2, p. 258–263.

10. Gromov A. R., Kouznetsova N. N., Yudina S. L., Lunin V. V. The investigation of titanium hydride oxidation process. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 261, Issues 1–2. 1997. P. 269–274.

11. Mokrushin V. V., Tsarev M. V., Sten'gach A. V. at al. A study of the oxidation of titanium hydride powder by measurements of its electrical resistance. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2010. Vol. 84, N 4, p. 679–68.

12. Tsarev M. V., Mokrushin V. V., Sten'gach A. V. at al. Investigation of the oxidation process of titanium hydride powder by control of its electrical resistance. Proceeding of the Fourth International School for young scientists and specialists «Interaction of hydrogen isotopes with structural materials» (IHISM-08 Junior). Russia. Nizhniy Novgorod. July 04–08, 2008, p. 339–343.

13. Tsarev M. V., Korshunov K. V., Mokrushin V. V. at al. Working out of a method of powder materials' impedance spectroscopy with reference to metal hydrides studies. Book of abstracts of the Eight International School for young scientists and specialists «Interaction of hydrogen isotopes with structural materials» (IHISM-12 Junior). Russia. Nizhniy Novgorod. September 17–21, 2012, p. 122–123.

14. Бережко П. Г., Тарасова А. И., Кузнецов А. А., Анфилов Н. В. Способ получения полуфабриката для изготовления пенометалла. Патент РФ № 2312913, 2006; Бюллетень изобретений и товарных знаков, 2007, № 35.

СЕКЦИЯ 4

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ КАТОДА В УСЛОВИЯХ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

И.Б. Савватимова

ФГУП «НИИ НПО "ЛУЧ"» isavvatim@mail.ru

Представлен обзор основных результатов исследования изменения элементного и изотопного состава материалов катода, облучаемых ионами водорода и дейтерия в газовом разряде с энергиями до 1 кэВ. Основная часть результатов получена с использованием методов массспектрометрического анализа на палладии. Изменения изотопного и элементного состава зависели от типа ионов, параметров разряда и характера тока.

Особое внимание уделено изменению изотопного состава вольфрама, как перспективного материала для ИТЭР. Установлено образование элементов с массовыми номерами изотопов 169–180, более лёгких, чем известные изотопы вольфрама. Сопоставление данных термоионизационной масс-спектрометрии с результатами гамма-спектрометрии после эксперимента и выделение пиков с наибольшей интенсивностью импульсов позволяет сделать предположение о том, что эти пики принадлежат следующим изотопам элементов: 169Yb, 170Hf, 171mYb, 172Hf и 178Yb. Возрастание интенсивности этих пиков в масс-спектрах с течением времени (от двадцати часов до нескольких месяцев) после окончания экспериментов указывает на то, что облучение ионами дейтерия с энергией около 1 кэВ в газовом разряде, вероятно, интенсифицирует процессы распада вольфрама.

Введение

Исследования по изучению характера повреждения материалов катода под воздействием облучения их ионами водорода и гелия с низкой энергией (до 1 кэВ) в плазме тлеющего разряда были начаты в лаборатории А. А. Бабад-Захряпина НИИ НПО «ЛУЧ» в 70-х годах прошлого века [1–6]. В [1–6] показано, что происходит значительное увеличение (на 1–4 порядка) плотности дефектов дислокационного типа во всём объёме монокристаллов Мо и Мо-Nb толщиной до нескольких миллиметров, а при значительных энергиях разряда и длительности облучения образуются поры. В исследованиях повреждаемости материалов облучением ионами с низкой энергией в плазме тлеющего разряда применительно к ИТЭР с помощью автоионной микроскопии [7] были обнаружены все возможные дефекты, характерные для материалов, подвергавшихся облучению в реакторе и на ускорителе. Так температурные максимумы термодесорбции гелия из однотипных материалов появлялись при одинаковых температурах как после облучения ионами с низкой энергией, так и на ускорителе и в реакторных условиях. При этом интенсивность пиков термодесорбции коррелировала с температурой при всех условиях облучения [8], что свидетельствовало о том, что интенсивность термодесорбции определялась одинаковыми типами дефектов. Исследования физико-механических свойств материалов катода в процессе и после облучения ионами [9] показали, что значения скорости ползучести при температурах выше половины температуры плавления для монокристаллического Мо и Мо-Nb размещались на одних и тех же кривых с одинаковым углом наклона и в одном диапазоне температур. Это могло свидетельствовать о наличии в образцах одинаковых дефектов, влияющих на скорость ползучести.

Последующие исследования были направлены на изучение изменения элементного и изотопного состава материалов катода в плазме тлеющего разряда в водороде, дейтерии, аргоне и ксеноне. Образцы до и после облучения ионами исследовали различными методами масс-спектрометрии, такими как: вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), вторичной ионной массспектрометрии с дополнительной ионизацией нейтральных распылённых частиц (ВИНМС), искровой масс-спектрометрии (ИМС) и термоионизационной масс-спектрометрии (ТИМС), а также методами рентгеновского спектрального микроанализа (РСМА). Для радиоактивных урановых образцов регистрировали также альфа-, бета-, гамма-эмиссию и проводили гамма-спектрометрию до и после экспериментов по облучению в тлеющем разряде.

Анализ многочисленных экспериментальных результатов по облучению ионами [10–31] показал, что в облучённых материалах наблюдается появление элементов, не входящих в состав материалов катода и конструктивных элементов разрядной камеры. Изменения структуры, изотопного и элементного состава катодных образцов зависели от плотности потока ионов, интегрального потока ионов, типа облучающих ионов и ряда других условий эксперимента. Была сделана попытка качественно и количественно оценить влияние каждого из параметров на интенсивность наблюдаемых изменений состава катодов.

Показано, что максимальные изменения структуры, химического и изотопного состава происходят в «горячих точках», к которым могут быть отнесены, например, кратеры от микровзрывов, фазовые выделения в результате сегрегации, вспучивания (пузыри или блистеры) и другие новообразования. Различными методами анализа выявлено, что основными элементами, появляющимися в этих зонах в заметных количествах (до единиц процентов и более) являются Mg, O, Si, Al и Ca. Наибольшие изменения изотопных соотношений наблюдали для Fe, Ca, Si и Cr при экспериментах с импульсным током. Методом РЭДСА обнаружены новые элементы, отсутствовавшие, например, в Pd до экспериментов, такие как Cd, Sr, Sn. Методом ТИМС многократно отмечали появление моноизотопных элементов с массовыми числами 59 (Co 100 %), 55 (Mn 100 %), 45 (Sc 100%), которые также не были обнаружены в исходном Pd и фоновых измерениях. Содержание и количество новых элементов, обнаруженных методом PCMA, зависело от типа облучающих ионов, параметров разряда и примесного состава исходного материала. Изотопный анализ различными методами масс-спектрометрии выявил значительное изменение изотопного состава по сравнению с природным изотопным составом материалов. Изотопное соотношение для разных элементов и в зависимости от условий эксперимента могло изменяться от десятков процентов до нескольких порядков [10, 13, 14]. Большая часть результатов получена на палладии, частично на титане и серебре. Позднее комплекс исследований был проведён на вольфраме.

Основная часть «новых» элементов, обнаруживаемых после облучения, была распределена на границах зерен [10] и в некоторых локальных зонах образцов [12, 13, 15, 20] и их количество составляло величину от десятых долей до нескольких атомных процентов. При этом в исходных образцах содержание отдельных примесных элементов не превышало $\sim 10^{-3}-10^{-4}$ ат.% и методом РСМА не могло быть обнаружено. Такие элементы как Sc, Ti, V, Ag, Cd, In, P, Cl, Br, Ge, As, Kr, Sr, Y, Ru, Xe были обнаружены в Pd после облучения ионами всех типов (D, H, Ar, Ar+Xe), но в различных количествах [11]. Элементы с атомным номером Z = 26–31 (Fe, Cu, Zn, Ga) обнаруживались методом РСМА преимущественно после облучения ионами дейтерия.

По результатам РСМА и радиографического исследования было сделано предположение о том, что ядерные превращения происходят наиболее интенсивно только в локальных зонах [12, 15, 24]. О прохождении ядерных превращений в этих зонах свидетельствовали различия в спектрах характеристического рентгеновского излучения, указывающие на появление «новых» элементов в разных локальных зонах одних и тех же образцов [11, 24]. Примером изменения изотопных соотношений, наблюдаемых для ${}^{10}B/{}^{11}B$; ${}^{12}C/{}^{13}C$; ${}^{60}Ni/{}^{61}Ni/{}^{62}$; ${}^{40}Ca/{}^{44}Ca$ и ${}^{90}Zr/{}^{91}Zr$ [6] служат данные, приведенные в табл. 1.

Изменение изотопного соотношения в Ag 109/107 от 3/1 до 9/1 было обнаружено в разных сериях экспериментов [13]. Так значительное изменение изотопного соотношения масс 107 и 109 в палладии после облучения дейтронами представлено на рис. 1.

Если до облучения в палладии обнаруживали только изотопы палладия с массовыми числами 104, 105, 106, 108 и 110, а изотопы серебра с массовыми числами 107 и 109 отсутствовали, то после облучения соотношение масс изотопов 107 и 109 составляло 1:3 и 1:9. Природное соотношение изотопов 107 и 109 в серебре составляет ~1:1. Методом радиографии было показано, что изотоп с массой 109 может быть изотопом Pd с массой 109 [11].

Изменение изотопного состава палладия в зависимости от облучающих ионов представлено на рис. 2. Максимальное уменьшение изотопов 105 и 106 отмечается после облучения ионами водорода, что наблюдалось и другими авторами.

Увеличение количества серебра в облучаемом палладии в зависимости от плотности тока и типа бомбардирующих ионов отмечалось методом ИМС и составляло до 250 крат (см. табл. 2). Увеличение количества серебра наблюдалось и в следующем десяти микронном слое, а в некоторых условиях и в нижележащем не облучённом образце.

Таблица 1

Изменение изотопного соотношения для ряда элементов в материале палладиевого катода после экспериментов по облучению ионами в тлеющем разряде (данные ИМС) [6]*

Ho-	Среда	Сила	Зона	Элемент					
мер	газа	тока,	анали-	В	С	Ni	Ni	Ca	Zr
об-		мА	3a ^{**}	11/10***	13/12	61/60	62/60	44/40	90/91
разца									
1667	1667 H ₂	35	1		1,7			2,5	
			2		1,12			0,83	
			3		3,3			0,58	
1666 D ₂	D ₂	2 35	1		1	1,7	1,67	0,93	1,56
			2		1			1,93	1,7
			3		1			2,87	
1670	H ₂	25	1	1,27	1,12	1,34	1,71	1,36	
			2	1,8	1,25			1,59	
1668	1668 H ₂ +D ₂	2 25	1		3,35			2,23	
			2		1,6			1,1	
			3		0,69			1,1	
1671	D ₂	25	1		2,2	2,9	3,6	1,7	
			2		1,46			0,7	

Примечания к табл. 1.

*Отношение нормированных значений изотопов (приведенных к 100 % содержанию); **1, 2, 3 – анализируемые слои толщиной 10 мкм: 1 – слой, расположенный на глубине 0–10 мкм от облученной поверхности; 2 – слой – на глубине 10–20 мкм; 3 – слой – на глубине 0–10 мкм от поверхности нижнего (второго) образца, расположенного на расстоянии 100 мкм от облученной поверхности.



Рис. 1. Изотопный состав материала Pd-катода до и после облучения дейтронами [11]


Рис. 2. Изотопный состав материала Pd-катода до и после облучения протонами, дейтронами, ионами аргона и смесью ионов аргона и ксенона приблизительно в одинаковых условиях облучения [11]

Данные табл. 3 иллюстрируют изменение изотопных соотношений для Fe, Cr, Ti в разряде, индуцируемом выпрямленным током. Для изотопов железа 56/57 изотопное соотношение изменяется до 4 раз за счёт увеличения количества изотопа 57, а для хрома – 2,5–3,8 раз в результате увеличения количества изотопов 46 и 47. По данным [15] увеличение изотопного соотношения наблюдается и при применении импульсного тока.

Результаты исследований с использованием различных методик существенно (в десятки и сотни раз) превышают возможные ошибки измерений. Следовательно, явление низкоэнергетического превращения химических элементов подтверждается данными методами и его более детальное исследование весьма актуально.

При исследовании вольфрама, облучённого ионами дейтерия, было обращено особое внимание на появление более лёгких изотопов, чем изотопы вольфрама, не обнаруживаемых в контрольном образце и никогда ранее не выявляемых в экспериментах с более лёгкими металлами, что подтверждает отсутствие аппаратной ошибки при анализах. Выявлено образование изотопов с массовыми номерами 169–181, более лёгких, чем изотопы вольфрама. При проведении серии последовательных анализов на одних и тех же образцах из фольги вольфрама после прекращения их облучения было обращено внимание на изменение во времени интенсивности образующихся лёгких изотопов. Этим фактам уделяется большее внимание в этой работе.

Таблица 2

		1 1	, ,		, 1 1 , ,	
Номер Сила		Среда	Место	Ag^{+2} (ppm)	Увеличе-
06033113	тока,	L333	анапиза*	Масса и	13010118	нис,
ооризци	мА	Tusu	unumpu	107	109	раз
Исходный	-	-	1	$1.7 \cdot 10^{1}$	$2.2 \cdot 10^{1}$	-
1666	35	D ₂	1	$5.0 \cdot 10^3$	$5.2 \cdot 10^3$	~2.5 [·] 10 ²
			2	$2.1 \cdot 10^3$	$2.2 \cdot 10^3$	$\sim 1.0^{-10^2}$
			3	$< 1.5^{-}10^{1}$	< 5	—
1667**	35	H ₂	1	$1.1 \cdot 10^2$	$7.7 \cdot 10^{1}$	~4
			2	$< 2.0^{-1}10^{1}$	$< 2.0^{\circ}10^{1}$	_
			3	$< 2.0^{-1}10^{1}$	$< 2.0^{-}10^{1}$	—
1668	25	H_2+D_2	1	$5.7 \cdot 10^2$	$5.6 \cdot 10^2$	$\sim 2.5 \cdot 10^{1}$
			2	$6.9 \cdot 10^2$	$7.4 \cdot 10^2$	$\sim 3.5 \cdot 10^{1}$
			3	$1.2 \cdot 10^2$	$1.3 \cdot 10^2$	~5
1670	25	H_2	1	$9.7 \cdot 10^2$	$1.0 \cdot 10^3$	~5.0 101
			2	$4.5 \cdot 10^2$	$4.5 \cdot 10^2$	$\sim 2.0^{-10^{1}}$
1671	25	D_2	1	$2.6 \cdot 10^3$	$2.7 \cdot 10^3$	$\sim 1.2 \cdot 10^2$
			2	$1.8 \cdot 10^2$	$1.9 \cdot 10^2$	~9

Изменение количества серебра в палладиевом катоде тлеющего разряда (ИМС) [13]

Примечания к табл. 2. ^{*}1, 2, 3 – номера анализируемых слоев глубиной по 10 мкм (1, 2 – верхний облученный образец; 3 – необлученный нижний образец). ^{**}1668 – разряд в среде водорода, а затем – дейтерия.

Таблица 3

Изменение изотопных соотношений в Fe, Cr, Ti в разряде с выпрямленным током [15] (№ 1610)

Номер образ- ца [*]	Эле- мент	Изо- топы	Природное соотношение (N _n)	Соотношение по- сле эксперимента (N exp)	K**
1	Fe	56/57	91.72/2.2 =	$1.5 \cdot 10^4 / 1.5 \cdot 10^3 = 10$	4.17-увеличение
			41.7		Fe57
2				$2.5^{\cdot}10^{3}/5.5^{\cdot}10^{1} =$	0.9
				46.4	
1	Cr	52/53	83.8/9.25 = 8.8	$1.0^{-}10^{4}/7.0^{-}10^{2} = 14.3$	0.616
2				$3400/3.0^{-}10^{2} = 11.3$	0.78
1	Ti	48/47	73.8/7.3 =	$1.2 \cdot 10^2 / 3.0 \cdot 10^1 = 4$	2.5-увеличение
2			10.12		Ti 47
				$4.0^{-}10^{2}/5.5^{-}10^{1} = 7.3$	1.4-увеличение
					Ti 47
1	Ti	48/46	73.8/8 = 9.82	$1.2 \cdot 10^2 / 5.0 \cdot 10^1 = 2.4$	3.8-увеличение
2					Ti 46
				$4.0^{\circ}10^{2}/6.5^{\circ}10^{1} =$	1.5-увеличение
				6.15	Ti 46
1	Ti	48/49	73.8/13.42 =	$1.2 \cdot 10^2 / 10^1 = 12$	1.1
2			13.42	$4.0^{\cdot}10^{2}/4.5^{\cdot}10^{1} = 8.9$	1.5

Примечания к табл. 3. *1 – облучаемый верхний образец, 2 – нижний образец, расположенный под облучаемым образцом. **K = N_n /Nexp – отношение природного соотношения изотопов к соотношению их после экспериментов.

Методика экспериментов и оборудование

В состав установки входила вакуумная разрядная камера с катодом и анодом. Камеру вакуумировали до остаточного давления 10^{-2} Торр, затем заполняли рабочим газом до давления 3-10 Торр. В качестве рабочих газов использовали дейтерий, водород, аргон и ксенон. Плотность тока разряда составляла величину 10–50 мА/см², напряжение разряда – 50-1200 В. Продолжительность горения разряда – от 1до 40 часов, диаметр образцов ~20 мм, толщина ~100 мкм, площадь облучаемой зоны – около 1 см². Для получения данных по изменению элементного и изотопного состава по глубине использовали многослойные катоды, состоящие из нескольких слоев фольги толщиной приблизительно 100 мкм каждая. Методика исследований подробно описана в работе [13]. Система измерений позволяла регистрировать силу тока, напряжение разряда, давление газа, температуру образца, а также температуру воды, охлаждающей катод и анод, на ее входе и выходе.

Облучение ионами дейтерия проводили в разрядной камере, состоящей из двойной кварцевой трубы, ограниченной фланцами из нержавеющей стали (см. рис. 3).



Рис. 3. Газоразрядная камера с CdTe гамма-детектором [25]

Разрядная камера охлаждалась водой, проходящей между коаксиальными кварцевыми трубами, ограничивающими разрядное пространство. Фланцы и катододержатели из нержавеющей стали также охлаждались проточной водой [15]. Катод и анод, находящиеся в зоне разряда были изготовлены из молибдена. Вольфрамовая фольга толщиной ~100 мкм и диаметром ~20 мм располагалась на катоде, фиксируемая держателем, изготовленным из молибдена марки МЧВП, частично экранирующим вольфрамовую фольгу и плотно прижимающим ее к катододержателю.

Методы анализа

Анализ изотопного состава проводили с использованием масс-спектрометров «Finnegan» MAT-262 и «Triton» в области значений атомных масс 3–210. Основные оценки были сделаны для диапазоне значений атомных масс 166–206.

Температура области между анализируемой фольгой и ионизатором была равна ~1800 °C, при которой ионизация анализируемого материала не приводит к образованию комплексов, а образуются и регистрируются только однозарядные ионы.

Размеры образца изготавливаемого из W фольги для массспектрометрического анлиза, были равны: ширина ~1–2 мм, длина ~20 мм и толщина ~100 микрон.

Данные, относящиеся к массам 185 и 187, соответствующие изотопам рения (Re) исключены из рассмотрения, так как Re используется в качестве катода в методе ТИМС. Спектры с минимальной интенсивностью не рассматривались в качестве значимых результатов ТИМС.

Были проведены две серии экспериментов по облучению ионами дейтерия вольфрамовой фольги. В первой серии экспериментов облучённая сторона анализировалась методом ТИМС в день окончания облучения через минимально возможное время, т. е. в течение первых ~2–4 часов, а также на следующий день и далее через каждые ~15 часов. Во второй серии экспериментов ТИМС анализ проводили спустя 3, 4 и 5 месяцев после проведения облучения ионами.

Анализировалась сторона, облучаемая дейтериевыми ионами. Анализируемая зона включала в себя и необлучённую экранированную часть фольги, что приводило к уменьшению вклада более лёгких изотопов при анализе. Перед каждым анализом проводилась калибровка масс-спектрометра по массе рения.



Рис. 4. Типичный калибровочный спектр по Re 187 перед анализом вольфрама [25]

На рис. 4 показан характерный калибровочный спектр, полученный по рению 187. Этот изотоп был выбран, как наиболее близкий по массе к изотопам вольфрама и часто применяемый в качестве ионизатора в анализаторе ТИМС. Спектры в ТИМС анализе хорошо воспроизводимы. Последовательная запись спектров с относительно короткими интервалами времени (например, каждые 3 минуты) показывала, что интенсивность пиков массы несколько изменяется, хотя местоположение пиков по шкале массы оставалось неизменной. Калибровка производилась перед каждым измерением, а в случае повторяющихся анализов – и в промежутках между измерениями. Пример точного определения массы изотопа приведён на спектре рис. 4, который иллюстрирует определение массы изотопа ¹⁸⁷Re с достаточно высокой точностью приближения к истинному значению. Полученное значение равно 186,95. При одновременном анализе пиков изотопов ¹⁸⁵Re и ¹⁸⁷Re наблюдалось некоторое смещение пика по массе 185, по которой калибровку не проводили, что не сказывается на определении массы изотопов.

В настоящей работе наибольшее внимание было уделено изменению изотопного состава вольфрама в интервале масс (168–200) в отношении примесных элементов, которых не было до облучения, при этом интенсивность счёта в контрольном вольфрамовом образце в этом интервале масс была равна от 5 до 20 срѕ (см. рис. 5).



Рис. 5. Типичный масс-спектр в контрольном образце вольфрамовой фольги в диапазоне масс 170–200 [25]

Первая серия масс-спектров после эксперимента по облучению вольфрама в тлеющем разряде в среде дейтерия была получена при минимально возможном временном интервале между окончанием облучения и началом записи первого спектра. Анализ проводился в день окончания эксперимента в течение ~2 часов, через каждые 15 минут. На следующий день через ~15 часов измерения были продолжены (см. табл. 3).

Результаты масс-спектрометрии вольфрама до и после облучения в дейтерии Изменение изотопного состава после облучения ионами дейтерия метод ТИМС [15, 25]

Гамма-спектрометрию проводили с использованием детектора XR-100T-CdTe X-Ray & Gamma Ray с термоэлектрическим двухстадийным охлаждением и высокой эффективностью регистрации импульсов с энергиями от нескольких кэВ до сотен кэВ. Максимальная эффективность детектора наблюдалась в диапазоне 10–100 кэВ, при этом интенсивность регистрации достигала 100000 срs. Значительные различия в скорости счёта определялись условиями эксперимента и особенно зависели от времени, прошедшего после окончания облучения.

Как можно видеть из табл. 4 значительное увеличение (до ~200 раз) количества изотопов с массами 168 и 170 наблюдалось через ~2 часа после прекращения облучения.

Таблица 4

(данные тиміс анализа, серия т) [25]								
	E	время по	осле ок	ончания	эксперим	иента [*] , м	ин.	Контрольный
Масса изотопа	84	101	137	1062	1073	1133	1150	образец
1	2	3	4	5	6	7	8	9
168			40	30	60	2000	30	10 ± 10
170			40	55	50	1600	100	5 ± 5
171			60	95	100	100	70	5 ± 5
172			70	100	100	200	100	0
173			80	75	70	300	100	15 ± 15
174			30	55	60	200	100	5 ± 5
175			40	55	70	40	85	5 ± 5
176			40	55	40	95	75	5 ± 5
177			40	55	40	10	100	10 ± 10
180		70	10	45	100	20	30	25 ± 5
181		100	10	30	40	50		5 ± 5
189	70		20	30	10		50	5 ± 5
193	60		20	30	10		0	5 ± 5
194	70		40	65	0		10	10 ± 10

Интенсивность счёта (в единицах cps) для более лёгких элементов в вольфрамовой фольге после отключения разряда в дейтерии (данные ТИМС анализа, серия 1) [25]

Примечания к таблице 4:

*Первый анализ был проведён через ~45 минут после окончания эксперимента. Затем каждый анализ проводился через каждые ~15 минут в течение ~2 часов. Далее через ~15 часов в течение нескольких часов через каждые 15 минут.

**Контрольный образец (столбец 9) – интенсивность счёта в контрольном образце.

Вторая серия анализов методом ТИМС была выполнена спустя 3, 4 и 5 месяцев на нескольких образцах вольфрама, а также тантала. В таблице 5 приведены результаты масс-спектрометрии, указывающие увеличение интенсивности пиков для более лёгких элементов в вольфрамовой фольге спустя 3, 4, 5 месяцев после проведения экспериментов по облучению ионами дейтерия. Данные рис. 5 и 7, а также табл. 5 указывают на то, что интенсивность пика для массы 178 увеличивается ~ в 2000 раз.



Рис. 6. Участок спектра масс вольфрама, облучённого ионами дейтерия, в диапазоне (171–183) с интенсивностью массы 172 ~ 700 срs [25]



Рис. 7. Участок спектра масс в вольфрамовой фольге после облучения её ионами дейтерия с интенсивностью счёта массы 178, равной ~ 20000 cps [25]

Таблица 5

Интенсивность пиков (в единицах cps) для более лёгких элементов в вольфрамовой фольге после разряда в дейтерии (данные ТИМС анализа, серия 2) [25]

N⁰	1817 1820						1821	Кон-			
об-									троль-		
разца											ный
Дата	16.3.7	16.3.7	19.3.7	20.3.07	21.4.7	21.4.7	23.4.7	14.5.7	14.05.07	20.3.7	
Mac-	*	*	*	*	**	**	**	***	***	*	****
ca											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
168		0			235	200	75		130		30±10
169		25			475	500	85		243		30±10
170		70			600	600			243		30±10
171	40	70	40	25	950	950	150	140	1670	45	35±10
172	80	80	55	65	5000	6000	700	15	40	55	20±10
173	400	400	300	200	200	200	50	40	488	300	25±10
174	45	50	25	46	1600	1615	230	8	0	30	15±10
175	125	170	75	70	15		15	35	300	80	20±5
177	8	8	8		30		40	130	35	0	8±1
178	15	8	0		50		19500	20	30	8	8±1
179	0	8	0		70		60	220	100	8	30±10
180	25	15	8				80	480	320	0	20±5
181			0				40	1000		120	30±5

Примечания к таблице 5:

* Столбцы 2 – 5, 11 – интенсивности счёта импульсов спустя 3 месяца после окончания экспериментов.

** Столбцы 6-8 – интенсивности счёта импульсов спустя 4 месяца после окончания экспериментов.

*** Столбцы 9–10 – интенсивности счёта импульсов спустя 5 месяца после окончания экспериментов.

**** Столбец 12 – средняя интенсивность счёта для 3-5 спектров контрольных образцах.

Из данных табл. 5 следует, что наблюдается увеличение количества более лёгких изотопов с массами меньшими, чем известные изотопы вольфрама. Если содержание стабильных изотопов в вольфраме составляет ¹⁸⁰W – 0,13 ат.%; ¹⁸²W – 26,3 ат.%; ¹⁸³W – 14,3 ат.%; ¹⁸⁴W – 30,67 ат.%; ¹⁸⁶W – 28,6 ат.%, то количество более лёгких изотопов до облучения не превышало фоновых значений. При анализе масс-спектра через 4 месяца после окончания эксперимента выяснилось, что интенсивность счёта изотопов с массовым номером 172 увеличилась в ~300 раз и достигла величины 6000 импульсов в секунду, а интенсивность счёта изотопа с массовым номером 178 увеличилась до 19500 срѕ, т. е. увеличилась в ~2000 раз.

Следует обратить внимание на то, что результаты повторных анализов методом ТИМС, полученные в один и тот же день, часто оказываются близ-

кими по величине интенсивности счёта. Так, например, значения интенсивности счёта для пиков масс 168–174 в спектрах, полученных через 4 месяца после облучения (см. табл. 5, колонки 6 и 7), близки между собой, а через следующие два дня существенно уменьшились. При этом интенсивность счета для изотопа с массовым номером 178 в масс-спектре многократно возросла. Возможны два варианта объяснения данному наблюдению. По первому варианту, возможно, происходит превращение какого-либо изотопа в другой. Во втором варианте, возможно, происходит локальное образование определённого нового изотопа с уменьшением количества исходного в нем в результате, например, испарения в процессе проведения анализа.

Таким образом, после многократных экспериментов по облучению вольфрамового катода в тлеющем разряде в атмосфере дейтерия методами масс-спектрометрии обнаружено:

- появление «новых» изотопов более легких, чем изотопы W и Ta;

– изменение интенсивности пиков группы более лёгких изотопов с массовыми номерами 169-181, наблюдаемое через 2 часа после окончания облучения, а также через 3–5 месяцев после окончания экспериментов, что свидетельствует о продолжении изменения изотопного состава во времени;

– увеличение интенсивности некоторых более лёгких изотопов в 5–1000 раз (от 5–50 до 100–20000 срѕ) по сравнению с контрольным образцом.

Корреляция результатов гамма-спектрометрии и масс-спектрометрии. Определение изотопов по совокупности величин энергии пиков и их интенсивности в гамма- и масс-спектрах

Гамма-спектрометрию проводили с помощью CdTe гамма-детектора как до эксперимента, так и в процессе горения газового разряда и после его прекращения. По её результатам сравнивались энергетические пики в гаммаспектрах с возможными пиками изотопов в масс-спектрах. Предполагаемые изотопы были выбраны по совокупности положения энергетических пиков для каждого изотопа и их интенсивностей, а также сопоставлением с массспектрометрическими данными. Полученные результаты приведены в табл. 6.

Как можно видеть из табл. 6, девять энергетических пиков соответствуют изотопу 172 Hf₇₂, в том числе пик с энергией 23,4 кэВ и максимальной относительной интенсивностью 20,3 %.

Четыре пика соответствуют изотопу ¹⁶⁹Yb₇₀, в том числе пик с энергией 63,12 кэВ и максимальной относительной интенсивностью 44,2%, ^{180m}Hf₇₂ с типом распада – изомерный переход (IT) с энергией 57,5 кэВ, периодом полураспада $T_{1/2} = 5.47$ час, и максимальной относительной интенсивностью 48 %. Этот пик наблюдался для всех образцов.

Таблица б

Значения энергий пиков для группы изотопов в образцах вольфрама и тантала после разряда в дейтерии^{*} [26]

	1				1		1		
W	W	W	Та			Период	Тип		
1817	1820	1818	1824	Изотоп	Εγ	полу-	pac-	Ι	Mac-
		uo D		11501011	кэВ	распа-	па-	γ(%)	ca
	1	кэd				да	да		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	20,7	20,7	20,7±1	169 Yb ₇₀	20,75	32d	3	0,19	169
42±1	43	42	42,18	¹⁶⁹ Yb ₇₀	42,76	32d	3	0,25	169
50±1	51,2	50,44	51	¹⁶⁹ Yb ₇₀	51,1	32d	3	0,018	169
63±1	63	62,83	63,5±0,5	¹⁶⁹ Yb ₇₀	63,12	32d	3	44,2	169
19±1	19,89	19,06	19.1	^{171m} Yb	19,39	5,25ms	IT	14,8	171
22,5±1	23,19	23,19	23.2	¹⁷² Hf ₇₂	23.4	1,87 y	3		172
24±1	24	24,02	24,84	¹⁷² Hf ₇₂	23,93	1,87 y	3	20,3	172
60±1	60,5	60,35	60,5±0,5	¹⁷² Hf ₇₂	60,65	1.87 y	3	1,1	172
67±1	63	62,35	67.5	¹⁷² Hf ₇₂	67,3	1,87 y	3	5,3	172
91±1	91±1	91,74	91	¹⁷² Hf ₇₂	91,3	1,87 y	3	0,11	172
115±1	114	114,03	114,03	¹⁷² Hf ₇₂	114,06	1,87 y	3	2,6	172
115±1		115	115.6	$^{172}\text{Hf}_{72}$	116,1	1,87 y	3	0,034	172
119±1	119	118,99	119,8	$^{172}\text{Hf}_{72}$	119	1,87 y	3		172
129,03	129	127,25	127.5	¹⁷² Hf ₇₂	127,9	1,87 y	3	1,46	172
42±1	43	42	42,18	¹⁷⁸ Yb ₇₀	42,4	74m	β-	6,7	178
13±1	14,1	14,1	13,3	¹⁸⁰ Yb ₇₀	13,9	2,4m	β-		180
57±1	58,7	57,05	57,88	$^{180m}Hf_{72}$	57.555	5.5h	IT	48.0	180m

Примечание к табл. 6: *окно CdTe детектора находилось на расстоянии ~1 мм от анализируемого образца [26].

В столбцах 1–4 табл. 7 представлены данные по энергиям пиков гаммаспектров, зарегистрированных для различных образцов вольфрама и тантала после различных экспериментов по облучению ионами дейтерия. В столбцах 6–9 представлены табличные значения. В колонке 10 приведены значения массы в масс-спектрах ТИМС анализа.

Как можно видеть из табл. 7, семь энергетических пиков в гаммаспектрах, полученных после окончания эксперимента в разряде дейтерия, соответствуют изотопу ¹⁷⁰Hf₇₂. В масс-спектрах (см. табл. 3 и 4) и гамма-спектрах (см. табл. 6 и 7) наблюдается также появление пиков изотопов с наибольшими периодами полураспада. Так, например, обнаруживаются изотопы – ¹⁷²Hf₇₂ с периодом полураспада 1,87 года, изотоп ¹⁷⁰Hf₇₂ с периодом 16 часов, и изотоп ¹⁷⁸Yb₇₀ с периодом 74 минуты.

Таблица 7

W	W	W	Та	Изо-	Энергия	Пери-	Тип	Ин-	Mac-
1817	1820	1818	1824	топ	изотопа	од	распа-	тен-	ca,
kev,	kev,	kev,	kev,		в пике	полу-	да	сив-	TIMS
кон-	кон-	кон-	кон-		Εγ,	распа-		ность	
такт*	такт	такт	такт		keV	да		γ(%)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
45±1	45,1	44,46	46,46	¹⁷⁰ Hf ₇₂	44,52	16,01 h	$\epsilon + \beta^+$	0,32	170
55,4	54,57	55,4	55,43	¹⁷⁰ Hf ₇₂	55,2	16,01 h	$\epsilon + \beta^+$	1,1	170
							,	,	
99,99	99	100,82	100,8	¹⁷⁰ Hf ₇₂	99,93	16,01h	$\epsilon + \beta^+$	2	170
							-		
113,21	113,3	113,2	113,2	¹⁷⁰ Hf ₇₂	113,9	16,01h	$\epsilon + \beta^+$	0.18	170
				170			-		
115,69	115,	115,7	115.6	$^{170}\text{Hf}_{72}$	115,5	16,01h	$\epsilon + \beta^+$	0,2	170
				170					
133	132	132,2	132.7	$^{170}\text{Hf}_{72}$	132,2	16,01h	$\epsilon + \beta^+$	0,044	170
				170					
138,81	138,5	138	138,8	1 / 0 Hf ₇₂	139,2	16,01h	$\epsilon + \beta^+$	0,018	170
1		1	1		1	1	1		

Энергии пиков для группы изотопов в образцах вольфрама и тантала после разряда в дейтерии [26]

Примечание к табл. 7.

*Слово «контакт» – означает то, что фольга вольфрама в процессе гаммаспектрометрии размещалась в контакте с Ве окном детектора на расстоянии ~1 мм.

Обсуждение результатов

В описываемых экспериментах обнаружено изменение изотопного и элементного состава в различных материалах катода (Pd, Ti, W, Ta) под воздействием облучения ионами с низкой энергией в плазме тлеющего разряда с помощью различных методов анализа. Полученные результаты свидетельствуют о превращениях, происходящих с атомами химических элементов, из которых состоят материалы катодов. Изменения продолжаются и после облучения ионами, что было зафиксировано как для образцов палладия и титана (через 2–4 часа после прекращения облучения [12, 21]), так и для вольфрама [25]. Возрастание активности через 2–4 часа после прекращения облучения ионами дейтерия пакета из двух образцов фольги Ti и Pd устанавливали по увеличению степени почернения рентгеновских плёнок. Эти результаты проиллюстрированы на рис. 8.

На рис. 9 представлены данные указывающие на возрастание интенсивности пиков масс изотопов в диапазоне 168–176, полученные для вольфрамовой фольги.

К сожалению, проследить цепочки изотопных переходов в рамках имеющихся методов анализа не представляется возможным. Тем не менее, можно утверждать, что многократное получение воспроизводимых результатов в экспериментах указывает на протекание разнообразных ядерных процессов, инициируемых в условиях облучения ионами в низкотемпературной плазме, такие как: изменение скорости распада радиоактивных ядер, трансмутация ядер, синтез более легких и более тяжелых ядер.



Рис. 8. Зависимость почернения рентгеновских плёнок от времени в секундах после эксперимента в контакте с фольгами, облучёнными «в пакете» Ti+Pd+Ti+Pd в одном эксперименте: черные круги – локальные почернения, светлые круги – облучённая зона, чёрные треугольники - экранированная в процессе облучения зона [21]



Время после окончания эксперимента, мин

Рис. 9. Интенсивность счёта в масс-спектрах для более лёгких изотопов, чем известные изотопы вольфрама после прекращения облучения ионами дейтерия

В связи с представленными данными следует указать, что все стабильные изотопы вольфрама, периоды полураспада $T_{1/2}$ которых на много порядков превышают время существования Вселенной, фактически являются потенциально нестабильными. Эти значения вместе с величинами относительной распространенности в природе составляют: $^{180}_{74}W$ (0.12 %; 7.4·10¹⁶ лет), $^{182}_{74}W$ (26.5 %; 8.3·10¹⁸ лет), $^{183}_{74}W$ (14.31 %; 1.9·10¹⁸ лет), $^{184}_{74}W$ (30.64 %; 1.9·10¹⁸ лет), и ${}^{186}_{74}W$ (28.43 %; 7.4·10¹⁸ лет). Потенциально возможным для данных изотопов путь естественного α -радиоактивного распада можно представить, как ${}^{A}_{74}W \rightarrow {}^{A-4}_{72}Hf + {}^{4}_{2}He + Q_{A}$, где величины тепловыделений Q_{A} для радиоактивных α -распадов ядер вольфрама с массовыми числами A, равными 180, 182, 183, 184 и 186, составляют 2.52, 1.77, 1.68, 1.66 и 1.12 МэВ, соответственно. Поэтому выше приводимые экспериментальные данные фактически демонстрируют возможность инициирования α -распада в условиях дейтеросодержащей низкотемпературной плазмы. К настоящему времени уже накоплено достаточно большое количество экспериментальных данных, демонстрирующих возможности стороннего инициирования радиоактивных данных распадов.

Кроме наших данных об инициировании распада изотопов урана [16–19] в условиях тлеющего разряда с урановым катодом, следует обратить внимание на инициирование распада изотопов урана при электровзрыве титановой фольги в растворе уранил сульфата UO₂SO₄ [32], а также в условиях лазерной абляции разных металлов в растворе уранил хлорида UO₂Cl₂ [33, 34]. Следует указать и на возможность инициирования β-распада Cs-137 при лазерной абляции золотой мишени в цезий содержащем водном растворе, когда за 2 часа лазерного воздействия концентрация Cs-137 уменьшилась на 70 % [35].

В настоящее время существует много гипотез и теоретических обоснований получаемых экспериментальных данных по инициированию в условиях низкотемпературной плазмы различных ядерных превращений, в том числе, радиоактивных распадов. Привлекает внимание гипотеза С. Ф. Тимашева [36, 37, 38], объясняющая комплекс экспериментальных данных с позиций ядерно-химических превращений в низкотемпературной плазме и при лазерной абляции металлов в водных средах. Ниже, в соответствии с представлениями автора предлагаемой гипотезы [36, 37, 38], предложено объяснение возможности инициирования распадов потенциально стабильных изотопов вольфрама при облучении вольфрамового катода в тлеющем разряде в атмосфере дейтерия с наличием в низкотемпературной плазме высокоэнергетичных (по химическим масштабам) электронов с кинетической энергией *E_e* ~ 5 эВ. Согласно представлениям С. Ф. Тимашева базовым процессом для инициирования ядерно-химических превращений в условиях дейтеросодержащей низкотемпературной плазмы является процесс неупругого (с рождением нейтрино v) взаимодействия электрона с высокой (по химическим масштабам) кинетической энергии E_e (~5 эВ) с ядром дейтерия – дейтроном d^+ и образование ядра ${}^{2}n_{isu}$, которое определяется как β -динейтрон. Это ядро имеет нулевой электрический заряд, формально равное двум барионное число, нулевой лептонный заряд, а масса покоя его практически равна массе дейтерия. Принципиальное отличие такого ядра от гипотетического динейтрона, состоит в том, что ядерная материя в объеме такого ядра находится в «несбалансированном» состоянии «внутренней встряски» («in-shake-up» или isu состояние), и ее нельзя представлять в виде совокупности двух взаимодействующих нейтронов. При этом, как показал анализ разнообразных ядерно-химических превращений, инициируемых в условиях лазерной абляции металлов в водных средах разного состава, период полураспада ${}^{2}n_{isu}$ может быть достаточно большим, по крайней мере, превышающим десятки минут. В частности, на этой основе удалось реализовать синтез трития при абляции ряда металлов в тяжелой воде [35]. В состоянии «внутренней встряски» в низкотемпературной плазме могут образовываться и тяжелые ядра после неупругого рассеяния на них высоко-энергетичных электронов с рождением нейтрино. Происходящее при этом нарушение внутренней организации ядерной материи, когда представление об ее состоянии как системы взаимодействующих нуклонов частично теряет смысл, выступает как фактор, определяющий неустойчивость ядра.

Можно полагать, что оба фактора: возникающая неустойчивость ядра как целостной системы и формирование его метастабильного *isu*-состояния, должны определять повышение реакционной активности такого ядра при взаимодействии с другими ядрами, а также повышение склонности к радиоактивному распаду, если такой распад возможен. Именно на этой основе оказалось возможным понять совокупность представленных выше экспериментальных данных по инициированному распаду стабильных изотопов вольфрама, а также ядер тантала, которые оказываются тоже потенциально нестабильными.

Ниже приведены примеры возможных инициированных распадов изотопов вольфрама в условиях тлеющего разряда в дейтеросодержащей среде:

$${}^{182}_{74}W + {}^{2}n_{isu} \rightarrow {}^{172}_{70}Yb + 3{}^{4}_{2}He + 2e^{-} + 2\tilde{v} + Q(16.88 \, MeV)$$

$${}^{183}_{74}W + {}^{2}n_{isu} \rightarrow {}^{181}_{73}Ta + {}^{4}_{2}He + e^{-} + \tilde{v} + Q(12.79 \, MeV)$$

$${}^{184}_{74}W + {}^{2}n_{isu} \rightarrow {}^{169}_{70}Yb + {}^{9}_{4}Be + 2{}^{4}_{2}He + 4e^{-} + 4\tilde{v} + Q(11.6 \, MeV)$$

Следует добавить, что вводимые понятия об *isu*-состоянии ядер должны быть достаточно долгоживущими в силу того, что релаксационная динамика таких ядер определяется слабым ядерным взаимодействием. В связи с последним замечанием следует указать на повышенную эффективность ядернохимических процессов в низкотемпературной плазме, содержащей протий или дейтерий, в которой ядра в *isu*-состоянии, образующиеся при взаимодействии высокоэнергетичных электронов с протонами или дейтронами, оказываются нейтральными. При этом пока остаются открытыми вопросы о получения количественных оценок для вероятности образования « β -ядер». Как бы там ни было, анализ всей совокупности данных, приведенных в [10–31], а также результатов эксперимента по синтезу трития в условиях лазерной абляции [36], позволяет использовать в качестве объяснения гипотезу об инициировании ядерных превращений в низкотемпературной плазме за счет взаимодействия электронов с ядрами и определять эти процессы как ядерно-химические.

Выводы

 Исследования с использованием методов гамма-спектрометрии и масс-спектрометрии, проведённые в процессе и после облучения тяжёлых металлов (W и Ta) ионами в тлеющем разряде подтвердили образование в них более лёгких изотопов, чем известные изотопы W и Ta.

2. Группа более лёгких изотопов с массами от 168 до 181 с высокой интенсивностью пиков в спектрах ТИМС анализа была обнаружена в образце вольфрама после его облучения дейтронами. Более лёгкие изотопы наиболее интенсивно образовывались через ~2 часа, а изменения, проявляющиеся в возрастании интенсивности их пиков наблюдались в течение 3–5 месяцев после прекращения облучения. Увеличение интенсивности пиков масс некоторых изотопов достигало величин от 5–50 срѕ до 100-20000 срѕ, т. е. в 5–1000 раз. После прекращения экспериментов по облучению наблюдалось рентгеновское и гамма-излучение.

3. Сопоставление данных ТИМС анализа и гамма-спектрометрии позволяет сделать предположение о том, что наблюдается появление изотопов: 169 Yb₇₀; 171m Yb₇₀; 172 Hf₇₂; 178 Yb₇₀; 180 Yb₇₀; 180m Hf₇₂; 170 Hf₇₂. Корреляция между данными ТИМС анализа и гамма-спектрометрии указывает на то, что тяжелые изотопы превращаются в более легкие под влиянием низкоэнергетического воздействий.

4. При использовании вольфрама, облучаемого ионами в установках ИТЭР, необходимо обращать внимание на возможность появление ядер «новых» элементов, отличных от вольфрама.

Список литературы

1. Бабад-Захряпин А. А., Савватимова И. Б., Борисов Е. В., Сенчу-ков А. Д. Массоперенос в монокристаллах молибдена и карбида кремния при обработке их ионами тлеющего разряда. Атомная энергия. Т. 48, вып. 2, 1980, с. 98–100.

2. Савватимова И. Б., Бабад-Захряпин А. А., Зубарев П. В., Тачкова Н. Г. Ползучесть монокристаллического молибдена при обработке ионами малых энергий. «Физика и химия обработки материалов. № 6, 1981.

3. Бабад-Захряпин А. А., Савватимова И. Б., Захаров А. П., Черников В. Н. Структура молибдена, облученного низкоэнерогетическими ионами водорода и гелия при испытаниях на ползучесть. Атомная энергия. Т. 58, вып. 1, 1985.

4. Бабад-Захряпин А. А, Зубарев П. В, Савватимова И. Б., Тачкова Н. Г. Высокотемпературная ползучесть монокристаллического молибдена после ионно-термической обработки. Металлофизика. Т. 7, № 6, 1985, с. 107–109.

5. Бабад-Захряпин А. А., Савватимова И. Б. Повреждаемость металлических фольг в тлеющем разряде. Физика и химия обработки материалов. № 3, 1982, с. 17–20.

6. Черников В. Н., Савватимова И. Б., Бабад-Захряпин А. А. Структуры молибдена, облученного низкоэнергетическими ионами водорода и гелия в условиях ползучести. Атомная энергия. 1985, № 58, вып. 1, с. 24–27.

7. Бабад-Захряпин А. А., Савватимова И. Б., Суворов А. Л., Зайцев С. А., Бобков В. А., Мемелова Л. Я., Кукавадзе Е. Г. Повреждаемость вольфрама в гелиевой плазме тлеющего разряда. Атомная энергия. Т. 52, вып. 4, 1982, с. 253–258.

8. Воронцова Г. А., Залужный А. Г., Карасев В. С., Ковыршин В. Г., Савватимова И. Б., Чередниченко-Алчевский М. В. Накопление гелия в конструкционных материалах, облучаемых низкоэнергетическими ионами. Атомная энергия. Т. 69, вып. 5, 1990, с. 297–300. 9. Савватимова И. Б. Экспрессный метод оценки повреждаемости и скорости ползучести в условиях реакторного облучения методом облучения в плазме тлеющего разряда. Сборник ТРИНИТИ «Физическое моделирование изменения свойств реакторных материалов в номинальных и аварийных условиях». Апрель, 1999.

10. Savvatimova I. Kucherov Ya and Karabut A. Cathode Material Change after Deuterium Glow Discharge // «Transaction of Fusion Technology» (December 1994), v. 26, 4T (1994), pp. 389–394.

11. Savvatimova I. B, Senchukov A. D., Chernov I. P. Transmutation Phenomena in the Palladium Cathode after Ions Irradiation at the Glow Discharge. ICCF6. Proceedings. Progress in new hydrogen energy. Japan, 1996, p. 575–579.

12. Савватимова И. Б., Карабут А. Б. Радиоактивность палладиевых катодов после облучения в тлеющем разряде. Поверхность. 1996, № 1, с. 76–81.

13. Савватимова И. Б., Карабут А. Б. Продукты ядерных реакций, регистрируемые на катоде после экспериментов в тлеющем разряде в дейтерии. Поверхность. № 1, 1996, с. 63–75.

14. Savvatimova I. B. Transmutation in cathode materials exposed at glow discharge by low energy ions. Nuclear phenomena or ion irradiation result? Proceedings of ICCF7, Canada, 1998, p. 342–350.

15. Savvatimova I. B. Transmutation of Elements in Low-energy Glow Discharge and the Associated Processes J. Condensed Matter Nuclear Science. 8 (2011) 1–19.

16. Dash J., Savvatimova I., Frantz S., Weis E. and Kozima H. Effects of Glow Discharge with Hydrogen Isotope Plasmas on Radioactivity // Proc. ICENES 2002, p. 122–127 (2002).

17. Dash J., Savvatimova I. Effects of Glow Discharge with Hydrogen Isotope Plasmas on Radioactivity of Uranium Proc.ICCF10, Beijing, China, 2002.

18. Dash J., Savvatimova I. Effects of Glow Discharge with Hydrogen Isotope Plasmas on Radioactivity of Uranium, Proc. of American Nuclear Society Conference, San Diego, June, 2003.

19. Савватимова И. Б., Дэш Джон, Франц Стефан. Изменение радиоактивности урана после облучения в водородной плазме тлеющего разряда. Материалы 10-ой Российской конференции по холодной трансмутации ядер химических элементов. Москва, 2004, с. 64–75.

20. Karabut A. B., Kucherov Ya. R., Savvatimova I. B. Possible Nuclear Reactions Mechanisms at Glow Discharge in Deuterium. Proceeding of the ICCF3, Nagoya, Japan, 1992, Tokyo, Japan, p. 165–168.

21. Savvatimova I. B, Karabut A. B. Radioactivity of the cathode samples after Glow Discharge Cold Fusion. Proceedings of the 5th International Conference on Cold Fusion 9-13 April, 1995- Monte-Carlo, Monaco, ICCF5, 1995, p. 209–212.

22. Savvatimova I. and Gavritenkov D. Results of analysis of Ti foil after glow discharge, Proceedings of the ICCF11/World Scientific Pub. France, (2004), p. 438–458.

23. Savvatimova I. and Gavritenkov D. Influence of the glow discharge parameters on the structure and isotope composition of cathode materials, Proceedings of the ICCF12 (2005), World Scientific Pub. Japan, p. 231–252.

24. Savvatimova I. Creation of more light elements in tungsten irradiated by low-energy deuterium ions. ICCF13, Russia, (2008), p. 505–517.

25. Savvatimova I., Savvatimov G., Kornilova A. Decay in tungsten irradiated by low energy deuterium ions. ICCF13, Russia, (2008), p. 295–308.

26. Savvatimova I., Senchukov A., Chernov I. Transmutation Phenomena in the Palladium Cathode after Ions Irradiation at Glow Discharge. Proc., ICCF6, Japan, 1996, 575–579.

27. Savvatimova I. B., Karabut A. B. Nuclear Reaction Products Registration on the Cathode after Deuterium Glow Discharge. Surface, V. 1, Moscow: RAN, 1996, p. 63–75.

28. Savvatimova I. Transmutation in cathode materials exposed at glow discharge by low energy ions. Nuclear phenomena or ion irradiation result? Proc. ICCF-7, Canada, Vancouver, 1998, 342–350.

29. Karabut A. B., Kucherov Ya. R., Savvatimova I. B. Nuclear product ratio for glow discharge in deuterium // Physics Letters A, 170, 265–272 (1992).

30. Karabut A. B., Kucherov Ya. R., Savvatimova I. B. The Investigation Of Deuterium Nuclei Fusion At Glow Discharge Cathode «Fusion Technology» Vol. 20. 1991, p. 924–928.

31. Savvatimova I. B. Reproducibility of experimental in glow discharge and process accompanying deuterium ions bombardment. ICCF8, Italian Phys. Soc, Italy, 2000, p. 277.

32. Волкович А. Г., Говорун А. П., Гуляев А. А. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН. 2002. № 8. С. 45–50

33. Barmina E. V., Sukhov I. A., Lepekhin N. M. et al. Application of copper vapor lasers in control of activity of Uranium isotopes // Quantum Electronics. 2013. V. 43. P. 591–596

34. Shafeev G. A. Laser-Induced nuclear decays in uranium isotopes. In: Uranium: Characteristics, Occurrence and Human Exposure / Eds. A. Ya. Vasiliev and M. Sidorov. Nova Sci. Publishers. 2012. Chapter 4. P. 117–153.

35. Barmina E. V., Simakin A. V., Shafeev G. A. // Quantum Electronics, 2014. V. 44. P. 791

36. Тимашев С. Ф., Симакин А. В., Шафеев Г. А. Ядерно-химические процессы в условиях лазерной абляции металлов в водных средах (проблемы «холодного синтеза») // Журнал физ. химии. 2014. Т. 88. № 11. С. 1805–1815.

37. Barmina E. V., Kuzmin P. G., Timashev S. F., Shafeev G. A. Laserinduced synthesis and decay of Tritium under exposure of solid targets in heavy water / <u>http://arxiv.org/abs/1306.0830</u> [physics.gen-ph].

38. Савватимова И. Б., Тимашев С. Ф. Ядерно-химические процессы инициируемого распада ядер вольфрама и тантала при воздействии дейтеросодержащей низкотемпературной плазмы на катоды из этих материалов // J. Condensed Matter Nuclear Science, in press.

МЕТОДИКИ РАДИАЦИОННОГО КОНТРОЛЯ ТРИТИЙСОДЕРЖАЩИХ АЭРОЗОЛЕЙ

Л. Ф. Беловодский

Российский Федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ), г. Саров

В статье представлены методики контроля тритийсодержащих аэрозолей в воздухе рабочих помещений, технологическом оборудовании и вентиляционных выбросах. Разработанные методики основаны на термическом и химическом разложении отобранных на аналитические фильтры аэрозолей с последующим измерением выделившегося трития ионизационной камерой. Разработана также методика количественного определения активности аэрозолей по тормозному излучению бетачастиц трития.

Введение

1 Принцип методов

Разработанные методы основаны на осаждении аэрозолей соединений трития (далее по тексту будем обозначать Т) на аналитические фильтры АФА-РМП-20 с последующим разложением (термически и химически) выделившегося Т ионизационной камерой с регистрирующим прибором. Кроме того, количественное определение отобранных аэрозолей осуществляется по тормозному (рентгеновскому) излучению, создаваемому β -частицами Т в материале аэрозолей.

В отличие от известных методов авторадиографии или сжигания фильтров с пробами частиц над оксидом меди и последующего измерения окисленного Т на жидкостном сцинтилляционном счетчике [1, 2] приведенные в данной работе методы более просты и оперативны.

Соединения Т с металлами разлагаются под действием высокой температуры и некоторых кислот. Так, тритиды титана и циркония начинают разлагаться с выделением Т примерно при 300 °C; полное выделение Т происходит в вакууме около 900 °C в течение нескольких минут [3–5]. При комнатной температуре указанные выше соединения практически не разлагаются. Тритид лития частично разлагается при комнатной температуре под действием влаги и кислорода, присутствующих в воздухе. Из тритидов титана и циркония газообразный Т выделяется под действием травильного раствора, состоящего из смеси плавиковой, азотной кислот и дистиллированной воды [6]. Тритид лития разлагается в дистиллированной воде [3, 4].

Определять количество T в его соединениях можно также по тормозному излучению. Известно, что при взаимодействии β-частиц с кулоновским полем ядер атомов возникает тормозное излучение, по численному значению которого можно определить активность β -излучателя. Поэтому активность частиц (по T) тритийсодержащих соединений, осажденных на фильтр, определяют по интенсивности тормозного излучения, создаваемого β -частицами T. При этом измеряют скорость счета тормозного излучения от фильтра с аэрозолями соединений T, которая сравнивается с эталоном, содержащим известное количество соединений T. Тормозное излучение β -частиц T детектируется торцевыми гейгеровскими счетчиками или сцинтилляторами NaI, CsI [7,8], а также сцинтиллирующими пластмассами [6].

Указанные выше методы не позволяют осуществлять непрерывный контроль концентрации в воздухе соединений Т, так как отбор проб и их обработка разделены во времени. Для непрерывного контроля используют прокачку контролируемого воздуха через устройство для термического разложения соединений Т и измерения выделившегося Т с помощью прокачной ионизационной камеры.

2 Термическое разложение

Термическое разложение соединений и измерение выделившегося Т проводят на установке, схема которой представлена на рис. 1.

Установка состоит из кварцевой (либо металлической) пробирки 1 объемом 0,2 л, в которую помещают обрабатываемый фильтр. Пробирка закрывается притертой пробкой со стандартным шлифом для подсоединения к установке, помещают ее в трубчатую электрическую печь 2, обеспечивающую нагревание до 1000 °C. Температура печи поддерживается постоянной терморегулятором 3. В установку также входит фильтр 4 с мембраной из стекловолокна. Фильтр помещают в герметичный фильтродержатель. Фильтр служит для задержки продуктов сжигания при перепускании газа из пробирки в ионизационную камеру. Ионизационная камера 6 с измерителем слабых токов 7 служит для количественного определения выделившегося Т. Объем ионизационной камеры 1–5 л, камера герметизирована и оборудована входным и выход-



Рис. 1. Схема установки для термического разложения соединений трития: 1 – пробирка V = 0,2 л; 2 – электропечь; 3 – терморегулятор; 4 – мембранный фильтр; 5 – датчик давления; 6 – ионизационная камера; 7 – регистратор; 8 – форвакуумный насос

ным отверстиями со штуцерами. В качестве измерителей токов можно использовать микрорентгенометры СП или СП-1М, а также электрометрические усилители типа ЭМУ. Элементы установки соединяются между собой вакуумными шлангами или трубопроводами из нержавеющей стали. Установка откачивается форвакуумным насосом 8, степень откачки контролируется датчиком давления.

Пробы аэрозолей отбирают, прокачивая контролируемый воздух на фильтры АФА-РМП-20 без марлевой подложки. При этом фиксируют объем прокачанного воздуха с помощью газового счетчика или ротаметра (фиксируется скорость прокачки и время). После отбора пробы фильтр помещают в чашку Петри и отправляют на анализ. Перед анализом фильтр освобождают от бумажной обоймы.

Для термического разложения освобожденный от бумажной обоймы фильтр пинцетами скатывают в шарик (активным слоем внутрь) и помещают на дно кварцевой пробирки 1, которую закрывают пробкой на вакуумной смазке и подсоединяют к установке (см. рис. 1). Установку (вместе с пробиркой) откачивают до остаточного давления примерно 13,3 Па, при этом краны K_2 , K_3 открыты. После откачки установки краны K_2 , K_3 перекрывают и нагревают пробирку в электрической печи 2 при температуре 1000 °C в течение 10 мин. Выделившиеся при разложении фильтра газы из пробирки перепускают в ионизационную камеру 6 через фильтр 4. При этом пробирку 3-4 раза «промывают» воздухом через кран K_1 а затем давление в камере доводят до атмосферного, впуская туда воздух. Ионизационный ток в камере измеряют прибором 7. Затем пробирку с фильтром отсоединяют от установки. Ионизационную камеру дезактивируют путем последовательных напусков и откачки воздуха из камеры. После дезактивации фиксируют фоновые показания прибора 7. К установке подсоединяют другую пробирку с фильтром и проводят операции разложения и измерения в описанной выше последовательности. При нагревании пробирки необходимо охлаждать ее пробку во избежание размягчения вакуумной смазки, что может привести к разгерметизации установки. Охлаждение пробки можно производить марлевым тампоном, смоченным водой.

Дезактивацию пробирок проводят, отжигая их в муфельной печи при температуре 800 °C в течение 2–3 ч. После остывания пробирки промывают хромовой смесью и дистиллированной водой, а затем сушат в сушильном шкафу.

3 Установка для химического разложения

Установка для химического разложения соединений Т представлена на рис. 2. Измерительная часть схемы, включающая ионизационную камеру и измерительный прибор, а также форвакуумный насос и датчик давления, аналогичны схеме рис. 1. Установка содержит три стакана из органического стекла 1-3 с пробками на резьбе и фторопластовыми уплотнениями. Стакан 3 объемом ~ 0,1 л наполняется на 3/4 травильным раствором концентрированных плавиковой (20 %) и азотной (1 %) кислот в дистиллированной воде (79 %). В стакан 2 объемом 0,1 л с помощью держателя, прикрепленного к пробке, помещают обрабатываемый фильтр 4. Стакан с фильтром (барботажный) со-

единен со стаканом 3 в виде сообщающихся сосудов. Стакан 1 объемом около 0,2 л наполняется предварительно осушенным силикагелем марки КСМ. Слой силикагеля препятствует поступлению паров травильного раствора в ионизационную камеру. Стаканы 2 и 3 изготавливают из единого блока органического стекла, соединительные каналы высверливают в блоке (см. рис. 2), либо делают отдельно и соединяют трубопроводами из органического стекла при помощи клея. Для разложения тритида лития стакан 3 наполняется дистиллированной водой. В этом случае элементы установки могут быть выполнены из стекла.



Рис. 2. Установка для химического разложения соединений трития: 1 – стакан с силикагелем; 2 – стакан с фильтром; 3 – стакан с травильным раствором; 4 – фильтр; К₁ – К₃ вакуумные краны

Для химического разложения в стакан 2 (см. рис. 2) помещают фильтр 4, подлежащий обработке. При закрытых кранах K_1 – K_3 установку откачивают примерно до 133 Па. После окончания откачки кран K_3 медленно открывают, и травильный раствор из стакана 3 поступает в стакан 2. Кран K_3 перекрывают, когда раствор полностью смочит фильтр. В таком положении установку выдерживают 5–7 мин. Затем открывают K_3 и весь раствор переходит в стакан 2; открывают K_1 и воздух, барботируя через раствор, захватывает выделившийся Т и переносит его в ионизационную камеру через ловушку с силикагелем 1. Когда давление в ионизационной камере достигнет атмосферного, закрывают K_3 и измеряют ионизационный ток камеры, по величине которого определяют количество выделившегося T.

После измерения изымают проанализированный фильтр и дезактивируют элементы установки путем продувки воздухом.

В 100 г травильного раствора можно разложить несколько граммов тритида титана или тритида циркония, после чего раствор в стакане *3* подлежит замене.

4 Измерение по тормозному излучению

Измерение по тормозному излучению количества Т в соединениях, отобранных на фильтр, проводят на стандартной радиометрической аппаратуре, включающей в себя детектор излучения и пересчетный прибор. В качестве детекторов тормозного излучения β-частиц Т используют торцовые счетчики с достаточно тонким окном (3–5 мг/см²), например, СИ-2Б, МСТ-17 н др. Счетчик помещают в защитный свинцовый домик типа ДС-000. Характеристики некоторых торцовых счетчиков представлены в таблице. Из данных таблицы видно, что наибольшей чувствительностью к тормозному излучению β-частиц Т обладают счетчики СИ-2Б и МСТ-17. При этом предпочтение следует отдать счетчику СИ-2Б, имеющему большую площадь окна.

Скорость счета тормозного излучения может быть также определена с помощью сцинтилляционной двухканальной установки со схемой совпадений для регистрации низкоэнергетичных β-излучений.

Vaparrapuerura		Тип счёт	гчика	
Характеристика	СИ-2Б	MCT-17	СБТ-13	СБТ-9
Рабочее напряжение, В	1700-1900	1700-1900	400	400
Плотность окна, мг/см ²	5	5	3	1,5
Площадь окна, см ²	12,50	3,14	5,60	0,20
Максимальная скорость счёта, имп/мин	10^{4}	10^{4}	$5 \cdot 10^4$	10^{4}
Срок службы, имп.	$5 \cdot 10^{7}$	$5 \cdot 10^{7}$	10^{10}	10^{10}
Фон, имп./мин	50	15	10	5
Скорость фона от источ- ника тормозного излуче- ния активностью около 4·10 ⁻⁵ Ки, имп./мин	660	260	105	4
Приведённая скорость счёта, имп./(мин·см ²)	50	78	20	8

Характеристики торцовых счетчиков

При этом в качестве детектора излучения используют сцинтилляционную пластмассу, содержащую 2 % РОР и 0,2 % РОРОР на основе полистирола. Фильтр, подлежащий обработке, просветляют в парах диоксана или толуола, а затем зажимают между двумя дисками (диаметром 50 мм и толщиной 5 мм) из сцинтилляционной пластмассы. Диски с фильтром помещают между фотоумножителями и проводят измерение.

5 Непрерывный контроль соединений Т

Для непрерывного контроля концентрации T в его соединениях в воздухе используется установка, схема которой представлена на рис. 3. Установка состоит из блока 6, который включает две прокачные ионизационные камеры типа Д3-70, работающие в дифференциальном режиме, при этом на одноименные электроды обеих камер 11, 13 подается напряжение разной полярности от высоковольтного источника 12. Через обе камеры осуществляется прокачка контролируемого воздуха с помощью воздуходувки 8. Скорость прокачки контролируют ротаметры 7 типа PC-5. На входе одной из камер 11 установлен фильтр 5 типа АФА-РМП-20 для улавливания аэрозолей соединений T. На входе другой камеры 13 установлена трубчатая электрическая печь 1, нагреваемая до 1100 °С. Температура печи поддерживается постоянной терморегулятором 2. Печь представляет собой кварцевую трубку длиной 25–30 см с внутренним диаметром 20 мм. На трубку наматывают нихромовую проволоку диаметром 0,8 мм с шагом намотки 1 мм. Спираль изолируют асбестом. Внутреннюю часть печи набивают фарфоровыми шариками диаметром не более 3 мм или кварцевым песком. Со стороны входа в печь устанавливают датчик терморегулятора (термопара хромель – алюмель), конец которого размешают на 1/2 длины печи. Линейный участок печи заканчивается четырьмяпятью витками (диаметром около 100 мм) змеевика 3, изготовляемого также из кварцевой трубки. Змеевик соединен с фильтродержателем закрытого типа 4, в который вставляют мембрану из стекловолокна.



Рис. 3. Установка для непрерывного контроля в воздухе соединений трития:
1 – электропечь; 2 – терморегулятор; 3 – змеевик; 4 – фильтр; 5 – входной фильтр; 6 – блок ионизационных камер; 7 – регулятор расхода; 8 – воздуходувка;
9 – самописец; 10 – микрорентгенометр «Кактус»; 11,13 – ионизационная камера; 12 – высоковольтный источник питания ионизационных камер; K₁ – K₂ – проходные краны

Необходимость одновременной прокачки контролируемого воздуха через две ионизационные камеры обусловлена тем, что наряду с соединениями Т в воздухе, как правило, присутствует газообразный Т и пары его оксида, на фоне которых необходимо определять соединения Т. Поэтому камера 11 служит для измерения тритиевого фона, а камерой 13 измеряют суммарную концентрацию Т: фон и Т, выделившийся при разложении его соединений. По разности ионизационных токов камер 11 и 13 определяют концентрацию соединений Т с помощью микрорентгенометра типа «Кактус» 10, показания которого фиксируются самопишущим электронным потенциометром 9 типа ПС 1-02.

Можно проводить измерения концентрации соединений Т с помощью двух независимых ионизационных камер с двумя отдельными приборами, т. е.

не в дифференциальном режиме. При этом концентрацию соединении Т определяют по разности показаний двух приборов.

Для определения концентрации соединений Т по тормозному излучению фильтр, подлежащий измерению, выдерживают в течение суток для распада короткоживущих естественных радионуклидов. Затем фильтр обсчитывают на выбранной счетной установке. Скорость счета от фильтра сравнивают с эталоном, содержащим известное количество соединений Т. При этом фильтр и рабочий эталон измеряют в фиксированной геометрии.

Эталон готовят из фильтра АФА-РМП-20 (без марлевой подложки), через который предварительно прокачивают воздух, содержащий аэрозоли соединений Т. Из фильтра вырезают рабочую часть диаметром 50 мм и фильтр накладывают на обезжиренную алюминиевую подложку толщиной 0,5 мм, а затем просветляют в парах толуола или диоксана в течение 15–20 мин. Просветление проводят в эксикаторе, в который заливают диоксан (толуол), а сверху на решетки помещают фильтр. После просветления фильтр на подложке извлекают из эксикатора и сушат при комнатной температуре. На подложке образуется прозрачная пленка с прочно закрепленными в ней частицами соединений Т.

Для определения активности изготовленного эталона определяют зависимость между количеством (Q в Ku) соединений T на фильтре и скоростью счета тормозного излучения (N, имп/мин) по соотношению:

 $Q = \alpha N$, где α – коэффициент пропорциональности.

Величину а определяют путем осаждения на 10–15 фильтров различных количеств соединений Т прокачкой через них загрязненного воздуха. Каждый фильтр обсчитывают по тормозному излучению на выбранной счетной установке (без просветления), затем определяют количество соединений Т на этих фильтрах (в Ки по тритию) путем термического или химического разложения. По результатам анализов строят зависимость N = f(Q), на которой определяют величину а как тангенс угла наклона кривой N = f(Q) к оси абсцисс.

Экспериментально найденная зависимость скорости счета тормозного излучения от активности аэрозолей тритида титана на фильтрах представлена на рисунке 4. Тормозное излучение измеряли счетчиком СИ-2Б (расстояние от окна счетчика 15 мм) на установке Б-2, активность аэрозолей определяли путем термического разложения. Видно (см. рис. 4), что скорость счета тормозного излучения линейно возрастает с увеличением активности аэрозолей от 10^{-6} до 10^{-4} Ku.

Аналогично готовят эталон для измерения фильтров на установке с жидким сцинтиллятором. При этом фильтр просветляют с бумажной обоймой без алюминиевой подложки. После сушки из фильтра вырезают его рабочую часть, зажимают между дисками органического сцинтиллятора и помещают в счетную установку. После обсчета фильтр подвергают термическому разложению.

Для измерения соединений T по тормозному излучению готовят несколько эталонов, отличающихся друг от друга по активности примерно в 10 раз. Метод тормозного излучения применим только для тритидов титана и циркония и других неразлагающихся при нормальных условиях соединений Т. Для тритида лития метод непригоден, так как в процессе отбора проб, а также при изготовлении эталона происходит частичное выделение Т из тритида лития.



Рис. 4. Экспериментальная зависимость N = f(Q)для счетчика СИ-2Б с установкой Б-2

Для непрерывного контроля концентрации тритийсодержащих аэрозолей включают измерительный прибор 10, самописец 9, а также электрическую печь (рис. 3), которую прогревают в течение 15-20 мин. Одновременно на вход ионизационной камеры 11 вставляют фильтр АФА-РМП-20. Затем включают воздуходувку 8 и прокачивают контролируемый воздух. При этом скорость прокачки через камеры 11 к 13 поддерживают одинаковой. Скорость прокачки регулируют с помощью кранов K_1 и K_2 . Концентрацию соединений T определяют по показаниям прибора 10 или по разности показаний двух приборов, если ионизационные камеры работают не в дифференциальном режиме.

6 Обработка результатов измерений

При термическом и химическом разложении активность Q выделившегося T определяют по току ионизационной камеры. Концентрацию C соединений T в контролируемом воздухе определяют по соотношению C = Q/V, где V – объем прокачанного через фильтр воздуха, л.

Чувствительность методов термического и химического разложения определяется чувствительностью прибора, используемого для измерения T по ионизационному току, и объемом воздуха, прокачанного через фильтр. При использовании микрорентгенометра типа «Кактус» с чувствительностью по току $3 \cdot 10^{-12}$ A или $3 \cdot 10^{-7}$ Ku T и прокачке через фильтр 10^3 л воздуха чувствительность в определении концентрации соединений T составит $3 \cdot 10^{-10}$ Ku/л.

При непрерывном контроле соединений Т чувствительность измерений определяется чувствительностью измерительного прибора и объемом используемой ионизационной камеры. Для прибора «Кактус» с ионизационной каме-

рой типа ДЗ-70 (объем 70 л) чувствительность составляет 4,3·10⁻⁹ Ки/л.

Погрешность измерений складывается из погрешностей измерительного прибора и определения объема прокачанного воздуха. Эта погрешность может достигать 40–50 % при использовании прибора «Кактус» и погрешности в определении объема прокачанного воздуха, равной 20–30 %. Для уменьшения погрешности измерения прибор «Кактус» градуируют по постоянному току, при этом входные сопротивления прибора и подаваемое напряжение измеряют с погрешностью 1–2 %. При такой градуировке погрешность прибора может быть уменьшена до 3–5 %. Уменьшение погрешности в определении объема прокачанного воздуха достигается применением прецизионных газовых счетчиков, имеющих погрешность не более 5 %. Тогда погрешность в определении концентрации Т методом термического и химического разложения не будет превышать 10 %. Однако столь высокая точность необходима только для изготовления эталона при снятии зависимости N = f(Q). Для практической дозиметрии достаточно определять концентрацию соединений Т в воздухе с погрешностью около 30 %.

При непрерывном контроле соединений Т возникает дополнительная погрешность за счет проскока (без разложения) части аэрозолей через электрическую печь, которая может привести к росту общей погрешности измерений. Экспериментально установлено, что при скорости прокачки 20 л/мин проскок через рекомендуемую выше печь не превышает 3 %. В этом случае дополнительную погрешность можно не учитывать. Однако с увеличением скорости прокачки проскок аэрозолей может быть значительным, а это требует введения соответствующей поправки в результаты измерений.

Концентрацию соединений T по тормозному излучению определяют по соотношению $C = \alpha N/V$.

Чувствительность данного метода определяется фоном счетной установки, требуемой статистической погрешностью измерения и объемом прокачанного через фильтр воздуха. При скорости счета тормозного излучения N, сравнимой с фоном N_{ϕ} , целесообразно выбирать время обсчета фильтра t_N , равное времени измерения фона t_{ϕ} [9]. Тогда относительная погрешность σ измеряемой величины определяется соотношением:

$$\sigma = \pm \frac{2}{N - N_{\phi}} \sqrt{\frac{N_{\phi}}{t_N - t_{\phi}}} \cdot 100 \% .$$

Для счетчика СИ-2Б в свинцовом домике ДС-000 $N_{\phi} \approx 50$ имп./мин при $t_N = t_{\Phi} = 30$ мин и $\sigma = \pm 20$ % превышение скорости счета над фоном составит 9 имп./мин. Экспериментально установлено (см. рис. 4), что для счетчика СИ-2Б коэффициент $\alpha \approx 0,58$ Ки·мин/имп. при измерениях, выполняемых на расстоянии 15 мм от окна счетчика. Тогда чувствительность измерения соединений T, соответствующая 9 имп./мин, составит $Q = 5,2 \cdot 10^{-7}$ Ки.

Чувствительность измерения соединений T по тормозному излучению значительно повышается при измерении просветленных фильтров с помощью сцинтиллятора. При $\sigma = \pm 20\%$, $t_N = t_{\Phi} = 30$ мин и $N_{\Phi} \sim 300$ имп./мин чувствительность метода составляет 10^{-8} Ки или 10^{-11} Ки/л при прокачке через фильтр 10^3 л воздуха.

Суммарная погрешность в определении концентрации соединений T при погрешности изготовленного эталона $\pm 10~\%$ составляет около 40 %.

При изготовлении эталонов для торцового счетчика СИ-2Б следует учитывать, что алюминиевая подложка эталона увеличивает скорость счета тормозного излучения на 2 % вследствие обратного рассеяния.

Описанные методы контроля концентрации соединений Т в воздухе могут быть использованы для определения загрязненности рабочих поверхностей этими соединениями. При этом с контролируемой поверхности снимают мазок (сухой или влажный) с помощью бумажного обеззоленного фильтра небольшого диаметра. Фильтр подвергают термическому (химическому) разложению с целью выделения и измерения Т либо обсчитывают по тормозному излучению с помощью торцевого счетчика. Поверхностную загрязненность соединениями Т определяют с учетом размера поверхности и коэффициента снятия мазка, который определяют экспериментально [10, 11].

Заключение

Представленные методики радиационного контроля тритийсодержащих аэрозолей опубликованы в книге «Дозиметрический и радиометрический контроль при работе с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений (методическое руководство)», том 1; М.: Атомиздат, 1980. Эти методики используются на некоторых предприятиях Росатома РФ.

Список литературы

1. Biro'J., Feher J. Assessment of Airborne Radioactivity. Vienna, IAEA, 1967, p.502.

2. Эванс Э. Тритий и его соединения. М.: Атомиздат, 1970.

3. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера и др. М.: Атомиздат, 1973.

4. Михеева Г. И. Гидриды переходных металлов. М.: Издательство АН СССР, 1960.

5. Горловой Г. Д., Степаненко В. А. Тритиевые излучатели. М.: Атомиздат, 1965.

6. Беловодский Л. Ф. и др. // Атомная энергия, 1974, т. 38, вып. 5, с. 417.

7. Лобов С. И. Цукерман В. А. // Приборы и техника эксперимента, 1963, № 4, с. 164.

8. Westermark T., Devell L., Chanem N.A. // Nucl. Ynstrum. and Methods, 1960, № 9, p. 141.

9. Гольданский В. И., Куценко А. В., Подгорный Н. И. Статистика отсчётов при регистрации ядерных частиц. М. - Л., Физматгаз, 1959.

10. Дозиметрический и радиометрический контроль при работе с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений (методическое руководство) том 1 / Под ред. В. И. Гришмановского. М.: Атомиздат, 1980.

11. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. М.: Энергоатомиздат, 1985.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДНОЙ ПЛЁНКИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В ОБЛУЧЁННЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ ВТЭИГ

Г. В. Шишалова, А. А. Шельдяков, В. Ю. Шишин, А. М. Новиков

ОАО «ГНЦ НИИАР», Димитровград orm@niiar.ru

Содержание водорода в облучённых циркониевых материалах, определяемое методом высокотемпературной экстракции в потоке инертного газа (ВТЭИГ), не всегда коррелирует с плотностью гидридов циркония, определяемых металлографическим анализом, и толщиной оксидной плёнки. Показано, что в состав оксидной плёнки входит водород, поэтому степень гидрирования циркониевых материалов в процессе облучения следует оценивать по содержанию водорода только в металле, что позволит проводить корректное сопоставление результатов газового и металлографического анализов.

Введение

Циркониевые сплавы являются основным конструкционным материалом для ответственных элементов тепловыделяющей сборки водоохлаждаемых энергетических реакторов. Известно, что водород играет важную роль в образовании и развитии дефектов в циркониевых материалах.

В послереакторных исследованиях, проводимых в НИИ атомных реакторов для определения содержания водорода в оболочках отработавших твэлов и в других элементах конструкций водоохлаждаемых энергетических реакторов, более 10 лет используют метод высокотемпературной экстракции в потоке инертного газа с использованием установки газового анализа на базе газоанализатора «ELTRA» OH-900. Наводороживание материалов оценивают также по результатам металлографических исследований их структуры, а именно: по наличию в ней гидридов.

Результаты многолетних исследований, показали, что степень наводороживания облучённых циркониевых материалов не всегда коррелирует с плотностью гидридов, определяемых металлографическим анализом, и с толщиной оксидной плёнки [1]. Одной из причин этого, по нашему мнению, является тот факт, что гидридные включения при металлографическом исследовании изучаются только в металле без оксидной плёнки. Кроме того, на результаты металлографического анализа влияет ориентация гидридов циркония, которая, как известно, может быть произвольной [2]. Далее, исследование состава оксидных плёнок показало, что они тоже содержат водород, причём содержание водорода зависит от материала изделия и условий его эксплуатации. Более того, на поверхности оксидной плёнки может образовываться ещё и слой отложений различной толщины и химического состава.

В результате всестороннего анализа полученных результатов стало очевидным, что все эти факторы могут в разной степени оказывать влияние на результат измерения содержания водорода в облучённых образцах. Данные исследования были посвящены изучению влияния оксидной плёнки на результаты определения содержания водорода в облучённых циркониевых материалах.

Результаты исследований

Работу проводили в два этапа. На первом этапе изучали возможность отделения металла от оксидной плёнки химическим способом с целью определения содержания водорода только в металле. Известно, что оксид и металл растворяются в разных условиях, но все эксперименты приводили к тому, что в первую очередь всегда растворялся металл, а оксидная плёнка сохранялась (рис. 1).



Рис. 1. Вид оксидной плёнки, отделённой от металла химическим способом

Определение содержания водорода в оксидной плёнке методом высокотемпературной экстракции в потоке инертного газа является непростой задачей в связи с недостаточной для анализа массой оксида и спецификой процесса анализа. Тем не менее, даже приблизительная оценка показала, что оксидная плёнка содержит водород, вклад которого может меняться по отношению к общему содержанию водорода в образце.

Второй этап работы заключался в разработке и изготовлении устройства для механического удаления оксидной плёнки (рис. 2).



а)
 Рис. 2. Внешний вид устройств (а) и (б) для механического удаления оксидной плёнки

Исследования проводили как на кольцевых образцах из твэлов после удаления топлива, так и на плоских образцах из уголков каркаса и других элементов конструкций (рис. 3).



Рис. 3. Образцы до (а) и после (б) удаления оксидной плёнки

При таком способе удаления оксидной плёнки для определения концентрации водорода необходимо было исследовать по нескольку образцов с одного и того же участка оболочки или другого изделия. Содержание водорода в оксидной плёнке определяли вычитанием массовой доли водорода, содержащегося в образце с удалённой оксидной плёнкой, из общего количества водорода в исходном образце-свидетеле (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения массовой доли водорода в облучённых образцах

Varauranuaruua	Облучённый образец					
ларактеристика	1	2	3			
Толщина оксида, мкм (наружный слой / внутренний слой)	30/27 Σ57	31/24 Σ55	30/32 Σ62			
Массовая доля водорода в исход- ном образце-свидетеле, %	0,0150	0,0209	0,0329			
Массовая доля водорода в металле без оксидной плёнки, %	0,0105	0,0186	0,0245			
Массовая доля водорода в оксидной плёнке, %	0,0045	0,0023	0,0084			

Обращает на себя внимание тот факт, что для разных образцов содержание водорода в оксиде различное. В данном случае массовая доля водорода в оксидной плёнке не зависит от толщины плёнки, в то время как известны и другие данные [1].

Иногда уже внешний вид поверхности образцов (рис. 4) указывает на то, что для определения содержания водорода в металле необходимо удалять оксидную плёнку или каким-то другим способом исключать её вклад в общее количество водорода в образце.



Рис. 4. Внешний вид образцов 4 (а), 5 (б), 6 (в)

Массовая доля водорода в исходных образцах 4, 5 и 6 составляет 0,0076; 0,0190; 0,0272 % соответственно (рис. 4).

Действительно, как показано на образцах одного из фрагментов изделия (рис. 5), после полного удаления оксидной плёнки с исходных образцов (рис. 5,в) содержание водорода в металле оказалось почти в 3,5 раза меньше (табл. 2).

Следует отметить, что способ удаления окисной плёнки механическим путём является трудоёмким, а при работе с облучёнными образцами – это ещё и увеличение дозовых нагрузок на персонал. Кроме того, в защитном боксе визуально не всегда удаётся объективно оценить полноту удаления оксида и тогда требуется повторная операция зачистки поверхности, но уже на другом аналогичном образце (см. табл. 2). При этом практический опыт показывает, что даже два образца, вырезанные из одного и того же облучённого изделия, не являются абсолютно идентичными с точки зрения содержания в них водорода.



a)

б)

в)

Рис. 5. Внешний вид образцов 7-1 (а), 7-2 (б), 7-3 (в)

Таблица 2

Результаты определения массовой доли водорода в образцах в процессе удаления оксидной плёнки

Характеристика	Образец из фрагмента направляющего канала				
образца	7-1	7-2	7-3		
Состояние поверх- ности образца	С оксидной плён- кой	Оксидная плёнка удалена частично	Оксидная плёнка удалена полно- стью		
Массовая доля водо- рода, %	0,0190	0,0106	0,0056		

На третьем этапе работы изучали возможность определения содержания водорода отдельно в оксидной плёнке и металле без предварительного удаления оксида. Основанием для работы в этом направлении является тот факт, что водород из оксида выделяется при более низкой температуре, чем из металла, но сами исследования стали возможными только после пуска в эксплуатацию в 2013 году новой модели газоанализатора «ELTRA» OH-900, программное обеспечение которого позволяет проводить ступенчатый нагрев образца. Наряду с этим новый газоанализатор имеет ещё целый ряд преимуществ. Наличие генератора азота, вырабатывающего особо чистый газноситель азот (заменивший аргон), способствует повышению воспроизводимости результатов за счёт исключения нестабильной составляющей, связанной с качеством аргона. Более чувствительный детектор теплопроводности позволяет снизить предел обнаружения и погрешность результатов анализа. Использование двойного тигля улучшает воспроизводимость результатов анализа в связи с более равномерным нагревом образца.

Комплекс дополнительных исследований позволил разработать новый алгоритм проведения анализа.

Процесс анализа в данном случае проходит в две стадии:

◆ На первой стадии образец массой 150–250 мг помещают в загрузочное

устройство печи газоанализатора, откуда в ходе анализа он попадает в предварительно дегазированный графитовый тигель, нагретый до температуры, необходимой для выделения водорода только из оксидной плёнки без расплавления образца.

◆ Вторая стадия заключается в экстракции водорода из металла этого же образца, только происходит это при более высокой температуре в присутствии плавня (олова). Водород, выделившийся как на первой, так и на второй стадиях процесса анализа, после очистки от оксидов углерода поступает в детектор теплопроводности. Аналитическая программа обеспечивает возможность графически отображать процесс выделения водорода из образца и проводить обработку результатов измерений в выбранных единицах массовой доли (% или ppm).

Большой объём исследований и всесторонний анализ всех результатов, в том числе и полученных ранее, подтвердили правомерность предложенного алгоритма определения содержания водорода в облучённых циркониевых образцах методом высокотемпературной экстракции в потоке инертного газа (табл. 3).

Таблица З

Номер образца	Массовая доля водорода в металле, %					
	После удаления оксидной	После удаления водорода из				
	плёнки механическим спосо-	оксидной плёнки методом сту-				
	бом	пенчатого нагрева				
8	0,0040	0,0040				
9	0,0058	0,0052				
10	0,0056	0,0057				

Сравнительные результаты содержания водорода в металле образцов

На основании проведённых исследований установлено, что оксидная плёнка на облучённых изделиях из циркониевых сплавов может содержать различное количество водорода, которое не всегда коррелирует с толщиной оксидной плёнки. Это означает, что степень гидрирования циркониевых материалов в процессе облучения следует оценивать по содержанию водорода только в металле, что позволит проводить корректное сопоставление результатов газового и металлографического анализов.

Список литературы

1. Шишалова Г. В., Заморский Д. В., Повстянко А. В., Маёршина Г. И. Определение содержания водорода в облучённых циркониевых сплавах / Физика и химия обработки материалов. № 1, 2009. С. 19–22.

2. Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. М.: Энергоатомиздат, 1994, 256 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА И ЕГО ИЗОТОПОВ С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ЯР И ТЯР В УСЛОВИЯХ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМ РЕАКТОРЕ ИВГ.1М

Ю. Н. Гордиенко, Т. В. Кульсартов, Ю. В. Понкратов, И. Л. Тажибаева, В. В. Бакланов, Ж. А. Заурбекова, М. К. Скаков

Институт атомной энергии Национального ядерного центра, г. Курчатов, Казахстан <u>tima@physics.kz</u>

Введение

В настоящий момент ведутся масштабные исследования по различным аспектам создания и усовершенствования ЯР и ТЯР. Крупной областью в таких исследованиях являются материаловедческие испытания. Современное материаловедение решает вопросы, связанные с конструированием современных ядерных и термоядерных установок: с каждым годом увеличивается список свойств материалов, подлежащих изучению, расширяется диапазон воздействующих параметров, в которых эти свойства должны определяться, и, соответственно, разрастаются и усложняются методики и технические средства для проведения исследований.

В Институте атомной энергии Национального ядерного центра РК на реакторе ИВГ.1М (г. Курчатов) в течение нескольких лет различными методами проводились и проводятся в настоящее время многочисленные работы по исследованию процессов взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами в условиях реакторного облучения [1–11].

Актуальность проводимых исследований связана с проблемой водородопроницаемости конструкционных материалов термоядерных установок, которая возникла и существует в связи с использованием в будущих термоядерных реакторах (ИТЭР и ДЕМО) трития, диффузионные утечки которого создают ряд конструктивных трудностей и потребуют значительных затрат как при защите персонала и окружающей среды, так и при очистке теплоносителя от трития.

Еще одна причина пристального внимания к водородопроницаемости конструкционных материалов обусловлена тем, что концентрация водорода, устанавливающаяся в них при проникновении изотопов водорода, может оказаться близкой к значению, которое является критическим для материала с точки зрения его стойкости к водородному охрупчиванию.

В связи с этим возникает задача по определению основных параметров взаимодействия изотопов водорода с перспективными материалами в условиях комплексного воздействия факторов эксплуатации (температуры, изотопов водорода, нейтронного облучения и др.). Секция 4

Для решения данной задачи в ИАЭ НЯЦ РК был специально разработан и создан экспериментальный стенд ЛИАНА, который позволяет проводить эксперименты по изучению поведения изотопов водорода (и определению таких параметров взаимодействия как: коэффициенты диффузии, проницаемости, растворимости) в конструкционных материалах ТЯР в условиях, приближенных к условиям их реальной работы, т.е. при одновременном воздействии изотопов водорода, температуры и реакторного излучения.

В качестве источника нейтронного излучения в экспериментах служит исследовательский реактор ИВГ.1М.

Реактор ИВГ.1М

Реактор ИВГ.1М – исследовательский водо-водяной гетерогенный ядерный реактор корпусного типа на тепловых нейтронах с легководными замедлителем и теплоносителем и бериллиевым отражателем нейтронов (см. рис. 1).

Технические параметры реактора ИВГ.1М. следующие:

- тепловая мощность - 72 MBт;

 эффективный размер активной зоны – 548 мм;

высота активной зоны – 800 мм;

 содержание урана-235 в активной зоне – 4,6 кг;

– плотность потока тепловых нейтронов в центре экспериментального канала – $3,5\cdot 10^{14}$ н/(см²·с).

В табл. 1 приведены значения потока нейтронов при мощности реактора 6 МВт.

Активная зона реактора содержит 30 водоохлаждаемых технологических каналов, установленных в ячейках трех кольцевых рядов. В центральной части реактора расположен центральный петлевой канал с бериллиевым вытеснителем и корпусом физического экспериментального канала (ФКЭ).



Рис. 1. Реактор ИВГ.1М: 1 – центральный канал; 2 – корпус реактора; 3 – регулирующий барабан (РБ); 4 – привод исполнительного механизма РБ; 5 – железоводная защита

Таблица 1

Энергетическая группа	от 0 до 0,67 эВ	от 0,67 до 0,1·10 ⁶ эВ	от 0,1 до 10 МэВ	Интегральный поток
Нейтронный поток, 1/(см ² ·с)	$0,87 \cdot 10^{14}$	$0,42 \cdot 10^{14}$	$0,22 \cdot 10^{14}$	$1,5 \cdot 10^{14}$

Поток нейтронов в центре активной зоны реактора ИВГ.1М при работе на мощности 6 МВт

Корпус ФКЭ используется в качестве канала для размещения облучаемого ампульного устройства (АУ).

Экспериментальный стенд ЛИАНА

Экспериментальный стенд ЛИАНА позволяет проводить эксперименты по изучению процессов взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами ЯР и ТЯР различными методами (методом водородопроницаемости (ВП), методом газовой абсорбции и методом газовой термодесорбции (ТДС)), при температурах образца от 20 до 1300 °C и входных давлениях изотопов водорода до 10 атм.

Экспериментальный стенд функционально состоит из ампульного устройства (АУ) с диффузионной ячейкой, содержащей образец (см. рис. 2) и рабочего блока (на рисунке он выделен красной пунктирной линей.) На рис.2, а представлено ампульное устройство, которое используется в экспериментах, проводимых методом газовой абсорбции и ТДС, а на рис. $2, \delta$ представлена схема вакуумной системы стенда ЛИАНА с ампульным устройством, используемым в экспериментах по водородопроницаемости конструкционных материалов.

АУ состоит из экспериментальной ячейки с исследуемым образцом, электрического нагревателя, устройства газового охлаждения, термопар и соединительной трубы с фланцем.



Рис. 2. Схема вакуумной системы стенда ЛИАНА в экспериментах методом ВП и газовой абсорбции: 1 – ампульное устройство с образцом; 2 – исследуемый образец; 3 – термопары; 4 – датчик давления ConvecTorr; 5 – датчик давления ИКД-100; 6 – датчик давления ASG 2; 7 – азотная ловушка; 8 – форвакуумный насос; 9 – высоковакуумный насос; 10 – водородный фильтр; 11 – датчик давления ПМДГ; 12 – вакуумный вентиль; 13 – емкость для спектрально чистого водорода; S1, S2, S3 – массспектрометры: ИПДО-1 (с датчиком РМО-13), МХ-6407; RGA-100
Рабочий блок в свою очередь функционально состоит из вакуумной системы, системы очистки и напуска изотопов водорода и информационноизмерительного комплекса.

Вакуумная система экспериментального стенда позволяет проводить подготовку стенда к работе и создавать необходимые условия для проведения экспериментов. Вакуумная система состоит из форвакуумной и высоковакуумной частей, соединенных между собой трубопроводами с запорной арматурой. Данная система оснащена вакуумным насосом (HBP-5ДМ) с азотной ловушкой и магниторазрядными насосами (HЭМ-300, HOPД-100 и HOPД-250). Насос HBP-5ДМ с азотной ловушкой служит для предварительной откачки всей системы и обеспечивает минимальное давление для начала работы высоковакуумных магниторазрядных насосов. Насосы HЭМ-300, HOPД-100 и HOPД-250 создают необходимые условия (давление) в объеме ампульного устройства, измерительного тракта и в системе напуска изотопов водорода.

Система очистки и напуска экспериментального стенда обеспечивает напуск спектрально чистого водорода и его изотопов на входную сторону исследуемого образца. Очистка водорода и его изотопов осуществляется с помощью палладий-серебряного фильтра. Спектрально чистый водород для экспериментов набирается в накопительную емкость до заданного давления. Система очистки и напуска оснащена вакуумными и газовыми трубопроводами, запорной арматурой и вакуумным насосом для обеспечения периодической откачки и напуска водорода на входной стороне образца после цикла измерений.

Информационно-измерительный комплекс (ИИК) обеспечивает контроль и управление параметрами стенда в процессе подготовки и проведения научных исследований и масс-спектрометрическую регистрацию проникающих или выделяющихся газов из исследуемого образца.

На рис. 3 представлена структурная схема ИИК стенда ЛИАНА.

ИИК стенда ЛИАНА автоматизирован и представляет собой комплект программных и аппаратных средств, предназначенных для ввода сигналов первичных преобразователей (датчиков) в виде напряжения или тока, обеспечения согласования сигналов, гальванической развязки сигнальных цепей, цифровой передачи, обработки, регистрации и представления данных в единицах физических величин.

В ИИК реализованы следующие виды каналов:

– 8 каналов измерения температуры на основе термоэлектрических преобразователей (термопар) градуировки ХА и ХК, предназначенных для измерения температуры ампульного устройства;

 1 канал измерения температуры на основе термопреобразователя сопротивления ТСП100, предназначенного для измерения температуры холодного спая;

 1 канал измерения давления на основе датчика Сапфир-22ДИ, предназначенного для контроля давления в системе охлаждения ампульного устройства;

 5 каналов измерения разрежения (вакуума), предназначенных для контроля разрежения в измерительном тракте и трубопроводе подачи газа в ампульное устройство и накопительной емкости; – 7 каналов ввода и регистрации сигналов, соответствующих мощности реактора ИВГ.1М, поступающих от аппаратуры «Карпаты» СУЗ.

Регистрация прохождения изотопов водорода через образец производится с помощью масс-спектрометров, установленных в выходной камере и позволяющих определять парциальные давления остаточных газов с точностью ± 10 % в диапазоне давлений от 10^{-3} до 10^{-8} Па. Система нагрева ячейки АУ с исследуемым образцом выполнена на базе высокоточного регулятора температуры (ВРТ) и обеспечивает реализацию всех необходимых температурных режимов в проводимых экспериментах с точностью ± 2 °С. Измерение давления водорода и его изотопов в системах установки производится деформационным газоразрядным вакуумметром ВДГ-1, деформационным датчиком ИКД-100 и термопарным датчиком ConvecTorr.



Рис. 3. Схема системы автоматизации, контроля и регистрации экспериментального стенда

Инженерный АРМ (автоматизированное рабочее место) в составе ИИК расположен в помещении, защищенном от излучений реактора (см. рис. 4), и предусматривает режимы функционирования: предпусковой, пусковой и послепусковой обработки. Функции представления оперативной технологической информации, управление режимами наблюдения в реальном времени и регистрации данных реализованы на базе графического компьютерного терминала ПЭВМ IBM PC.

На рис. 5, *а* представлен вид окна управления ИИК и вид окна программы масс-спектрометрической регистрации ИИК – рис. 5, *б*.



Рис. 4. Пультовая экспериментального стенда ЛИАНА



Рис. 5. Вид окна интерфейса рабочей станции ИИК при проведении внереакторного эксперимента

В ходе многолетних исследований проведенных на стенде ЛИАНА были проведены реакторные эксперименты с большим числом предлагаемых к использованию конструкционных материалов и защитных покрытий. В табл. 1 указан температурный интервал исследуемых образцов кандидатных материалов и изотопы водорода, которые были исследованы в реакторных экспериментах. В экспериментах были получены основные параметры взаимодействия изотопов с кандидатными матералами такие как коэффициенты диффузии, константы проницаемости и растворимости изотопов водорода в исследуемых материалах.

Таблица 1

Материалы	Температура, °С	Изотопы	
Ванадий V	от 20 до 700	H, D	
Ванадиевый сплав V ₄ Cr ₄ Ti	от 20 до 700	H, D	
Нержавеющие стали:			
12X18H10T, MANET, F82H	ot 300 to 700	H, D, T	
(с/без покрытия), SS316IG	01 300 до 700		
(ITER Grade), никель Ni			
Сплав CuCrZr и медь Cu	от 400 до 700	H, D	
Литиевые материалы: керамика			
Li ₂ TiO ₃ (96 % ⁶ Li), свинцово-	от 200 но 1000	H, D, T	
литиевая эвтектика Pb ₈₃ Li ₁₇ ,	01 300 до 1000		
литий и литиевые КПС			
Бериллий TV-56	от 50 до 900	H, D	
Вольфрам W	от 700 до 1000	D	

Исследуемые материалы

Реакторные облучательные устройства для проведения экспериментов

Для реализации реакторных экспериментов по исследованию процессов взаимодействия изотопов водорода с различными материалами были сконструированы и изготовлены специальные облучаемые ампульные устройства (см. рис. 6). Ампульное устройство создавалось, исходя из задач исследования и характера технического обслуживания, связанного с этими задачами.

АУ обеспечивает размещение исследуемого образца на уровне центра активной зоны реактора ИВГ.1М. внутри корпуса физического экспериментального канала (ФКЭ), откачку объемов экспериментальной ячейки, подачу водорода и его изотопов в объем ячейки с образцом, регулировку и поддержание исследуемого температурного режима образца.

АУ включает в себя: экспериментальную ячейку, в которой размещался исследуемый образец; омический нагреватель (провод КТМС ХК), предназначенный для нагрева исследуемого образца; термопар для контроля и регистрации температуры образца и корпуса АУ; устройство газового охлаждения в виде одетого на экспериментальную ячейку кожуха охлаждения для поддержания исследуемой температуры образца при проведении реакторных экспериментов.

Ниже представлены технические характеристики ампульного устройства. Габаритные размеры ампульного устройства:

– длина 2300 мм;

– диаметр не более 60 мм.

Габаритные размеры экспериментальной ячейки:

- длина 120 мм;
- диаметр 28 мм.

Геометрия и размеры образца:

- образец типа круглой мембраны: диаметр 25 мм, толщина от 1 до 2 мм;

 образец трубчатый: трубка диаметром от 10 до 12 мм с толщиной стенки 1 мм и длиной 120 мм.

Мощность электрического нагревателя: от 400 до 600 Вт.

Максимальный расход газа в системе охлаждения: 60 г/с.

Термопары: хромель-алюмель (ХА), хромель-копель (ХК).

Температурный интервал образца: от 27 до 927 °С.

Рабочее давление газов:

- на входной стороне образца от 100 до 105 Па;

– на выходной стороне 10^{-5} Па.



Рис. 6. Экспериментальные облучательные ампульные устройства: *а* – эксперименты по водородопроницаемости (V, V4Cr4Ti, 12X18H10T, SS316IG, Ni, CuCrZr, Cu); *б* – эксперименты по проницаемости трития сквозь образец без покрытия и с покрытием (MANET, F82H); *в* – эксперименты по генерации и выделению трития из литий содержащих материалов (Li, Pb₈₃Li₁₇, литиевая КПС); *г* – эксперименты по термодесорбции (Be, литиевая КПС)

Результаты некоторых экспериментов, которые были проведены на экспериментальном стенде ЛИАНА

В экспериментах по исследованию процессов взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами, проводимых на экспериментальном стенде ЛИАНА, фиксировалась кинетика проникновения (выделения) изотопов водорода в КМ в условиях реакторного излучения и без, определялись основные параметры взаимодействия. При обработке во многих случаях оказывалось, что эффект влияния реакторного излучения на параметры взаимодействия изотопов водорода с исследуемыми материалами является значительным. В каждом из проведенных исследований факторами, приводящими к изменению параметров взаимодействия изотопов водорода с материалами, являются различные физические процессы, которые характерны для исследуемого материала при данных условиях.

Особо значимые эффекты влияния излучения на поведения изотопов водорода в испытуемых материала, выявленные в экспериментах, приведены ниже:

при исследовании водородопроницаемости нержавеющей стали SS316 IG было зафиксировано, что при температурах ниже 450 °C поток дейтерия сквозь исследуемый образец уменьшается, а время наступления стационарного потока сквозь образец увеличивается (см. рис. 7 и 8) [4];

– исследования водородопроницаемости бескислородной меди показали, что при температуре образца ниже 450 °C реакторное излучение ускоряет диффузию дейтерия сквозь медь (см. рис. 9), причем с уменьшением температуры этот эффект становился все более заметным [6].

 в экспериментах по исследованию взаимодействия водорода с литием был зафиксирован эффект влияния реакторного излучения на скорость взаимодействия изотопов водорода с жидким литием. (см. рис. 10 и 11) [5, 11].



Рис. 7. Кинетика проникновения дейтерия сквозь сталь SS316IG, на разных этапах эксперимента (при T = 400 °C и $P_{\text{Px}} = 500$ Па)



Рис. 8. Температурные зависимости коэффициента диффузии в нержавеющей стали SS316 IG

Эксперименты по проницаемости трития сквозь образец стали МАНЕТ без покрытия и с покрытием Al_2O_3 , нанесенного на образец различными способами, показали, что покрытие на основе Al_2O_3 , полученное методом опускания в раствор; более чем в 100 раз более эффективно, чем покрытие, полученное методом газофазного осаждения. В течение эксперимента не наблюдалось деградация покрытий [1].



Рис. 9. Нормированная на максимальный поток кинетика проникновения дейтерия сквозь образец меди, при температуре образца температуре 350 °C







Рис. 11. Температурные зависимости константы взаимодействия изотопов водорода с жидким литием в абсорбционных экспериментах

Заключение

В настоящей работе представлено описание экспериментального стенда ЛИАНА и конструкций различных ампульных устройств, которые были специально разработаны и созданы для проведения реакторных экспериментов по исследованию взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами. Опыт эксплуатации экспериментального стенда показал возможность проведения на нем экспериментов по определению параметров взаимодействия изотопов водорода с материалами ЯР и ТЯР в условиях реакторного облучения и позволил зафиксировать эффект влияния реакторного облучения на процессы взаимодействия изотопов водорода с исследуемыми конструкционными материалами.

Список литературы

1. Изучение особенностей проникания смеси изотопов водорода через низкоактивируемую сталь F82H / Т. В. Кульсартов и др. // Ядерная и радиационная физика: Материалы IV междунар. конф., Алматы, 15–17 сент. 2003.– Алматы: ИЯФ НЯЦ РК, 2003.

2. Investigation of hydrogen isotope permeation through F82H steel with and without a ceramic coating of Cr2O3–SiO2 including CrPO4 (out-of-pile tests) / E. A. Kenzhin, T. V. Kulsartov, Y. V. Chikhray // Fusion Engineering and Design. – 2006. – Vol. 81, Issues 1–7. – P. 701–705.

3. Studies of reactor irradiation effect on hydrogen isotope release from vanadium alloy V4Cr4Ti /T. V. Kulsartov, I. L. Tazhibaeva, V. P. Shestakov // Journal of the Nuclear Materials. – 2007. – Vol. 367–370, № 2. – P. 844–847.

4. Влияние реакторного излучения на процессы проникновения изотопов водорода сквозь нержавеющую сталь SS316IG / Е. А. Кенжин, И. Л. Тажибаева, Т. В. Кульсартов, Е. В. Чихрай, В. П. Шестаков // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. – 2008. – Вып. 2. – С. 36–40

5. Temperature Dependence of Rate Constant of Hydrogen Isotopes Interaction with Lithium Capillary-Porous System under Reactor Irradiation / I. Tazhibayeva, T. Kulsartov, Yu. Gordienko, A. Mukanova, Yu. Ponkratov, N. Barsukov, E. Tulubaev, E. Platacis, E. Kenzhin // Fusion Engineering and Design.– 2013.– Vol. 88, Issues 9–10.– P. 1731–1734.

6. Research of reactor radiation influence upon the processes of hydrogen isotopes interaction with materials of the fusion facility /A. O. Sadvakassova, T. V. Kulsartov, Ye. Yu. Tulubaev // Fusion Energy: Synopsis Book of 1st International Young Conference, Daejeon, Republic of Korea, 2010. – P. 28.

7. Исследование процессов проникновения дейтерия сквозь медь в условиях реакторного излучения / Ю.Н. Гордиенко и др. // Ядерная и радиационная физика: Доклады VII межд. конф., Алматы, 08–11 сентября 2009. – Алматы: НЯЦ РК, 2010. – С. 221–226.

8. Research of Reactor Radiation Influence upon Processes of Hydrogen Isotopes Interaction with Materials of the Fusion Facility / A. O. Sadvakassova, T. V. Kulsartov, I. L. Tazhibaeva, E. A. Kenzhin // Fusion Science and Technology. – 2011. – Vol. $60. - N_{2}$ 1T. – P. 9–15.

9. Study of Tritium and Helium Release from Li2TiO3 $\,/$ T. V. Kulsartov, I. L. Tazhibaeva, E. A. Kenzhin $/\!/$ Journal of the Nuclear Materials. – 2011. – Vol. 1. – P. 65–69.

10. Миграция трития в конструкционных и функциональных материалах ТЯР. Обзор и анализ результатов / Т. В. Кульсартов и др. // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами: Материалы школы-конференции, Звенигород, 24–28 октября 2011. – Москва: НИЯУ МИФИ, 2011. – С. 147–172.

11. Определение параметров взаимодействия водорода с жидким литием и литиевой капилярно-пористой системой (КПС) в условиях реакторного облучения / И. Л. Тажибаева, Т. В. Кульсартов, Ю. Н. Гордиенко, Ж. А. Заурбекова, Ю. В. Понкратов, Н. И. Барсуков, Е. Ю. Тулубаев, В. В. Бакланов, В. С. Гныря, Е. А. Кенжин // – Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез, 2013, том 36, вып. 4, с. 25–38.

УСТАНОВКА ДЛЯ СОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С МАТЕРИАЛАМИ ТЕРМОЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

А. А. Медников, Н. П. Бобырь, А. В. Спицын, А. В. Голубева

НИЦ «Курчатовский институт», Москва <u>cuprum.777@mail.ru</u>

Разработан проект установки для исследования накопления водорода и его изотопов в материалах термоядерных реакторов (ТЯР). На этой установке планируется осуществлять экспозицию образцов в атмосфере изотопов водорода (H_2 или D_2) при повышенных температурах и измерение сорбции водорода. Накопление водорода в материалах исследуется методом термодесорбционной спектрометрии (ТДС).

Введение

Развитие современного общества толкает человечество на поиски новых источников энергии. Более 50 лет идут исследования в области термоядерной энергетики. В связи с проектированием термоядерных энергетических реакторов (ДЕМО) и термоядерного источника нейтронов (ТИН) на основе токамака возникает необходимость в новых конструкционных материалах, более совершенных, чем те, которые используются в проекте строящегося термоядерного реактора ИТЭР. К этим материалам предъявляется ряд требований: низкая активируемость при облучении нейтронами высоких энергий, высокая теплопроводность, быстрый спад наведённой активности, малое сечение захвата нейтронов. Требование низкой активируемости ограничивает набор химических элементов. пригодных для создания материалов ТЯР (С, Si, Ti, Fe, Cr, V, Be, Li).

Во многих странах, в том числе в России, осуществляется разработка новых конструкционных материалов для нужд термоядерной энергетики. Эти материалы должны быть подвергнуты различным исследованиям, чтобы показать их пригодность к использованию в условиях ТЯР, сравнить свойства материалов различных производителей и выбрать наилучшие.

Один из компонентов термоядерного топлива – тяжелый изотоп водорода – тритий – радиокативен и дорог. Поэтому выбирая материалы для вакуумной камеры и защиты вакуумной камеры от воздействия плазмы, необходимо минимизировать накопление водорода в конструкциях ТЯР.

Следует учитывать, что в условиях ТЯР колоссальные потоки тепла и продуктов термоядерной реакции (высокоэнергетичных нейтронов и ионов) могут приводить к деградации материалов первой стенки, создавая различные типы дефектов, что может привести к росту захвата водорода. Поэтому необходимо также исследовать накопление в материалах ТЯР, поврежденных с целью имитации воздействий в ТЯР. Для проведения подобных исследований необходима специальная установка, позволяющая осуществлять эксперименты в условиях высокого вакуума с точным измерением всех необходимых величин.

Описание установки

Принципиальная схема созданного экспериментального стенда представлена на рис. 1. Установка состоит из двух камер: основной камеры (камеры измерений) и шлюзовой камеры. В качестве камеры измерений используется вакуумный объем из нержавеющей стали с присоединённой к нему кварцевой колбой общим объемом 10^{-3} м³. Для откачки используются мембранный насос Vacuubrand MD-4 и турбомолекулярный Pfeiffer Vacuum Hi-Pice 80. Остаточное давление в камере поддерживается не хуже 5×10^{-7} Па. Насыщение образцов в экспериментах может происходить в атмосфере водорода или дейтерия (H₂ или D₂) при давлении газа $10^{-3} - 10^4$ Па. Используемые в экспериментах газы предварительно очищаются палладиевым фильтром. Тонкая регулировка напуска газа осуществляется через игольчатый натекатель.



Рис. 1. Принципиальная схема установки: 1 – основная камера (камера измерений);
2 – шлюзовая камера; 3 – квадрупольный масс-спектрометр; 4 – турбомолекулярный насос Hi-Pice 80; 5 – мембранный насос MD-4; 6 – датчик давления PBR-260 (ионизационный);
7 – датчик давления ASG (деформационный);
8 – датчик давления Pirani;
9 – деформационный емкостной датчик «Baratron»; 10 – магнитный вакуумный ввод перемещения;
11 – кварцевая колба;
12 – внешний нагреватель

Нагрев образцов производится излучением от внешнего атмосферного нагревателя изготовленного из никель-хромовой проволоки, на которую подаётся напряжение с ЛАТР. Температура образца может варьироваться в диапазоне (293–1100) К. В ходе экспериментов температура стенок вакуумной камеры близка к комнатной, температура кварцевой колбы не превышает 450 К. Благодаря наличию шлюзовой камеры возможна быстрая смена исследуемых образцов без развакуумирования камеры регистрации. Смена образцов производится через вакуумное окно шлюзовой камеры. Образец закрепляется на магнитном вводе для перемещения между камерами. Давление в диапазоне $5 \times 10^{-10} - 10^5$ Па измеряется вакуумным аналитическим оборудованием (широкодиапазонным датчиком давления PBR-260, деформационный емкостной датчик «Baratron» CMR 363, деформационным вакууметром ASG-1000, вакууметром типа Pirani). Температура образца измеряется хромель-алюмелевой термопарой, приваренной к образцу.

Накопление изотопов водорода в образцах исследуется методом термодесорбции (ТДС). Метод заключается в нагреве образца и регистрации парциальных давлений выделяющихся газов. По полученным зависимостям парциальных давлений от времени можно рассчитать полное количество накопленных в образце частиц. Для регистрации спектра десорбирующихся из образцов частиц используется квадрупольный масс-спектрометр MKS MicrovisionIP. Для сбора данных используется программа LGraph2 (для записи давления с датчиков давления PBR-260 и ASG 1000 и показаний термопар). Калибровка квадрупольного масс-спектрометра проводится после каждого эксперимента.

Первые эксперименты

В качестве тестовых экспериментов была исследована сорбция дейтерия образца ванадиевого сплава V-4Cr-4Ti (10x15x3мм) производства ВНИИНМ им. А. А. Бочвара. Образец экспонировался в атмосфере дейтерия в диапазоне температур образца 373–623 К при давлении D₂.

В ходе эксперимента образец сначала нагревался до определённой температуры, после закрывалась откачка и напускался газ D_2 до значения давления 100 Па. Выдержка длилась 1 час. В ходе экспозиции измерялось изменение давления в основной камере. После насыщения образец охлаждался до 293 К. Далее проводился анализ методом термодесорбционной спектрометрии.

Результаты тестовых экспериментов

При выдержке в атмосфере дейтерия при постоянной температуре образец захватывал определённое количество частиц, что приводило к падению давления в камере (см. рис. 2). По разнице давлений, пользуясь формулой (1) определялось количество захваченных частиц

$$N = 2N_{\rm a}(p_1 - p_2)V/(RT), \tag{1}$$

где p_1 – давление газа в камере в начале насыщения (100 Па), p_2 – давление газа в камере в конце насыщения, T – температура газа, N_a – постоянная Авогадро, R – универсальная газовая постоянная, V – объём основной камеры.

Также определение количества захваченных частиц проводилось методом ТДС. При нагреве образца происходило выделение газа, что приводило к повышению давления, которое регистрировалось квадрупольным массспектрометром. Дейтерий выделялся преимущественно в составе молекул HD и D₂. Из зарегистрированных при прогреве образца парциальных давлений газов HD и D₂ (рис. 2) вычитался базовый (фоновый) сигнал. Поскольку сигнал, измеряемый масс-спектрометром, зависит от ряда факторов: установок самого масс-спектрометра, геометрии эксперимента, характеристик вакуумной системы, необходимо проводить калибровку квадрупольного массспектрометра.



Рис. 2. Падение давления в камере в ходе экспозиции образца V-4Cr-4Ti в газообразном дейтерии

Процесс проведения калибровки состоял в следующем: натекателем выставлялся некий поток дейтерия (который выбирается близким к максимальной скорости десорбции во время ТДС) и записывалось соответствующее значение давлений по показаниям масс-спектрометра для потоков газовыделения J_{HD+} и J_{D2+} . После установления стационарного давления в камере на определённый промежуток времени Δt отсекалась откачка, что приводило к росту давления Δp в основной камере. Из соотношения (2) получаем коэффициент *k*, связывающий давление газов, вышедших из образца с показаниями давлений газов квадрупольного масс-спектрометра.

$$\frac{\Delta pV}{\Delta t} = k \left(P_{J_{\text{HD}+}} + P_{J_{\text{D}2+}} \right), \tag{2}$$

где Δp – разница давлений в камере до и после напуска, V – объём камеры, Δt – промежуток времени между закрытием и открытием откачки, $P_{J_{\text{HD}+}}$ – значение давления, соответсвующее потоку HD⁺, $P_{J_{\text{D2}+}}$ – значение давления, соответсвующее потоку D₂⁺.

С помощью полученных термодесорбционных спектров находился поток газа Q, вышедший из образца за время нагрева и полное количество частиц, вышедших из образца за время ТДС. Далее этот поток переводился с помощью коэффициента $k_{4} = 3.5 \times 10^{19}$ част/торр.л из л.торр/сек в частицы (3)

$$N = k_{\rm q} Q. \tag{3}$$



Рис. 3. Термодесорбционные спектры масс HD и D₂, полученные при нагреве образца до 1000 К

Было проведено сравнение процентного содержания дейтерия в образце, полученного двумя описанными методами: по падению давления и по термодесорбционным спектрам (рис. 4). Процентное содержание дейтерия в образце было определено в предположении равномерного распределения дейтерия в образце, что было подтверждено в наши предыдущих работах.



Рис. 4. Зависимость концентрации дейтерия в образце V-4Cr-4Ti от температуры экспозиции при давлении 100 Па в течение 1 часа

Из приведенной зависимости видно, что метод термодесорбции дает меньшие концентрации дейтерия в образце. Возможно нагрев образца при регистрации ТДС до1100 К не достаточен, и часть захваченного дейтерия остается в материале.

Заключение

Сконструирована установка для проведения сорбционных и десорбционных измерений накопления изотопов водорода в материалах. Проведены первые исследования захвата дейтерия сплавом V-4Cr-4Ti. Планируется дальнейшее усовершенствование стенда. Для большей компрессии по водороду при откачке будет последовательно подсоединен второй турбомолекулярный насос. Планируется реализация возможности раздельной откачки основной и шлюзовой камер. Температура образца будет дополнительно измеряться пирометром, для безконтактного измерения с последующим сравнением с показаниями термопар. Планируется реализовать систему линейного нагрева образца до 1300 К излучением со скоростями нагрева в диапазоне – 0,1–10 К/сек.

РАСЧЕТНЫЙ КОД «TC-FNS» ДЛЯ DT ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА СТАЦИОНАРНОГО ТЕРМОЯДЕРНОГО РЕАКТОРА

С. С. Ананьев, А. В. Спицын, Б. В. Кутеев

НИЦ «Курчатовский институт», Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, 1/1, 123182 Ananyev SS@nrcki.ru

В работе рассматривается концепция дейтерий-тритиевого топливного цикла стационарного термоядерного реактора с мощностью синтеза более 10 МВт. Для сравнения приводятся данные для топливного цикла термоядерных установок большего (масштаба ДЕМО) и меньшего размеров (сферического токамака ТИН-СТ).

Для оценки распределения трития в системах гибридного реактора и элементов «тритиевого завода» в НИЦ «Курчатовский институт» был разработан расчетный код «TC-FNS». Код позволяет осуществлять расчет потоков и накопления трития в системах токамака. Входными параметрами для кода являются параметрамы токамака и его подсистем. Код учитывает механизмы потерь трития в топливном цикле (ТЦ) в связи с термоядерным выгоранием и β-распадом трития во всех системах.

Введение

В России разрабатывается концепция стационарного термоядерного источника нейтронов на основе токамака для научных исследований (нейтронная дифракция и пр.), для тестирования конструкционных материалов будуцих термоядерных реакторов, утилизации ядерных отходов, наработки топлива и для управления подкритическими ядерными системами. Для установки обязательной является система топливного цикла (ТЦ), которая обеспечивает оборот и переработку дейтерий-тритевой топливной смеси во всех системах термоядерного реактора: вакуумной камере, системе нейтральной инжекции, криогенных насосах, системах очистки, разделения и хранения трития, тритий-воспроизводящем бланкете. Существующие технологии нуждаются в существенном развитии, так как технические решения, выбранные в проекте ИТЭР, могут быть использованы, в таких установках лишь частично. В качестве существенных различий следует отметить значение коэффициента использования установленной мощности (КИУМ) более 0.3, потоков трития до 200 м³Па/с и высоких температур некоторых элементов реактора.

Для развития гибридной атомной энергетики, сочетающей ядерные и термоядерные технологии, НИЦ «Курчатовский институт» разработал и предложил программу создания термоядерных источников нейтронов на основе токамака. Программа предусматривает создание ряда экспериментальных и демонстрационных установок и стендов, а так же опытно-промышленного гибридного реактора (ОПГР). В частности, планируется строительство демонстрационного термоядерного источника нейтронов (ДЕМО-ТИН) для демонстрации готовности ключевых систем термоядерного источника нейтронов (ТИН) для работы в стационарном режиме а также компактного сферического токамака Глобус-МЗ/ТИН-СТ для физического обоснования возможности достижения необходимых для ТИН параметров в компактных системах. В случае успешной реализации ДЕМО-ТИН планируется строительство ОПГР с термоядерной мощностью 40 МВт и общей тепловой мощностью 500 МВт, который должен продемонстрировать возможность получения коммерческого продукта в виде электроэнергии и услуг по переработке радиоактивных отходов. Параметры рассматриваемых установок приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры	ТИН – СТ/ Глобус МЗ	ДЕМО-ТИН/ ОПГР
<i>R</i> , m	0.5	2.5–2.7
R/a	1.66	2.5–2.7
I_p , MA	1.5 5	
<i>B</i> _T , T	1.5	5
$n, 10^{20} \mathrm{m}^{-3}$	1-2	1
E_b , keV	130	500
P_b , MW	10	30
$N_{ m nbi}$	4	6
P_{EC} , MW	-	6
$S_{\rm wall},{ m m}^2$	13	130–188
$V_{\rm pl},{ m m}^3$	2.5	103–113
P_n/S , MW/m ²	0.2	0.2/0.3

Параметры установок ТИН-СТ, ДЕМО-ТИН и ОПГР

ТИН [1] является ключевой системой гибридного реактора и должен обеспечивать стационарный поток термоядерных нейтронов с мощностью более 10÷50 МВт, что близко к достигнутым импульсным значениям существующих установок JET и JT-60. В отличие от чистого термоядерного реактора без делящихся материалов необходимая мощность термоядерной реакции может быть до 100 раз меньше в связи с тем, что основное энерговыделение происходит в бланкете, содержащим делящиеся материалы. Поэтому к ТИН не предъявляется требование осуществления самоподдерживающейся термоядерной реакции, что существенно снижает требования к параметрам плазмы, что также приводит к уменьшению ожидаемых нейтронных и тепловых нагрузок на материалы ТИН (по сравнению с ДЕМО).

Для реализации программы создания ТИН необходимо выбрать режимы для стационарной работы токамака, провести испытание конструкционных и функциональных материалов и компонентов, систем топливного цикла, инжекции нейтральных атомов и электрон-циклотронного нагрева плазмы, продемонстрировать жидкосолевые технологии для бланкета гибридного реактора.

В качестве первого демонстрационного образца ТИН планируется создание стационарной установки со сверхпроводящей магнитной системой ДЕМО-ТИН. Температура плазмы должна составлять 1÷5 кэВ. Реакция поддерживаться пучками нейтральных атомов (общей мощностью до 30 МВт), инжекция которых будет осуществляться со смещением от оси. Поддержание тока плазмы осуществляться неиндукционными методами. Ожидаемые потоки нейтронов в установке составят 0.2 МВт/м². Проект предусматривает стационарный режим работы установки с КИУМ = 0.3. Для работы ТИН параметр Лоусона может быть $n_{\tau} E \sim 10^{19} \text{ м}^{-3}$ с, что существенно ниже, чем для термоядерного реактора [2]. До реализации проекта ДЕМО-ТИН необходимо продемонстрировать стационарную работу всех систем, входящих в состав установки: магнитной системы, систем нагрева плазмы, бланкета, системы топливного цикла, диагностик и систем дистанционного обслуживания. Кроме того, необходимо продемонстрировать работоспособность конструкционных и функциональных материалов в условиях ожидаемых тепловых и нейтронных потоков.

Требования к ТЦ токамака ДЕМО-ТИН, предназначенного для демонстрации термоядерных и гибридных технологий, предполагают возможность непрерывной работы системы до 5000 часов, дистанционное обслуживание, значительные запасы и расходы трития в ТЦ. Системы топливного цикла должны обеспечивать хранение топлива, ввод топлива в термоядерную плазму, откачку продуктов, сепарацию и очистку откачиваемого топлива, дообогащение топливной смеси до заданной концентрации и его хранение.

Вопросы обеспечения термоядерным топливом и оборота трития на термоядерных установках рассматривались во многих странах, в частности на установках JET и TFTR, а так же при проектировании установки ИТЭР [3–5].

Топливный цикл ТИН

Для поддержания термоядерного горения в плазму ТИН инжектируется топливо системами инжекции нейтральных атомов, пеллет-инжекции и газовыми клапанами. Дейтерий-тритиевая топливная смесь, а так же продукты термоядерной реакции и примеси откачиваются из диверторов вакуумной камеры и системы нейтральной инжекции крионасосами и топливная смесь очищается от примесей криоловушкой и мембранным фильтром. Примеси, содержащие тритий в форме химических соединений, направляется в систему очистки, представленную системой каталитического разложения химических соединений водорода и системой разделения сверхтяжеловодных соединений. После очистки небольшая часть топливной смеси с примесью протия должна проходить разделение с целью удаления примеси протия и дообогащение до заданного соотношения дейтерия и трития, после чего помещаться в систему долговременного хранения изотопов водорода [6].

Система топливного цикла спроектирована таким образом, что оборот топлива происходит за время не более 1–3 часов в зависимости от размера установки, количества и типа образовавшихся примесей. Система разделения изотопов используется только для удаления из топливной смеси примести протия, поскольку все системы ТИН используют смесь дейтерия и трития с равным содержанием D и T. Протий образуется в результате D-D реакции и ядерных реакций нейтронов с конструкционными материалами, а так же поступает в вакуумную камеру из материалов вакуумной камеры и в результате проникновения через корпус вакуумной камеры. В результате такого подхода, установка разделения изотопов перерабатывает от 0.5 до 5 % от общего потока топлива. Это также позволяет уменьшить общее количество трития в топливной системе и, следовательно, снизить потери трития за счет β -распада. На рис. 1 приведена общая схема топливного цикла ТИН.

После загрузки установки топливной смесью, необходимо иметь запас, достаточный для бесперебойной работы всех систем ТЦ в течение суток для её стабильного функционирования. В системе долговременного хранения изотопов водорода использованы геттерные накопители. Воспроизводство трития планируется в бланкете в результате (Li, *n*) реакций.



Рис. 1. Общая схема систем топливного цикла (толстая линия – трубопроводы со смесью газов (в том числе тритием), пунктирные линии – газопроводы для смеси дейтерия и трития (1:1), тонкие линии – газопроводы D₂, T₂, Не и др. (1 – система откачки диверторов; 2 – система откачки инжекторов нейтральных частиц; 3 – вакуумная камера и первая стенка; 4 – бланкет; 5 – криоловушки и система мембранного разделения газов; 6 – система долговременного хранения изотопов; 7 – система каталитического разложения химических соединений водорода; 8 – система переработки сверх-тяжеловодных соединений; 9 – систему разделения изотопов водорода; 10 – система газонапуска; 11 – система пеллет-инжекции; 12 – система нейтральной инжекции; 13 – мембранный фильтр; 14 – плазма

Система вакуумной откачки трубопроводов

Система вакуумной откачки трубопроводов используется в момент прогрева и удаления газов, содержащихся на поверхностях трубопроводов, соединяющих установки топливного цикла. Также дооснащенная дополнительным оборудованием система может использоваться для масс-спетрометрии газового состава смеси в трубопроводах во время работы установок и для поиска течей в трубопроводах.

В связи с недопустимостью выбросов трития в атмосферу в ТИН предусмотрены две независимые системы вакуумирования: одна для работы с тритийсодержащими газовыми смесями и вторая для газовых смесей не содержащих тритий. Трубопроводы для откачки тритийсодержащих смесей (и другие системы ТИН) имеют два рубежа защиты, которые предотвращают выбросы трития в атмосферу.

Система вакуумной откачки тороидальной камеры ТИН

Система вакуумной откачки тороидальной камеры предназначена для удаления газовой смеси, содержащей изотопы водорода, из областей диверторов тороидальной камеры ТИН. Также система обеспечивает циркуляцию газовой смеси от тороидальной камеры к системам предварительной очистки (для удаления углеводородных фракций) по принципу азотной ловушки и последующего мембранного разделения топливной смеси. Система рассчитана на потоки газа до 300 м³/сек.



Рис. 2. Схема функциональных элементов систем топливного цикла

Криосорбционные насосы откачки областей диверторов располагаются за нейтронной защитой и предназначены для откачки газовой смеси из вакуумной камеры ТИН и являются основным средством откачки в момент горения плазмы. В системах откачки ТИН предполагается использовать 24 (12+12) насоса, работающих в непрерывном цикле. В то время пока 4 насоса находятся в состоянии регенерации, остальные 20 работают. Аналогичный цикл работы предусмотрен для криопанелей инжекторов нейтральных атомов.

Цикличность регенерации крионасосов определяется из двух ключевых сообржений – падения сорбционной способности криопанелей при намораживании на них слоя толще некоторой величины и из соображения безопасности (содержания критического количества трития в одном помещении).

Установка для предварительной криогенной очистки газовой смеси

Установка предназначена для выделения из газовой смеси соединений и веществ с температурой конденсации более 77 К и направление этих веществ для дальнейшей обработке на установку каталитического разложения химических соединений. Для обеспечения непрерывного функционирования системы топливного цикла установка выполнена в виде двух идентичных камер (одна камера функционирует, другая в это время регенерируется).

Установка мембранной очистки газовой смеси

Установка предназначена для мембранной очистки водородосодержащих газовых смесей от примесей диффузионным палладиевым фильтром. Для эффективной работы мембранных фильтров требуется избыточной давление на поверхности мембраны, достигаемое за счет системы ресиверов и нагнетательных насосов. Из этих соображений считаем, что в систему будет поступать квазистационарный поток газа. Все элементы системы будут иметь модульную реализация для возможности масштабирования в соответствие требуемым потокам.

Газовая смесь изотопов водорода, прошедшая через мембранный фильтр практически в полном объеме направляется в системы инжекции ТИН для ввода топливной смеси в тороидальную камеру.

Установка каталитического разложения химических соединений водорода

Газовая смесь не прошедшая через мембранный фильтр, но содержащая изотопы водорода в виде химических соединений направляется в установку каталитического разложения соединений водорода. Система предназначена для химической очистки топливной смеси – выделения газов, содержащих изотопы водорода и удаления из смеси вспомогательных газов (Ne, Ar). Работа установки основана на принципе непрерывного каталитического разложения углеводородов метанового ряда с предварительным метанированием окислов углерода и удалением воды цеолитами.

В связи с тем, что система каталитического разложения химических соединений имеет характерное время цикла разделения, напуск газа в систему должен производиться периодически (периодичность выгрузки газовой смеси из системы такая же). При этом, газовая смесь, не прошедшая мембранные фильтры, будет накапливаться в буферном ресивере.

Установка переработки сверхтяжеловодных соединений водорода

Для выделения газовой смеси (вспомогательных газов) не содержащих тритий последовательно с установкой каталитического разложения химических соединений водорода используется установка переработки тяжеловодных отходов. Газовая смесь проходит окисление с образованием сверхтяжелой воды (в состав которой входят молекулы с содержанием трития) и последующее разложение соединений водорода для химической очистки топливной смеси – выделения газов, содержащих изотопы водорода. Работа установки основана на принципе предварительной сепарации и непрерывного каталитического разложения воды с окислением металла и получение изотопов водорода в газовой фазе.

Установки разделения изотопов

В ТЦ ТИН используется несколько установок для разделения изотопов, предназначенных для детритизации воды, воздуха, технических газов и масел до чистоты 99,9 % об., а также для удаления протия из топливной смеси (наличие которого может привести к снижению нейтронного выхода). Система депротизации обеспечивает разделение 1–5 % от общего потока топливной смеси.

В состав систем разделения изотопов входят буферные ресиверы для накопления газовой смеси между периодическими загрузками разделительных колонн. В связи с тем, что газовая смесь изотопов водорода из системы каталитического разложения должна также подвергаться разделению (депротизации), установка разделения включает несколько блоков различной производительности.

Основные накопители для дейтерия и трития

Геттерный накопитель предназначен для сбора и оперативного хранения изотопов водорода с целью их дальнейшей переработки и использования в составе комплекса ТИН. Для обеспечения непрерывности работы стендов топливного цикла, все накопители дублируются.

Система долговременного хранения изотопов водорода должна обеспечивать хранение всей топливной смеси для загрузки систем ТЦ ТИН. В стационарном режиме ТИН, в ней, будет находиться запас в количестве 20 % от общего количества в системе. В систему непрерывно поступает топливная смесь из установки мембранного разделения а также периодически из систем разделения изотопов. Проводимость системы до 300 м³/сек.

Инжектор примесных макрочастиц

Инжектор предназначен для восполнения потерь топливной смеси в термоядерной плазме и управление разрядом методом инжекции примесных макрочастиц и пылевых струй. В состав входят легкогазовые пушки с системой дифференциальной откачки на быстрых электромагнитных клапанах для отсечения потока ускоряющего газа в установку, а также газовые/электромагнитные инжекторы (с характерной скоростью инжекции топливных таблеток до 10 км/с) замороженной газовой смеси с заводом по изготовлению топливных пеллет.

Обеспечение газом инжекторов нейтральных частиц

Проектом ТИН-ДЕМО предусмотрено использование 6-и инжекторов нейтральных атомов с энергией 500 кэВ, для ТИН-СТ планируется использовать два инжектора с энергией 130 кэВ. Для функционирования системы нейтральной инжекции необходимо обеспечить снабжение топливом источников ионов и газовых нейтрализаторов. В зависимости от энергии ионов и полярности ионов в источнике, система газового питания будет существенно отличаться. Для источника нейтральных частиц с энергией 130 кэВ выгоднее использовать положительный источник ионов. В этом случае для нейтрализатора хватает газа из источника ионов. Для источника с энергией 500 кэВ выгоднее использовать источник отрицательных ионов (для увеличения доля ионов, перезарядившихся в нейтрализаторе). В таком случае напуск газа в инжектор и в нейтрализатор должны быть раздельные, при этом поток в нейтрализатор должен превосходить поток в источник в 4–5 раз (для формирования газовой мишени достаточной для оптимальной нейтрализации).

Расчетный код TC-FNS

Для оценки распределения трития в системах гибридного реактора и элементах «тритиевого завода» был разработан расчетный код «TC-FNS». Код позволяет осуществлять расчет топливных потоков и запасов в системах и элементах ТИН таких как вакуумная камера, крионасосы, система нейтральной инжекции, системы очистки топливной смеси и разделения изотопов, а также системе хранения трития. Входными параметрами для кода являются параметрами токамака и его подсистем (геометрические размеры токамака, время удержания частиц, плотность плазмы, термоядерная мощность, накопление водорода в материалах вакуумной камеры, энергия и мощность пучков нейтральных атомов, количество инжекторов, режимы эксплуатации крионасосов токамака и инжекторов, длительность циклов очистки топлива и эффективности ввода топливной смеси в плазму токамака). В расчетный код заложены режимы работы систем ТЦ для расчета накопления трития в элементах этих систем. Учитываются потери трития в топливном цикле вследствие термоядерного выгорания и β-распадом во всех системах.

В табл. 2 перечислены входные параметры, которые учитываются для вычисления потоков топливной смеси (трития) в различных системах ТЦ для двух рассматриваемых вариантов установки - ТИН-СТ и ТИН-ДЕМО.

Таблица 2

Входные параметры		ТИН-СТ	ТИН-ДЕМО
Объем вакуумной камеры, м ³		2.50	103
Площадь стенок вак. камеры, м ²		13	130
n плотность плазмы, м ⁻³		$5 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{20}$
Термоядерная мощность Pf, МВт		3	30
Время удержания частиц трl, мсек		50	200
Количество инжекторов, шт		4 (2+1+1)	6 (4+1+1)
Мощность NBI Pnbi, MBт		10	30
Энергия нейтральной инжекции, кэВ		130	500
Эффективность введения частиц	k(nbi)	100	100
топливной смеси	k(pellet)	90	90
в плазму, %	k(puff)	20	20
Поток газа в систему разделения изотопов (для удаления протия), % (от общего)		2	2

Основные входные параметры

Рассмотрим по отдельности системы ТИН, изображенные на рис. 2. В системах откачки ТИН предполагается использовать 24 насоса. Одновременно работают 20 из них. Из шести инжекторов нейтральных атомов в каждый момент времени работают 4 инжектора в то время как ещё два инжектора остановлены для регенерации криопанелей и регламентного обслуживания (рис. 3). Такой режим работы позволяет обеспечить квазистационарный режим работы всех систем (рис. 4).



Рис. 3. Системы откачки ТИН

Из соображений безопасности, в каждом помещении установки не должно содержаться более критического количества трития. На сегодняшний день, такое количество принято равным 100 г. Следовательно, в системах откачки верхних и, отдельно, нижних диверторов количество накопленного трития не должно превышать этого значения. Из этого соображения, максимальный период отепления криопанелей диверторных насосов составит 2 часа. И, соответственно, количество трития, содержащееся во всех 24 насосах, ограничено 200 граммами.



Рис. 4. Временная диаграмма режима работы системы откачки

Аналогично для системы нейтральной инжекции, ограничив накопление трития в каждом инжекторе 100 г, получаем период отепления насосов 50 минут и содержание трития во всех инжекторах 300 грамм. Согласно расчетам, потеря сорбционной способности криопанелей инжектора в связи с накоплением на них слоя атомов наступает позже момента накопления критического количества трития в системах этого инжектора. На рис. 5 показана временная диаграмма режима работы системы нейтральной инжекции.



Рис. 5. Временная диаграмма режима работы системы нейтральной инжекции

Газовая смесь из систем откачки, проходя через криосорбционные ловушки, попадает в систему мембранной очистки, для эффективной работы которой требуется избыточной давление над поверхностью мембраны (рис. 6). Считаем, что это давление будет достигаться за счет системы ресиверов и насосов, которые призваны обеспечить квазистационарный поток газа (рис. 7).



Рис. 6. Схема элементов системы мембранного разделения



Рис. 7. Временная диаграмма работы системы мембранного разделения



Рис. 8. Схема элементов систем очистки газовой смеси

Изотопная смесь, не прошедшая через мембранный фильтр, направляется для очистки и разделения в систему каталитического разложения химических соединений (рис. 8). Пройдя циклическую очистку в системе каталитического разложения, смесь направляется в систему переработки сверхтяжеловодных соединений, где также проходит циклическую очистку.

Смесь вспомогательных газов, очищенная от изотопов водорода, направляется в систему разделения и хранения этих газов. Тритийсодержащая газовая смесь направляется для хранения в геттерный накопитель, откуда поступает в модуль системы разделения изотопов.

В связи с тем, что эти системы имеют характерное время цикла разделения, напуск газа в системы будет производиться периодически. Чтобы не нарушать стационарный режим работы других систем ТЦ, предусматривается накопление газовой смесь в ресиверах для последующей загрузки ее в систему очистки. Общее одновременное содержание топливной смеси в этих системах будет складываться из смеси, накопленной в буферном ресивере, смеси, загруженной в обе эти системы а также смеси, находящейся в геттерном накопителе (рис. 9, 10).



Рис. 9. Временная диаграмма работы системы каталитического разложения хим. соединений



Рис. 10. Временная диаграмма работы системы переработки сверхтяжеловодных соединений

Изотопная смесь, прошедшая через мембранный фильтр практически в полном объеме направляется в системы инжекции ТИН. Таким образом, снижается суммарное количество топливной смеси в ТЦ ТИН. Для удаления протия из топливной смеси (наличие которого может привести к снижению нейтронного выхода) предусмотрена система разделения изотопов, которая обеспечивает разделение 0,5–5 % от общего потока (в стационарном режиме работы установки) – см. рис. 11. Аналогично системам каталитического разложения и переработки сверхтяжеловодных соединений, система разделения изотопов требует периодической загрузки газовой смесью. Следовательно, общее количество тритийсодержащей газовой смеси будет складываться из накопленной в буферном ресивере и находящейся в системе (рис. 13).



Рис. 11. Схема элементов системы разделения изотопов водорода



Рис. 12. Схема элементов системы хранения изотопов

Топливная смесь из системы мембранного разделения, а также систем(ы) разделения изотопов поступает в геттерный накопитель (рис. 12). Система долговременного хранения изотопов водорода должна обеспечить хранение всей топливной смеси для загрузки систем ТЦ ТИН. В стационарном режиме ТИН, в ней, будет находиться запас для обеспечения бесперебойной работы всех систем ТЦ (в количестве 20 % от общего количества). Циркулирующая топливная смесь будет проходить дообогащение до требуемой концентрации (D:T = 1:1) и направляться в системы инжекции ТИН минуя систему долговременного хранения (рис. 14).



Рис. 13. Временная диаграмма работы системы разделения изотопов водорода



Рис. 14. Временная диаграмма работы системы хранения изотопов

Стоит также учитывать содержание тритийсодержащей смеси в магистралях и трубопроводах ТЦ. Помимо этого, по мере детализации систем топливного цикла становится очевидным необходимость рассмотрения систем детритизации воздуха, воды, технических газов и масел а также лития для замыкания ТЦ. Возможно, в этих вопросах нам поможет опыт создания ИТЭРа.

В табл. 3 и 4 приведены расчетные значения топливных потоков и накопления трития в системах ТЦ для ТИН-СТ и ТИН-ДЕМО.

Для рассматриваемых вариантов установок, количество топливной смеси, необходимой для бесперебойной работы всех систем ТЦ равно 0.9 кг и 1.4 кг. Расход трития составит 0.3 и 1.8 кг в год, в том числе за счет распада трития 35 и 55 г в год для ТИН-СТ и ТИН-ДЕМО соответственно.

Таблица 3

Накопление трития в системах ТИН

Системы топливного цикла	ТИН-СТ, г	ТИН- ДЕМО, г	
Система инжекции нейтральных атомов	200	300	
Системы откачки	200	200	
Криоловушка и система мембранного разделения газов	27	27	
Система хранения изотопов водорода	112	178	
Система разделения изотопов водорода	74+37	198+100	
Система каталитического разложения	9.4	225	
Система переработки сверхтяжеловодных отходов	84	225	
Магистрали, ресиверы, насосы и пр.	124	124	
Плазма ТИН	0.0003	0.03	
Всего	882	1372	
Годовое выгорание трития	283	1817	
Количество трития в камере ТИН	400	500	

Таблица 4

ТИН-ДЕМО, ТИН-СТ, Системы топливного цикла г/с г/с $\underline{1.38 \cdot 10}^{-1}$ Система нейтральной инжекции 7.50.10 Система пеллет-инжекции 3.13.10 3.09.10 Система газовых клапанов 4.23.10 1.28.10 Плазма ТИН 3.13.10 $2.58 \cdot 10^{-1}$ Система откачки дивертора 1.93.10 4.55.10 Система мембранной очистки $1.74 \cdot 10^{-1}$ 6.57.10 Система каталитического $1.74 \text{E} \cdot 10^{-3}$ $6.57 \cdot 10^{-4}$ разложения $1.65 \cdot 10^{-3}$ Система переработки сверхтяжеловодных отходов 6.24.10 $1.30.10^{-3}$ $3.44 \cdot 10^{-3}$ Система разделения изотопов Геттерный накопитель 6.57.10 $1.74 \cdot 10^{-1}$

Топливные потоки через системы ТИН

Выводы

Рассмотрен дейтерий-тритиевый топливный цикл стационарного термоядерного реактора с термоядерной мощностью 3–50 МВт. В состав входят системы вакуумной откачки загрязнённого топлива (откачка вакуумной камеры и диверторов, откачка инжекторов нейтральных атомов), очистки откачиваемого топлива (криогенная, мембранная), удаления примесей и протия (каталитического разложения соединений и разделения изотопов), дообогащения топливной смеси до заданной концентрации и его хранения а также инжекции топлива (нейтральной инжекции, пеллет-инжекции, газовых клапанов) и примесей (аргон, литий, неон, гелий).

Полная циркуляция топлива в системе происходит за время 1–3 часов в зависимости от размера установки. Топливо, прошедшее через вакуумную камеру токамака, проходит очистку и дообогащение в стационарном режиме. Ожидаемые потоки топлива в системе могут достигать 200 м³Па/с. Система разделения изотопов используется только для удаления из топливной смеси примести протия, поскольку все системы ТИН используют смесь дейтерия и трития с равным содержанием D и T, что позволяет снизить нагрузку на систему разделения изотопов, которая перерабатывает от 0,5 до 5 % от общего потока и уменьшить общее количество трития в топливной системе. Уменьшение количества трития в системе, в свою очередь, позволяет снизить потери трития за счет β -распада.

Для оценки распределения трития в системах гибридного реактора и элементов «тритиевого завода» разработан расчетный код «TC-FNS». Код позволяет осуществлять расчет топливных потоков и запасов в системах токамака. Код учитывает механизмы потери трития в топливном цикле в связи с термоядерным выгоранием и β-распадом во всех системах.

Произведены расчеты потоков и накопления трития для сферического варианта ТИН-СТ и актуального варианта установки ТИН-ДЕМО.

Список литературы

1. B. V. Kuteev et al. // Plasma Phys. Rep. 36 2814 (2010).

2. B. V. Kuteev et al. // Steady-state operation in compact tokamaks with copper coils, Nucl. Fusion 51 073013 (2011).

3. C. Day, T. Giegerich. The Direct Internal Recycling concept to simplify the fuel cycle of a fusion power plant – Fusion Engineering and Design 88 (2013). 616–620.

4. M. Glugla et al. // ITER fuel cycle R&D: consequences for the design, Fusion Engineering and Design 81 (2006) 733–744.

5. S. Maruyama et al. // Fuelling and Disruption Mitigation in ITER SOFE 2009, San Diego CA.

6. S. S. Anan'ev et al. // Concept of DT fuel cycle for a fusion neutron source, Fusion Science and Technology, vol. 67 mar. 2015, http://dx.doi.org/10.13182/FST14-T1.

РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В АППАРАТЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДРОБИ ТИТАНА ГИДРИРОВАННОЙ

В. В. Попов

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров <u>arkad@triton.vniief.ru</u>

В статье приведены материалы расчетов физико-химических процессов в проектируемой установке для производства дроби титана гидрированной для биологической защиты реакторов.

Введение

В настоящее время существует потребность в создании эффективной биологической защиты ядерных реакторов [1]. Классическим подходом к созданию биологической защиты является создание и использование специальных видов бетонов, содержащих вещества, эффективно замедляющие быстрые нейтроны, поглощающие медленные (тепловые) нейтроны и γ-излучение [2]. Водород является одним из важных элементов, который должен присутствовать в таких бетонах в больших количествах. Для увеличения количества водорода в бетоне для биологической защиты в качестве заполнителя может использоваться гидрированная титановая дробь.

Важным является разработка и реализация эффективной технологии гидрирования титановой дроби, к качеству которой предъявляются достаточно жесткие требования. Во ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» ведутся работы по созданию установки для гидрирования дроби титана. Основным агрегатом установки является газостат, в котором происходят технологические процессы. При создании установки использовалось математическое моделирование физикохимических процессов внутри газостата и последующая оптимизация его конструкции для обеспечения выполнения технологических условий получения гидрированной титановой дроби.

Процесс гидрирование титановой дроби состоит из трех этапов – нагрева и активации, насыщения, остывания. Далее следует выгрузка продукта, загрузка сырья и техническое обслуживание установки. При моделировании этапа нагрева и активации важно было показать, как будет происходить разогрев газостата, выравнивание и установление температурных полей в нем. Моделирование второго этапа работы являлось самым важным ввиду потребности достаточно точного воспроизведения протекания реакции гидрирования. Поэтому для моделирования данного этапа пришлось первоначально моделировать отдельные эксперименты по насыщению дроби титановой с целью определения параметров уравнения описывающего протекание реакции. На данном этапе выполнялась оптимизация конструкции газостата путем изменения конструкции внутренних элементов газостата. Основным критерием при оптимизации было максимальное выравнивание поля температур внутри газостата, что позволило обеспечить равномерное гидрирование в течение всего времени. На последнем этапе основной задачей было показать возможность уменьшения времени остывания газостата за счет продувки газостата гелием с последующим охлаждением гелия на теплообменнике. Для этого потребовалось оценить различные режимы работы выбранной конструкции теплообменника с тем, чтобы эти данные использовать при моделировании. Также для этапов насыщения и остывания расчетным путем было показано, что градиент температуры, возникающий в стенке корпуса газостата ввиду охлаждения его наружной части, не приводит к переходу корпуса в зону пластических деформаций.

Для всех этапов технологического цикла выполнялось моделирование процессов теплопереноса методом конечных элементов, а для этапа гидрирования дополнительно производилось решение обыкновенного дифференциального уравнения, описывающего протекание реакции гидрирования. Задача решалась как двумерная осесимметричная ввиду конструкции газостата. Поскольку было выполнено моделирование различных вариантов конструкции газостата, то далее, для сравнения, приведены только данные по первоначальной (исходной) и окончательной конструкциям газостата.

Конструкция газостата и описание моделирования

Газостат является основным агрегатом установки и предназначен для выполнения всех технологических операций при получении дроби гидрированной титановой. Исходная и окончательная (выбранная по результатам расчетов) конструкция газостата представлена на рис. 1. Нагрев газостата может осуществляться от внешнего нагревателя, установленного на корпусе (исходная конструкция), или внешнего инфракрасного нагревателя, расположенного с зазором напротив ребер охлаждения (окончательная конструкция). Также для поддержания необходимой температуры на стадии получения гидрида используется тепло выделяемое в процессе протекания реакции гидрирования. Основное охлаждение осуществляется посредством ребер на корпусе газостата (печь после нагрева убирается) и посредством прокачки газа (водород, гелий или их смесь) через полость газостата. Охлаждение мест уплотнения выполняется посредством водяного охлаждения.

Конструкции газостатов различаются: количеством чашечек для расположения продукта; емкостью, формой и материалом чашечек; формой и размерами нижней части газостата и корпуса; наличием дополнительных элементов. Конструктивные изменения были внесены для выравнивания температур внутри массива чашечек, уменьшения теплопотерь в нижней части газостата и как следствие уменьшения теплового потока, приходящего на уплотнения корпуса, а также для увеличения эффективности охлаждения на стадии насыщения и охлаждения.

Теплофизические характеристики материалов газостата стандартные и брались из справочника [3]. Процессы излучения важные на стадии нагрева

и активации учитывались посредством нелинейной зависимости коэффициента теплопроводности внутренней среды (вакуум или водород) от температуры. Данная зависимость приведена в табл. 1 и была получена из рассмотрения тепловых потоков в зазоре между корпусом и массивом чашечек при нагреве при различных температурах. Излучение вносит наибольший вклад в теплоперенос, особенно при больших разностях температур. Вклад теплопроводности мал и проявляется в области низких температур, где градиенты малы и соответственно мал тепловой поток. Вклад конвективного теплопереноса также мал по сравнению с переносом тепла излучением, поскольку на стадии нагрева происходит вакуумирование, а на стадии насыщения градиенты температур намного меньше и вдобавок водород согласно конструкции аппарата подается по центральной трубке, течет от центра к корпусу и по пути поглощается титаном и нагревается. Поэтому для случаев вакуума и наличия водорода теплопроводность среды задавалась одинаковой зависимостью от температуры, в которой основную роль играет перенос излучением. Плотность и теплоемкость среды полости газостата соответствуют воздуху при давлении 10⁻² мбар в случае вакуума, водороду и гелию при давлении 1 бар на этапе гидрирования и остывания (реально давление изменяется, но такое грубое допущение не сильно влияет).



Рис. 1. Исходная (слева) и окончательная (справа) конструкции газостата (точками указаны места, для которых далее построены графики величин)

Таблица 1

				Теплопр	оводность
№	Наименование	Плотность, кг/м ³	Теплоемкость, Дж∕кг∙К	Темпера- тура, °С	Значение, Вт/м·К
1	Среда полости газостата (вакуум)	7.10 ⁻⁷	1000	0 200 400 500 700 800 1000	0,023 0,088 0,263 0,373 0,72 0,98 1,68
2	Среда полости газостата (водород и в скобках гелий)	0,089	14200 (5200)	0 200 400 500 700 800 1000	0,023 0,088 0,263 0,373 0,72 0,98 1,68

Теплофизические характеристики материалов

Во всех расчетах водяное охлаждение задавалось как поглощение тепла на области занятой водой (значения приведены в табл. 2). Значение получено с учетом объема области с водой и из допущения, что при температуре на входе равной 20 °C и температуре на выходе близкой к 100 °C (без парообразования) и расходе 50 см³/сек. из системы будет уноситься тепло подводимое к газостату при нагреве. Процесс парообразования при превышении значения 100 °C не учитывался, в расчетах производился лишь контроль не превышения температуры 100 °C.

Таблица 2

Удельное теплопоглощение в области с водой

Удельное теплопоглощение		
Температура, °С	Значение, Вт/см ³	
0	0	
20	0	
100	-38,45	
20 100	0 -38,45	

Этап нагрева и активации

На данном этапе необходимо нагреть газостат и исходную дробь титановую помещенную внутрь газостата с 20 °C до рабочей температуры и выдержать при этой температуре 1–3 часа. Во время всего этого процесса происходит вакуумирование полости газостата и охлаждение места уплотнения внизу корпуса. Суммарная тепловая мощность нагревательных элементов по результатам предварительных расчетов была выбрана 18–20 кВт для обеспечения относительно быстрого нагрева газостата. При моделировании работа нагревательных элементов задавалась в виде температурной зависимости удельного теплового потока, падающего на внешнюю стенку корпуса напротив массива чашек в случае конструкции с инфракрасным нагревателем, и в виде температурной зависимости удельного тепловыделения в случае конструкции с нагревательными элементами. В табл. 3 приведена температурная зависимость удельного теплового потока от нагревательных элементов и аналогичная зависимость удельного тепловыделения. Заданное уменьшение тепловой мощности нагревателя отражает управление нагревателем по показаниям установленных термопар.

Таблица З

Температура, °С	Удельный тепловой поток,	Удельное тепловыделение,	
	Bt/cm ²	Bt/cm ³	
0	4	4,58	
0,65 · Т _{рабочая}	3	3,44	
0,8· Т _{рабочая}	2	2,29	
T _{рабочая}	0	0	

Зависимость удельного теплового потока от нагревательных элементов

Полученные поля распределений температур на момент времени 18000 с (5 часов) для исходной и окончательной конструкций приведены на рис. 2. Графики изменения температур для обеих конструкций в точках указанных на рис. 1 приведены на рис. 3.



а) исходная конструкция б) окончательная конструкция Рис. 2. Распределение температур на момент времени 18000 секунд (5 часов) после начала нагрева



Рис. 3. Графики изменения температур в точках указанных на рис. 1

Этап насыщения

На данном этапе необходимо выдерживать во всем массиве чашек оптимальные условия для проведения реакции гидрирования, которые были определены ранее в исследованиях. Поскольку реакция гидрирования экзотермическая, то скорость протекания реакции зависит от отвода тепла из установки и от подачи водорода (температура и давление водорода над гидридом определяют поглощение согласно фазовой диаграмме на рис. 5 [4]). Основное охлаждение установки на данном этапе будет происходить за счет передачи тепла конвекцией и излучением от чашек на корпус и далее с корпуса в окружающую среду. Дополнительное охлаждение может быть организовано за счет замены водородной среды при низком давлении внутри установки на среду, представляющую собой смесь водорода и гелия, и принудительной прокачкой этой среды через теплообменник. При этом доля водорода в этой среде должна меняться в течение процесса. Несколько более эффективное основное охлаждение может быть достигнуто за счет принудительного обдува корпуса во время процесса. Но при этом следует учитывать, что сильное охлаждение корпуса может привести к большим температурным градиентам внутри стенки корпуса и как следствие к излишним механическим напряжениям, что может привести к недопустимым деформациям корпуса. При оптимизации конструкции газостата целью было добиться максимального выравнивания значений температурного поля внутри массива чашек и попадания минимальных и максимальных значений температур в течение всего времени насыщения в найденные на этапе НИР значения, а также снижения времени насыщения.

Кинетическое уравнение процесса гидрирования при моделировании было использовано следующее

$$\frac{dF(T,P)}{dt} = (1 - F(T,P)) f_{sorb}(T,P),$$

$$f_{sorb}(T,P) = C_a \exp\{-E_a/RT\} \ln\{P_j/P_{eq}\},$$

$$\ln\{P_{eq}\} = -E_1/RT + E_2/R.$$

Сюда входят следующие величины: F(...) – степень насыщения (количество гидрида, 0...1); $f_{sorb}(...)$ – функция, описывающая процесс гидридообразования; C_a – предэкспонента соответствующего процесса; E_a – энергия активации сорбции; P – давление водорода; E_1 , E_2 – энтальпия и энтропия процесса гидридообразования; P_{eq} – равновесное давление водорода над гидридом. В общем случае любая из этих величин может быть функцией от ряда других величин. Последнее выражение - уравнение Ван-Гоффа, определяющее равновесные давления P_{eq} . При этом процессы десорбции не учитывались поскольку данные режимы в технологическом процессе и в обрабатываемых экспериментах не реализовывались.

Величины, задающие протекание реакции гидрирования, определялись по справочникам и уточнялись по результатам экспериментов и приведены в табл. 4. Сутью экспериментов было равномерное медленное гидрирование малых количеств титановой дроби при постоянной температуре и постоянном равномерном напуске водорода. В экспериментах фиксировалось давление и ряд других параметров. Типичный график давления показан на рис. 4. На рис. 5 и 6 показана исходная фазовая диаграмма [4] и ее аппроксимация, использованная в расчетах. Отметим, что более правильным подходом являлось бы использование в расчетах фазовой диаграммы полученной в экспериментах на предполагаемом сырье.



Рис. 4. График изменения давления в эксперименте



Рис. 5. Фазовая диаграмма системы водород-титан [4]

Расчет этапа гидрирования производился аналогично этапу нагрева. Отличия состояли в том, что материал полости газостата выбирался с параметрами водорода – плотность 0,089 кг/м³ (при давлении 1 атм. и температуре 293К), теплоемкость 14200 Дж/кг·К. При задании параметров не учитывалось изменение плотности от температуры и давления, что по оценкам внесло не-
значительную погрешность. В качестве начальных данных использовалось распределение температур на момент времени 18000 секунд из предыдущего этапа расчетов. Начальная степень насыщения гидрида и давление водорода принимались равными нулю. Изменение давления задавалось алгоритмом, который добавлял или убавлял давление с некоторым шагом пропорционально отклонению температуры от рабочей температуры в точке контроля температуры (рис. 1). При этом давление ограничивалось минимальным равным 0 и максимально заданным значением. На боковой поверхности газостата задавались условия свободной конвекции.



Рис. 6. Аппроксимированная фазовая диаграмма

Таблица 4

Значения параметров для титана и его гидрида, использованные при расчете

№	Параметр	Степень на- сыщения	Значение
1	Энтальпия, кДж/моль	0-1	85,36 - 164,02
2	Энтропия, Дж/моль	0–1	18,04 - 177,98
3	Теплопроводность, Вт/м·К	-	1
4	Теплоемкость, Дж/кг·К	-	540
5	Плотность, кг/м ³ (60 % от кристалли-	-	2700
	ческой)		
6	Тепловой эффект реакции гидрирования,	_	165
	кДж/моль (на моль поглощенного водо-		
	рода)		
7	Предэкспоненциальный множитель сорб-	0–1	0,3–6
	ции		
8	Энергия активации сорбции, Дж/моль		71836

Полученные графики температур, степени насыщения в точках указанных на рис. 1 (только точки внутри массива чашек) для исходной и окончательной конструкций приведены на рис. 7, 8. Графики изменения давлений в моделируемом технологическом процессе на рис. 9. Распределения полей температур на моменты времени 15000, 28000, 40000 секунд и степени насыщения для моментов времени 15000, 28000, 40000, 50000 секунд приведены на рис. 10–13. Степень насыщения равная единице соответствует максимально возможному весовому проценту водорода в гидриде.





б) окончательная конструкция

Рис. 7. Графики изменения температур в точках указанных на рис. 1





б) окончательная конструкция

Рис. 8. Графики степеней насыщения в точках указанных на рис. 1

Из приведенных графиков, распределений температур и степеней насыщения видно, что разброс величин в исходной конструкции был высок. За счет проведенной оптимизации конструкции удалось снизить максимальный разброс температур внутри конструкции примерно в 6 раз, что обеспечивает попадание в оптимальный диапазон температур. Существенное улучшение распределения температур позволило уменьшить время насыщения (целевое давление в окончательной конструкции достигается к 27500 секунде, против 30300 секунд у исходной) и повысить однородность достигнутой степени насыщения в течение всего времени технологической операции. В исходной конструкции кроме высокой неоднородности степени насыщения наблюдается также существенное недонасыщение в некоторых областях. В окончательной конструкции к моменту выхода (27500 секунд) на максимальное давление почти весь объем продукта имеет степень насыщения согласно требованиям заказчика, а к моменту времени ~40000 секунд можно считать, что степень насыщения выравнивается до уровня, который определяется давлением и температурой согласно фазовой диаграмме.









Рис. 10. Температурные поля на момент времени 15000, 28000, 40000 секунд, исходная конструкция



Рис. 11. Температурные поля на момент времени 15000, 28000, 40000 секунд, окончательная конструкция



Рис. 12. Степени насыщения на момент времени 15000, 28000, 40000, 50000 секунд, исходная конструкция



Рис. 13. Температурные поля на момент времени 15000, 28000, 40000, 50000 секунд, окончательная конструкция

Отметим, что некоторая разница в степенях насыщения на рис. 17 в период с 15000 до 33000 секунд определяется разницей кинетики ввиду разницы температур.

Этап охлаждения

Этап охлаждения до температур менее 100 °С только за счет передачи тепла на корпус и далее в среду занимает более 20000 секунд. Поэтому для уменьшения времени остывания возможно прокачивать гелий через газостат и теплообменник. Ниже приведем оценки работы теплообменника.

Выбранный теплообменный аппарат (далее теплообменник) представляет собой набор из тонких стальных трубок длинной 1 метр. Внутрь трубок подается горячий газ, снаружи трубки охлаждаются водой. Газ внутри теплообменника может двигаться по всем трубкам в одном направлении (однопроходный теплообменник) или только по части трубок в одном направлении, а по другой части трубок в другом направлении (двухпроходный теплообменник). Параметры газа приведены в табл. 5 ниже. Необходимо было оценить эффективность работы данного теплообменника на приведенных режимах с тем, чтобы эти данные использовать на этапе расчета охлаждения газостата.

Сложностью данной задачи является расчет изменения температуры газа при течении вдоль трубок при необходимости учета сильной нелинейной зависимости параметров газа от температуры. Изменение параметров газа сильно может менять характер течения газа и как следствие коэффициент теплообмена со стенками трубок. Полноценное решение данной задачи требует одновременного решения 3-х мерной задачи газодинамики и теплопереноса для достаточно сложной конструкции.

Таблица 5

Мо	Гар	Темпера	тура, °С	Скорость потока, л/с		
JNO	1 83	Вход	Выход	Мин.	Макс.	
1	Водород	Т _{макс}	<100	1	37	
2	Гелий	Т	<100	1	37	

Параметры газа на входе в теплообменник

Поскольку требовалось сделать оценку работы, т. е. достаточно грубо оценить режим работы данного теплообменника, то расчет производился следующим образом. Сначала оценивался коэффициент теплоотдачи для различных крайних режимов течения газа в одной трубке. Далее оценивались процессы теплопередачи в последовательном наборе сегментов массива трубок вдоль теплообменника.

Расчетные инженерные формулы для определения коэффициентов теплоотдачи для случая течения газа и жидкости внутри круглой трубы приведены в книге [5]. Кинематическая вязкость, теплоемкость и теплопроводность водорода и гелия аппроксимировались по данным для нескольких температур. Зависимость вязкости и теплопроводности от давления в расчетах не учитывалась.

Для оценки режима течения сначала определялись значения чисел подобия Рейнольдса, Прандтля и Гретца. Определенный по числам подобия режим течения определял значения коэффициентов C, m, n, K в формуле для вычисления числа Нуссельта (Nu), значение которого можно использовать для определения коэффициента теплоотдачи (α , Вт/м·К):

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda} = C \cdot \operatorname{Re}^m \cdot \operatorname{Pr}^n \cdot K$$
.

Значения коэффициентов, числа Нуссельта и вычисленные значения коэффициентов теплоотдачи для некоторых температур приведены в табл. б. Было установлено, что почти во всем диапазоне условий реализуется ламинарный режим течения в длинной трубе, при котором число Нуссельта и коэффициент теплоотдачи зависят только от температуры и от характера газа, но не от скорости потока и размеров трубок. Только при низких температурах и высокой объемной скорости подачи водорода реализуется режим ламинарного течения в короткой трубе, при котором важны геометрические размеры трубки и скорость потока.

После того как были вычислены коэффициенты теплоотдачи можно оценить работу теплообменника. Как было указано выше, ввиду сложности задачи производилась оценка процессов теплопередачи в последовательном наборе сегментов массива трубок вдоль теплообменника.

Рассматривался массив трубок, разделенный по длине на 1000 равных частей. Для каждой части трубки рассчитывались: температура газа; плотность газа; масса газа; полная и удельная энергия газа; время нахождения порции газа в части трубки с учетом охлаждения и увеличения плотности газа; коэффициент теплоотдачи; температура стенки трубки и воды; энергия, переданная материалу стенки трубки и воде; потеря удельной энергии газом и переданная тепловая мощность. Ввиду большой теплоемкости воды и относительно малых тепловых потоков, скорость подачи воды в теплообменник может быть выбрана порядка 0,05–0,1 л/с (в крайних случаях до 0,5 л/с). При таких условиях и ввиду высоких коэффициентов теплоотдачи между стенками трубок и водой, разность температур между стенками трубок и водой будет минимальной, что отражено в расчетах в виде равенства температур стенки трубок и воды. Использовалась линейная интерполяция теплофизических характеристик.

Таблица б

	би Параметр			Режим	течения
No				Ламинарный поток	Ламинарный поток
112	Параметр		в длинной трубе	в короткой трубе	
				(Re<2000 и Gz<10)	(Re<2000 и Gz>10)
1	Коэффициент	С		3,66	1,86
2	Степень т			0	1/3
3	Степень п			0	1/3
4	Коэффициент <i>К</i>		1	$\left(\frac{d}{L}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{\mu}{\mu_{\text{стенка}}}\right)^{0,14}$	
5	Число Нуссельта			3,66	4.39
	$d \cdot d$		11 12	(кроме водорода при	(для водорода при
	$Nu = \frac{1}{\lambda} = 0$	$\cdot \operatorname{Re}^{m} \cdot \operatorname{P}$	$\mathbf{r}^{\prime\prime}\cdot\mathbf{K}$	V _{газа за сек.} < 35,5 л/с	V _{газа за сек.} < 35,5 л/с
				и T = 20 °C)	и T = 20 °C)
6	Коэффициент теплоотлачи	водород	$T = 20 \ ^{\circ}\mathrm{C}$	47,58	57,19
	α Вт/м·К	$T = 0.5 \cdot T_{\text{pat}}$		82,35	-
	o, D1/14 IC		$T = T_{\text{pab.}}$	107,71	-
		гелий <i>T</i> = 20 °C		39,21	_
			$T = 0, 5 \cdot T_{\text{pa6.}}$	58,82	_
			$T = \overline{T_{\text{pab.}}}$	77,91	_

Значения коэффициентов в формуле и числа Нуссельта, вычисленные значения коэффициентов теплоотдачи

Для более точного моделирования тепловых процессов в установке при охлаждении необходимо иметь оценку зависимости тепловой мощности охлаждения от температуры газа на входе при различных расходах газа. Данные расчеты представлены в табл. 7 и использованы в расчетах режимов охлаждения.

Для окончательной конструкции газостата был произведен расчет охлаждения с рабочих температур в конце этапа насыщения (30000 секунд) до температур ниже 100 °С. При этом использованы допущения, что через газостат прокачивается 18,5 л/с гелия (средний расход), который успевает внутри газостата нагреться до температуры внутренних частей газостата и таким образом охладить их. Расчет выполнялся аналогично предыдущим этапам. Параметры внутренней среды газостата соответствовали гелию при рабочих температурах. Охлаждение гелием моделировалось в виде теплопоглощения на охлаждаемых внутренних деталях газостата. Удельное теплопоглощение задавалось в зависимости от температуры согласно табл. 7 (скорость гелия 18,5 л/с) и объема охлаждаемых деталей. В качестве начальных условий было взято распределение температур с этапа насыщения на момент времени 30000 секунд. Графики изменения температур в различных точках (согласно рис. 1) окончательной конструкции приведены на рис. 14.

Таблица 7

Режимы работы теплообменника при различных температурах газа на входе

№	Газ	Вариант расчета	Параметр	Температура газа на входе,					
				% от рабочей температур		атуры			
				100	83,8	67,7	51,6	35,5	19,4
1	Η	Малый расход газа - 1 л/с ,	Тепловая	0,78	0,65	0,52	0,39	0,26	0,13
		расход воды - 0,1 л/с	мощ-ть, кВт						
2	1	Средний расход газа – 18,5	Тепловая	13,60	11,28	8,98	6,70	4,44	2,20
		л/с , расход воды - 0,1 л/с	мощ-ть, кВт						
3	1	Большой расход газа - 37 л/с ,	Тепловая	24,43	20,13	15,89	11,72	7,65	3,72
		расход воды - <mark>0</mark> ,1 л/с	мощ-ть, кВт						
4		Большой расход газа - 37 л/с ,	Тепловая	25,99	21,40	16,87	12,43	8,10	3,93
		расход воды - <mark>0</mark> ,5 л/с	мощ-ть, кВт						
5	He	Малый расход газа - 1 л/с ,	Тепловая	0,56	0,47	0,37	0,28	0,19	0,09
		расход воды - <mark>0</mark> ,1 л/с	мощ-ть, кВт						
6	1	Средний расход газа – 18,5	Тепловая	9,87	8,22	6,56	4,92	3,27	1,63
		л/с , расход воды - 0,1 л/с	мощ-ть, кВт						
7	1	Большой расход газа - 37 л/с ,	Тепловая	17,90	14,81	11,75	8,72	5,74	2,82
		расход воды - 0,1 л/с	мощ-ть, кВт						
8]	Большой расход газа - 37 л/с ,	Тепловая	18,76	15,51	12,30	9,12	6,00	2,95
		расход воды - <mark>0</mark> ,5 л/с	мощ-ть, кВт						

Температура от времени



Рис. 14. График изменения температур при остывании

Из приведенных графиков видно, что подобное охлаждение гелием позволяет существенно сократить время остывания газостата. К моменту времени 10000 секунд можно считать охлаждение законченным. Еще более эффективным остывание можно сделать посредством принудительного обдува корпуса газостата снаружи, но при этом следует помнить о том, что сильное охлаждение внешних слоев корпуса может привести к недопустимым напряжениям в корпусе ввиду больших градиентов температуры.

Стоит отметить, что здесь принято допущение о быстрой передаче тепла от металлических внутренних частей газостата газу. В реальности нагрев газа внутри газостата, скорее всего, будет происходить медленнее. Поэтому стоит ожидать меньшей эффективности охлаждения, чем в расчете. В любом случае стоит ожидать снижение времени охлаждения в 2 раза.

Заключение

В результате проведенных расчетных работ была оптимизирована конструкция газостата, входящего в состав установки для получения дроби гидрированной титановой, и показано следующее.

1) Окончательный вариант конструкции газостата обеспечивает достаточно равномерное распределение температур внутри массива чашек и поддержание температуры всех чашек в оптимальном диапазоне в течение всего процесса насыщения.

2) Выбранная конструкция газостата позволяет достичь заданного весового содержания водорода в дроби гидрированной титановой за время порядка 28000 секунд. Донасыщение и окончательное выравнивание весового содержания водорода происходит за время порядка 35000 секунд.

3) Согласно результатам моделирования длительность этапов составляет:

– нагрева и активации – 15000–18000 с;

– насыщения – 28000-35000 с;

- охлаждения - 5000-15000 с (в зависимости от выбранного режима).

Что позволяет провести весь технологический цикл гидрирования за время 48000-68000 секунд (13,3–18,9 часа). То есть полный технологический цикл с учетом времени на обслуживание установки и перезагрузки продукта может быть установлен 24 часа.

4) Выбранный для использования в установке теплообменник позволяет утилизировать значительные количества тепла и, таким образом, сократить время охлаждения газостата более чем в 2 раза на умеренных режимах работы.

Список литературы

1. В. И. Павленко, Ш. М. Рахимбаев, В. М. Береснев, Д. А. Колесников, И. И. Кирияк. Бетон биологической защиты для ядерных реакторов РБМК // ISSN 1562-6016. ВАНТ. № 2(78). 2012.

2. Биологическая защита ядерных реакторов: Справочник / Сокр. пер. с англ. // Под ред. Ю. А. Егорова. М.: Атомиздат, 1965, 328 с.

3. Тепловые свойства веществ // Справочная таблица. М.: ЦНИИатоминформ, 1979.

4. A. San-Martin, F. D. Manchester. The H-Ti (Hydrogen-Titanium) System // Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol. 8, N 1, 1987.

5. Х. Уонг Основные формулы и данные по теплообмену для инженеров // М.: Атомиздат, 1979.

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ АНАЛИЗА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В. В. Тихонов, А. А. Юхимчук, Р. К. Мусяев

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Capoв <u>arkad@triton.vniief.ru</u>

Представлены компактные спектроскопические зонды, которые позволяют регистрировать спектры комбинационного рассеяния света (КРС) газов при давлениях до 4000 атм в режиме реального времени и без отбора проб. Приведены результаты по определению состава газовых смесей изотопов водорода с помощью спектроскопии КРС, полученных из металлогидридных источников при давлениях до 1500 атм.

1. Введение

В настоящее время определенный интерес представляют исследования систем металл-водород при высоких давлениях. В ряде случаев использование гидридов металлов, полученных при высоких давлениях, может оказаться полезным [1]. Кроме того, использование металлогидридных источников высокого давления значительно упрощает проведение экспериментов с водородом при высоких давлениях [2, 3]. При проведении таких работ может возникнуть необходимость определения состава газовой смеси изотопов водорода. Наиболее подходящим методом для получения данных о составе газовой смеси изотопов водорода является спектроскопия комбинационного рассеяния света [4–7]. Однако, использование этого метода при высоких давлениях связано с определенными сложностями. Ранее метод спектроскопии КРС уже применяли для определения концентраций изотопов водорода в их смесях [4, 6], как при давлениях ниже 1 атм [4], так и при давлении 7 атм [7].

Основным затруднением, которое возникает при использовании оптических методов для исследования составов газов при высоких давлениях, является реализация ввода и вывода оптического излучения в исследуемом объеме. В рамках данной работы был разработан оптоволоконный зонд высокого давления, с помощью которого были получены спектры КРС протия при давлениях до 4000 атм, а так же спектры КРС смесей изотопов водорода, полученных с использованием металлогидридных источников высокого давления.

2. Экспериментальная часть

2.1. Регистрация спектров КРС протия при давлении до 4000 атм с использованием оптоволоконного зонда высокого давления

На рис. 1 представлена фотография оптоволоконного зонда высокого давления. Зонд состоит из корпуса длиной 35 мм и диаметром (по самой широкой части) 15 мм, изготовленного из нержавеющей стали. В корпусе выполнены два отверстия, в которых герметично установлены оптические волокна диаметром 600 мкм (диаметр световодной части 400 мкм), на свободных концах волокон установлены оптические разъемы для подключения к источнику возбуждающего излучения и к монохроматор-спектрографу. По одному из оптических волокон в объем с исследуемым газом подается излучение лазера (используется непрерывное излучение с длиной волны 532 нм, мощностью 200 мВт), вызывающее в молекулах среды комбинационное рассеяние света, по другому оптическому волокну регистрируемое излучение КРС передается на монохроматор-спектрограф для дальнейшей обработки.



Рис. 1. Оптоволоконный зонд высокого давления: А – общий вид, Б – вид торцевой поверхности зонда

С использованием описанного оптоволоконного зонда были получены колебательно-вращательные спектры КРС протия при давлениях до 4000 атм, при этом для подачи газа в исследуемый объем использовался металлогидридный источник высокого давления. На рис. 2 представлена зависимость площади и высоты пика 682,98 нм Q_1 -ветви протия в зависимости от концентрации, для удобства представления на одном графике величины площади и высоты пика на наименьшее свое значение. Известно, что интенсивность излучения КРС (а значит и интенсивность пика в спектре КРС) прямо пропорциональна концентрации молекул [8]. Однако, из рисунка видно, что, начиная со значения ~420 атм зависимость площади пика от концентра-

ции перестает быть линейной. В тоже время зависимость высоты пика от концентрации сохраняет линейную зависимость во всем диапазоне давлений, при которых были получены спектры КРС.

Это связано с тем, что при увеличении концентрации молекул происходит уширение спектральных линий в результате столкновений частицы с частицами ее окружающими (штарковское уширение спектральных линий) [8]. Уширение линий вызвано изменением положений уровней энергии частицы под действием электрических полей окружающих ее частиц. Такой эффект возникает когда продолжительность столкновений достаточно велика и электрические поля окружающих частиц можно считать медленно меняющимися, т. е. квазистатическими [8]. Для того, чтобы наглядно продемонстрировать уширение спектральной линии с ростом концентрации, воспользуемся таким параметром как полуширина пика (FWHM). На рис. 3 представлена зависимость полуширины пика 682,98 нм Q₁-ветви протия от концентрации.



Рис. 2. Зависимость площади и высоты пика 682,98 нм Q₁-ветви протия в зависимости от концентрации (площадь и высота нормированы на свое минимальное значение)



Рис. 3. Зависимость полуширины пика 682,98 нм Q₁-ветви протия в зависимости от концентрации

Следует отметить, что уширение пиков с повышением концентрации характерно и для остальных пиков спектра КРС протия, как колебательных так и вращательных. Так же уширение пиков характерно для спектров смесей изотопов водорода. Поэтому для определения относительных концентраций компонентов смесей при высоких давлениях необходимо использовать высоту пика в качестве меры интенсивности пика. Определение состава смеси по площадям соответствующих пиков может привести к неправильным результатам анализа из-за нелинейности зависимости площади пика от концентрации.

2.2. Регистрация спектра КРС газовой смеси изотопов водорода при давлении 1500 атм

На рис. 4,а представлен спектр КРС смеси изотопов водорода, полученной с использованием протиевого и дейтериевого металлогидридного источника высокого давления. Изначально в исследуемый объем из источника подавался дейтерий до давления 700 атм, после этого газ дожимался протием до давления 1500 атм. Таким образом, общее давление смеси составляло 1500 атм, спектр КРС получен за время экспозиции 2 с.



Рис. 4. Спектр КРС: а) смеси изотопов водорода при давлении 1500 атм; б) спектр КРС газа, выделившегося из металлогидридного источника

По приведенному на рис. 4,а спектру был определен относительный состав газовой смеси: $H_2 - 48,0 \%$, $D_2 - 49,5 \%$, HD - 2,5 %. Содержание HD в итоговой смеси можно объяснить либо быстропротекающей реакцией гетерогенного изотопного обмена, либо присутствием примеси какого-либо изотопа в одном из источников. Для проверки этого предположения нами был проведен анализ газа, выделяющегося из металлогидридного источника, методом спектроскопии КРС.

На рис. 4,6 представлен спектр КРС газа, выделившегося из металлогидридного источника, насыщенного дейтерием (давление газа 20 атм, время экспозиции 40 с). В спектре присутствуют интенсивный пик дейтерия ~632 нм, соответствующий Q₁-ветви, и еще серия пиков дейтерия S₁-ветви со слабой интенсивностью (диапазон длин волн 635-655 нм). Так же в спектре присутствуют два слабоинтенсивных пика соответсвующих HD. Анализ полученного спектра показал, что состав газовой смеси D₂ – 99,2 %, HD – 0,8 %. Пиков, соответствующих чистому протию нами зарегистрировано не было. Повидимому, концентрация протия в газе, полученном из источника, была очень мала и находилась ниже предела обнаружения H_2 для нашего метода анализа.

Анализ газа, полученного из металлогидридного источника, насыщенного протием, не выявил присутствия каких-либо примесей. Таким образом, присутствие HD в исследуемой нами смеси при давлении 1500 атм, скорее всего, является следствием как наличия примеси протия в исходном дейтериевом источнике, так и следствием протекания реакции гетерогенного изотопного обмена.

Заключение

Разработан оптоволоконный зонд, позволяющий проводить спектроскопический анализ газов при высоких давлениях. С помощью зонда были получены спектры комбинационного рассеяния протия при давлениях до 4000 атм. Зафиксировано штарковское уширение спектральных линий, начиная с давления ~ 420 атм, вызванное столкновением молекул друг с другом.

Был зарегистрирован также спектр протий-дейтериевой газовой смеси, полученной с помощью металлогидридных источников, при давлении 1500 атм. Анализ полученных спектров позволил выявить наличие примеси протия в источнике, насыщенном дейтерием.

Описанный оптоволоконный зонд позволяет применить метод спектроскопии комбинационного рассеяния света для исследования состава газовых смесей при высоких давлениях.

Список литературы

1. Б. Барановский. Системы металл-водород при высоких давлениях водорода. В сб. Водород в металлах 2. Прикладные аспекты. Пер. с анг. – М.: Мир, 1981. С. 190–240.

2. A. N. Golubkov, S. K. Grishechkin, A. A. Yukhimchuk. System for investigation of hydrogen isotopes – solid body interaction at 500 MPa, International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 26, (2001), 465–468.

3. A. N. Golubkov, A. A. Yukhimchuk. Sources of gaseous high pressure hydrogen isotopes, Journal Moscow Physical Society. Vol. 9, N 3, (1999), 233–230.

4. R. H. Sherman, J. R. Bartlit, D. K. Viers. Experimental results from hydrogen/deuterium distillations at the Tritium Systems Test Assembly, Fusion Technology. Vol. 6, (1984). 625–628.

5. Y. Chaufour, D. Devillard, K. Danger, D. Dall'ava, H. Berger. Analysis of hydrogen isotopes by Raman spectroscopy and optical fibres, Fusion Technology. Vol. 2, (1996), 1253–1256.

6. D. H. W. Carstens. Use of laser-Raman spectroscopy for studies of hydrogen isotope exchange over metals. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge. 164, 1185. 1989.

7. D. H. W. Carstens, P. D. Encinias. J. Less-Common Met. 172–174, 1331. 1991.

8. М. А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. Изд. 2-е. – М.: Эдиториал УРСС, 2001.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КОНВЕРТОР ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ГИДРОФОБНОГО ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Н. А. Иванова¹, Т. С. Контуганова², С. А. Марунич¹, Ю. С. Пак¹

¹ ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва ² ФГУП «Производственное объединение "Маяк"», Озерск ivanovana.1989@mail.ru

Эксплуатация ядерных объектов сопряжена с образованием радиоактивного изотопа водорода – трития. Технология очистки от трития основана на реакции изотопного обмена между водородом и водой. Важным требованием этого процесса является безопасность и надёжность верхнего узла обращения потоков, в качестве которого может использоваться низкотемпературный конвертор водорода на основе гидрофобного платинового катализатора. В первой части настоящей работы было показано, что, при окислении стехиометрических количеств водорода в кислороде, на катализатор воздействует значительная тепловая нагрузка. Локальные перегревы приводят к деформации полимерного органического носителя. Следствием становится падение каталитической активности в 3 раза, что приводит к ограничению ресурса работы реактора. Более перспективной областью применения данного конвертора можно считать окисление низких кониентраций водорода. Так как в условиях незначительных тепловых нагрузок, ресурс работы катализатора практически не ограничен. Вторая часть экспериментов была посвящена изучению процесса низкотемпературного окисления микропримесей водорода (менее 4%) в кислороде и воздухе на гидрофобном катализаторе РХТУ-ЗСМ с одновременным охлаждением реакционной зоны прямым контактом с водой. Было показано, что при окислении водорода в кислороде и воздухе (поток воздуха 6 л/ч) во всем диапазоне концентраций водорода эффективность окисления превышала 99,9 %. Окисление микроконцентраций водорода в воздухе проводилось до уровня 2 ррт при потоке воздуха равном 6 л/ч, температура не превышала 30 °С. Таким образом, привлекательным и перспективным является практическое применение конвертора в качестве устройства для окисления газообразных тритий-дейтерий содержащих отходов, радиолитических сдувок в хранилищах ЖРО, а также утилизации взрывоопасной гремучей смеси. Данная технология позволит не только снизить температуру процесса, но и локализовать вероятно присутствующий тритий в жидкой фазе.

Введение

Важным требованием установок, основанных на реакции изотопного обмена между водородом и водой, в том числе на гидрофобном платиновом катализаторе РХТУ-3СМ [1], является надёжность и безопасность верхнего узла обращения потоков, в качестве которого можно рассматривать каталитический конвертор водорода. В этом случае, основной характеристикой реактора является ресурс его непрерывной работы. Также конвертор возможно применять в качестве устройства для окисления примесей водорода радиолитического происхождения в воздухе рабочей зоны ядерных и термоядерных объектов.

1. Окисление водорода в стехиометрической смеси с кислородом 1.1. Экспериментальная установка

Для исследования процесса низкотемпературного каталитического окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом был разработан экспериментальный стенд, принципиальная схема которого представлена на рис. 1. Основными узлами установки являются: источник водорода и кислорода – электролизёр с твёрдо-полимерным электролитом (ТПЭ); узел каталитического окисления; циркуляционный контур для снятия тепла.



Рис. 1 Схема экспериментального стенда для испытания каталитического конвертора водорода: 1 – конвертор; 2 – электролизёр; 3, 4, 7 – теплообменники; 5 – накопительная ёмкость; 6 – перистальтический насос; 8 – криостат; 9 – газоанализатор; 10 – вентиляционный сброс; 11 – патрубок для сброса избыточных газов; А – амперметр; ИП – источник питания; T₁, T₂, T₃ – термопары

Газовые потоки водорода и кислорода, предварительно охлажденные в теплообменниках 3 и 4 соответственно, из электролизёра 2 поступают в конвертор 1. Снятие образовавшегося реакционного тепла происходит потоком орошающей воды, подаваемой непосредственно в объем аппарата, которая затем поступает в приемную ёмкость 5. Откуда с помощью перистальтического насоса 6 вода вновь подаётся на орошение конвертора через теплообменник 7, связанный с циркуляционным криостатом 8. На выходе из охлаждаемого патрубка для отвода отходящих газов 11 находится газоанализатор Oldham OLCT-20 (диапазон концентраций водорода от 2 до 2000 ppm) 9. В режиме запуска водород сбрасывается в вентиляцию 10. Измерение температуры производится с помощью термопар T1, T2 и T3.

Каталитический конвертор представляет собой цилиндр из нержавеющей стали диаметром 54×2 мм и высотой 30 см. При разработке реактора реализовывалась идея окисления водорода на гидрофобном катализаторе с одновременным снятием выделяемой теплоты за счет прямого контакта с водой в реакционном объеме [2]. Ввод водорода, кислорода и воды осуществляется в верхнюю часть аппарата с помощью полого кольца с отверстиями и патрубков соответственно. В нижней части размещена трубка для сброса отходящих газов. Внутри конвертора (в центре) по всей его длине расположен карман для термопары, который позволяет измерять распределение температуры по высоте аппарата (в зависимости от высоты расположения спая термопары возможно измерение температуры внутри конвертора в любой точке). Конвертор заполнен смесью насадки $2\times2\times0,2$ мм и катализатора РХТУ-3СМ в соотношении 4:1.

1.2. Результаты

Распределение тепловой нагрузки по высоте конвертора

Для достижения максимальной эффективности процесса окисления необходимо добиться равномерного распределения водородной нагрузки во всем объеме каталитического слоя. Это позволит добиться длительной надежной работы системы. Оценить нагрузку на катализатор возможно, измеряя распределение температуры по высоте конвертора. Для этого в течение 50 часов на конверторе проводилось окисление водорода в следующих условиях: поток орошающей воды составлял 22,7 л/час; температура 43 °C. Всего было окислено 4106 нормальных литров (нл) H₂.

Отсутствие резких скачков внутри температурной зоны реакции свидетельствует о равномерном распределении нагрузки в объеме насадочнокаталитического слоя, а, значит, об эффективной работе всего катализатора. Скачкообразный характер температурной кривой, наоборот, говорит о локальных перегрузках катализатора, приводящих к его выгоранию и преждевременному снижению активности. Результаты представлены на рис. 2.

Распределение температуры по высоте аппарата измерялось в начальный (нагрузка по водороду 100 нл, «зеленая» кривая на графике) и конечный (нагрузка по водороду 4000 нл, «серая» кривая на графике) периоды испытаний.

Поскольку удельный вес водорода существенно отличается от кислорода, их распределение в диффузионном режиме горения, как правило, неоднородно [3]. Несмотря на это, можно выделить некоторые общие закономерности протекания процесса. Представленную зависимость скорости изменения температуры по высоте конвертора можно условно разделить на три области. Низкая скорость окисления водорода в первой области (рис. 2, I) связана с отсутствием предварительного смешивания газовых потоков вне реактора. Поток кислорода вводится в крышку аппарата, в то время как поток водорода поступает через полое кольцо, расположенное в 2 см от крышки. Следовательно, верхние 5 см конвертора используются для ввода газов и их дальнейшего диффузионного перемешивания в объеме катализатора и практически не участвуют в реакции окисления.



Рис. 2. Зависимость скорости изменения температуры по высоте конвертора

Вторая область (рис. 2, II) – зона непосредственного протекания реакции, характеризующаяся быстрым возрастанием температуры (за счет теплового эффекта при горении водорода) до характерного максимума, а, затем, падением скорости окисления, связанным с истощением топливного потока. Именно на эту область приходится основной поток газов и основная тепловая нагрузка. Это приводит к значительным локальным перегревам, деформации органического носителя, как следствие, снижению каталитической активности, а, значит, уменьшению ресурса работы реактора. Смещение температурного максимума свидетельствует о выгорании катализатора и падении его активности в течение срока испытаний.

Для третьей области (рис. 2, III) характерно небольшое постоянное значение скорости реакции, связанное с окислением остаточных количеств водорода. Таким образом, в реакции окисления реально задействованы около 15 см каталитического слоя. При длительной эксплуатации такое неравномерное распределение нагрузки приведет к быстрой потере активности катализатора и нестабильному протеканию процесса каталитического окисления (возможному возникновению проскоков, хлопков и микровзрывов), уменьшению ресурса работы всей установки.

Исследование влияния перегрузок на активность катализатора

Для установления влияния тепловой перегрузки катализатора в верхней части конвертора на ресурс работы последнего было определено изменение каталитической активности загруженного катализатора. Поэтому, после испытаний, катализатор был выгружен и исследован.

Определение каталитической активности проводилось в отношении реакции окисления микроконцентраций водорода в «сухой» (жидкая вода отсутствует в реакционном объеме аппарата) горелке. В табл. 1 представлены полученные результаты. Наблюдается падение активности выгруженного катализатора (II обл.) по сравнению с исходным образцом примерно в 3 раза, причем прямо пропорционально связанное с концентрацией водорода на входе. Это можно объяснить «замоканием» (сорбцией паров воды) активных центров, деформацией носителя под действием тепловых перегрузок, что, в конечном итоге, приводит к потере активности [4]. Для выгруженного образца (III обл.) данная зависимость отсутствует, константа скорости постоянна и сравнима со значениями для исходного катализатора.

Таблица 1

Образец катализатора	t _p , °C	[H ₂] _{вх} , ppm	[H ₂] _{вых} , ppm	k_{3}, c^{-1}
исходный	59,8	799	361	5,38
исходный	61,7	400	186	5,23
исходный	60,5	200	91	5,37
выгруженный (II обл.)	60,7	799	621	1,93
выгруженный (II обл.)	63,5	400	334	1,39
выгруженный (III обл.)	60,5	799	352	5,57
выгруженный (III обл.)	56,3	400	259	5,12

Каталитическая активность образцов катализатора в отношении реакции окисления микроконцентраций водорода в «сухой» горелке

2. Окисление низких концентраций водорода в потоках кислорода и воздуха

2.1. Экспериментальная установка

Для исследования процесса низкотемпературного каталитического окисления низких концентраций водорода в потоках кислорода и воздуха был разработан экспериментальный стенд, принципиальная схема которого представлена на рис. 3. Основными узлами установки являются: источник воздуха (кислорода) – компрессор (электролизер ТПЭ), источник водорода – электролизёр ТПЭ (баллон); узел каталитического окисления; циркуляционный контур для нагрева реактора.

Поток водорода, значение которого определяется регулятором F_2 , поступает из баллона \mathcal{B} (электролизера \mathcal{P}) и смешивается с подаваемым компрессором \mathcal{K} (электролизером \mathcal{P}) потоком воздуха (кислорода), который определяется регулятором F_1 , предварительно до ввода в реактор. Смешанный поток поступает в конвертор \mathcal{R} через патрубок, размещенный на крышке аппарата. Внизу расположен патрубок для отвода отходящих газов, на выходе из которого находится газоанализатор Oldham OLCT-20 (диапазон концентраций водорода от 2 до 2000 ррт) ΓA . Нагрев реактора до необходимой температуры осуществляется с помощью циркулирующей воды, которая поступает из теплообменника TO_1 в конвертор \mathcal{R} , затем собирается в приемную емкость \mathcal{E} , и, с помощью перистальтического насоса H, возвращается в теплообменник TO_1 . Для обогрева теплообменника TO_1 и поддержания необходимой температуры потока орошающей воды используется циркуляционный термостат TC. Патрубок для отвода остаточных газов охлаждается водопроводной водой. На кислородной и водородной линиях электролизера \mathcal{P} расположены аварийные сбросы C_2 и C_1 соответственно. Измерение температуры производится с помощью термопар T_1 и T_2 , которые подключены к универсальному восьмиканальному измерителю-регулятору ТРМ138. Конструкция конвертора и загрузка аналогичны описанным выше.



Рис. 3. Схема экспериментального стенда для испытания каталитического конвертора водорода: *R* – конвертор; Б – баллон; Э – электролизёр; *TO*₁, *TO*₂, *TO*₃ – теплообменники; F₁, F₂ – регуляторы потока; *K* – компрессор; *E* – ёмкость; *H* – перистальтический насос; *TC* – термостат; *ГА* – газоанализатор; *C*₁, *C*₂ – вентиляционный сброс; А – амперметр; ИП – источник питания; T₁, T₂ – термопары

2.2 Результаты

Окисление примесей водорода в потоке кислорода

Окисление низких концентраций водорода в конверторе на основе гидрофобного платинового катализатора РХТУ-3СМ можно считать более перспективным, так как уменьшение потока водорода на входе снимает вопрос о возможных локальных перегрузках катализатора. Для того, чтобы оценить эффективность процесса каталитического окисления в заданных условиях, была проведена серия экспериментов с использованием в качестве окислителя потока кислорода, получаемого на электролизере.

Результаты экспериментов представлены в табл. 2. Из полученных данных видно, что высокие значения эффективности окисления были достигнуты для потоков кислорода в диапазоне концентраций водорода от 1500 до 20000 ppm. При этом предварительный прогрев реактора составил 28 °C. Орошение и подогрев реактора проводились потоком циркулирующей воды.

Таблица 2

Эффективность (F) каталитического окисления низких концентраций водорода в потоке кислорода

<i>C</i> _{H2} , ppm F, %	Вход	Выход	Вход	Выход	
$G_{\mathrm{O}_2},$ л/ч	3	3	6		
	3000		1500		
T - 28 °C	6000	1±5	3000	1±5	
1 –20 C	10000	99,9±0,1	6000	99,9±0,1	
	20000		10000		
<i>L</i> _{Н2} О, л/ч	2,	,8	2,8		

Окисление примесей водорода в потоке воздуха

Основываясь на высоких значениях эффективности окисления водорода в потоке кислорода, было принято решение продолжить исследования, используя в качестве окислителя кислород воздуха. Основные трудности в проведении данного процесса связаны с низкой концентрацией кислорода в потоке, что уменьшает время контакта реагентов с катализатором, и инертностью составляющего основную часть потока азота.

Эксперименты были проведены в два этапа: первая серия –с предварительным прогревом, но без текущего подогрева реактора орошающей водой (табл. 3), вторая серия – с предварительным прогревом и текущим подогревом реактора орошающей водой (табл. 4).

Из результатов, представленных в табл. 3, видно, что высокая эффективность окисления получена для потоков воздуха в широком диапазоне концентраций водорода, минимальная из которых составляет 750 ppm на входе в конвертор. Температура реактора во время прогрева равна 30 °C, после охлаждения составляет 25 °C.

По сравнению с описанным выше, из данных, полученных во второй серии экспериментов (табл. 4) можно сделать вывод о падении эффективности окисления в потоках воздуха более 6 л/ч, несмотря на повышение температуры процесса за счет постоянного подогрева реактора циркулирующей водой.

Присутствие остаточного водорода в потоке отходящих газов связано, прежде всего, с его физическим уносом потоком орошающей воды, что, при низких значениях времени контакта реагентов с катализатором, оказывает существенное влияние на значение общей эффективности окисления.

Следует отметить, что проведение процесса с постоянным орошением насадочно-каталитического слоя, является более предпочтительным. Данная методика позволяет не только окислить присутствующий в воздухе водород до водяного пара, но и локализовать его в жидкой фазе в форме воды.

Таблица З

Эффективность окисления водорода в потоке воздуха без текущего подогрева потоком орошающей воды

	$C_{\rm H2}$, ppm									
C a/a	вход	выход	вход	выход	вход	выход	вход	выход		
О _{ВО3} , Л/Ч	3		6		9		12			
	3000		1500		1000		750			
$T = 25 \circ C$	6000	1±5	3000	1±5	1500	1±5	1000	1±5		
I = 25 C	10000		6000		2000		1500			
	20000		10000		5000		2000			
F, %		99,9±0,1								

Проведение процесса при сравнительно низкой температуре предотвращает возможность окисления азота и образования ядовитых окислов [5], что также относится к достоинствам данного процесса.

Таблица 4

Эффективность окисления водорода в потоке воздуха с текущим подогревом потоком орошающей воды

		C _{H2} , ppm								
	DYOT	вы-	DYOT	вы-	DVOT	вы-	DYOT	DUVOT		
G _{ВОЗ} , л/ч	влод	ход	вход	ход	вход	ход	влод	выход		
	3		6		9		12			
	2000		1500		1000	615	750	21±5		
$T = 30 \ ^{\circ}\mathrm{C}$	3000	1 . 5	2000	1.5	1500	0±3	1000	11±5		
$L_{ m H_{2O}} = 2,8$ л/ч	6000	1±3	3000	1±3	2000	1 + 5	1500	6±5		
	10000		5000		5000	1±3	2000	1±5		
F, %	99,9±0,1					<	99,9			

Исходя из результатов серии предварительных экспериментов, для более детального анализа были выбраны следующие условия проведения процесса: поток воздуха $G_{BO3} = 6$ л/ч (поток кислорода в его составе $G_{O2} = 1,2$ л/ч), температура реактора T = 30 °C, поток орошающей воды $L_{H_2O}=2,8$ л/ч, температура орошающей воды $T_{H_2O}=30$ °C.

Целью данной работы являлось, сохраняя высокую эффективность окисления, добиться как можно более низких значений концентрации водорода на входе в конвертор.

Из графика, представленного на рис. 4, видно, что изменение концентрации водорода в питающем потоке никак не влияет на эффективность окисления. При этом нет необходимости в изменении параметров работы конвертора или предварительной подготовке газового потока. Удалось добиться сохранения значений концентрации в потоке отходящих газов на уровне предела обнаружения датчика, в то время как концентрация водорода на входе составляла от 10000 до менее 1000 ppm. Данный эксперимент показывает возможность удаления радиолитического водорода из потока воздуха рабочей зоны как при его постоянных низких значениях, так и при потенциально возможных аварийных скачках концентрации без изменения рабочих параметров аппарата. Образующаяся вода, в свою очередь, локализуется в реакционном объеме, а затем должна быть переработана с целью концентрирования и уменьшения объема радиоактивных отходов.



Рис. 4. Влияние изменения диапазона концентраций водорода на входе в конвертор на эффективность окисления ($G_{BO3} = 6 \text{ л/ч}, T = 30 \text{ °C}, L_{H_{2}O} = 2,8 \text{ л/ч}$)

Данная технология позволяет не только окислять микропримеси водорода в воздухе с высокой степенью эффективности, предотвращает образование окислов азота, но и локализует образовавшийся водяной пар в жидкой фазе, предотвращая возврат потенциально содержавшегося в водороде радиоактивного изотопа (трития) в атмосферу.

Таким образом, привлекательным и перспективным является практическое применение конвертора в качестве устройства для окисления газообразных тритий-дейтерий содержащих отходов, радиолитических сдувок в хранилищах ЖРО, а также утилизации взрывоопасной гремучей смеси. Следует отметить, что проблемы, связанные с образованием радиолитического водорода, являются общими для всех отраслей атомной энергетики и промышленности, в которых в качестве технологического продукта используется вода или водные растворы, находящиеся в поле ионизирующего излучения.

Заключение

В ходе проведённых исследований было определено, что, из-за неравномерного распределения нагрузки, после длительной эксплуатации, гидрофобный катализатор РХТУ-3СМ теряет исходную активность в отношении реакции окисления микроконцентраций водорода примерно в 3 раза, вследствие локальных перегрузок и деструкции зерен. Для достижения стабильной и безопасной работы системы в течение продолжительного и непрерывного периода эксплуатации необходимо создать условия для более равномерного распределения тепловой нагрузки по высоте аппарата, снижая перегрузки в верхней части.

Было показано, что при каталитическом окислении низких концентраций водорода в потоках кислорода (в диапазоне 3–6 л/ч) и воздуха (в диапазоне 3–12 л/ч) в широком диапазоне концентраций водорода наблюдается высокая эффективность протекания процесса. Была установлена возможность окисление микроконцентраций водорода в потоке воздуха с также высокой степенью эффективности. Таким образом, привлекательным и перспективным является практическое применение конвертора в качестве устройства для окисления низких концентраций (в т. ч. следовых количеств) водорода. Данная технология позволит локализовать вероятно присутствующий тритий в жидкой фазе.

Список литературы

1. Никитин Д. М. Разработка способа приготовления гидрофобного платинового катализатора изотопного обмена водорода с водой. Диссертация на соискание степени КХН. М.: РХТУ. 2006, 152 с.

2. Контуганова Т. С., Марунич С. А., Пак Ю. С. Низкотемпературный каталитический конвертор водорода на основе гидрофобного катализатора. Озерск: Сб. докладов V Российский школы-конференции по радиохимии и ядерным технологиям. 2012. С. 30–32.

3. Haruta M., Souma Y., Sano H. Catalytic combustion of hydrogen. II. An experimental investigation of fundamental conditions for burner design. Intern // J. Hydr. Energy. 1982, vol. 7, № 9, p. 729–736.

4. Ломазов А. В., Сахаровский Ю. А., Шкуренок Д. Ю. Низкотемпературное окисление водорода на гидрофобных платиновых и палладиевых катализаторах. Химическая промышленность сегодня. М. 2009, № 12, с. 5–9.

5. Appel C., Inauen A., Mantzaras J., Schaeren R., Bombach R. Catalytic combustion of hydrogen-air mixtures over platinum: validation of hetero/homogenous chemical reaction schemes. Switzerland. Clean Air. 2004, Vol. 5, pp. 21–44.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОНВЕРТОРА ВОДОРОДА В ОБЛАСТИ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТРИТИЯ

А. Н. Букин ^{1,2}, Ю. С. Пак¹, Л. А. Ривкис², М. Б. Розенкевич¹, А. С. Сумченко¹

¹РХТУ им. Д. И. Менделеева ²ОАО «ВНИИНМ» им. А. А. Бочвара <u>aleks.bukin88@gmail.com</u>

Исследована эффективность каталитического окисления трития в области низких концентраций (около 2ppm). Показано, что получаемые значения каталитической активности хорошо согласуются с зависимостями, получаемыми для реакции окисления водорода в широком диапазоне концентраций.

Введение

Современный уровень развития радиационной защиты в ядерных объектах при штатных режимах их эксплуатации обеспечивает достаточно низкий уровень содержания трития в вентиляционных выбросах. В воздухе тритий может появляться в химической форме воды, водорода или содержащих его органических соединений. Очистка от трития происходит по комплексной схеме: водородсодержащие компоненты каталитически окисляются, а пары воды улавливаются. Достигаемая степень детритизации будет определяться глубиной каталитической конверсии примесей до паров воды (НТО) и степенью извлечения последних из газового потока.

Однако стоит отметить, что необходимость как можно более полного окисления водорода и органических соединений накладывает особые требования, предъявляемые к используемому катализатору. Стоит отметить, что эффективность каталитической очистки инертных газов и многокомпонентных смесей (воздух) при очень низком содержании водорода (менее 50 ppm) недостаточно исследована и не поддается теоретической оценке.

Методика экспериментов

Для изучения окисления малых концентраций водорода были выбраны промышленные гидрофобный и гидрофильный катализаторы. Гидрофобный катализатор представляет собой сферические гранулы диаметром 4,2 мм, состоящие из гидрофобизированного носителя SiO₂ с платиной в роли активного металла. Катализатор позволяет проводить окисление водорода при комнатной температуре. Гидрофильный катализатор Pt/Al₂O₃ представляет собой цилиндрические гранулы носителя Al₂O₃ размером 3×4 мм, в качестве активного металла также используется платина. Внешний вид катализаторов представлен на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид катализаторов: a – Pt/SiO₂, б – Pt/Al₂O₃



Рис. 2. Схема экспериментального стенда: 1 – воздуходувка, 2 – баллон с тритием, 3 – реактор с каталитическим слоем, 4, 8 – криогенная ловушка, 5, 9 – сосуд Дьюара, 6 – ионизационная камера, 7 – реактор доокисления

Определение характеристик катализаторов производилось на экспериментальном стенде, схема которого представлена на рис. 2.

В поток воздуха с естественной влажностью (500 л/час), нагнетаемый воздуходувкой 1, из баллона 2 дозируется смесь газов $N_2 + T_2$ (10 см³/мин). Концентрация трития в баллоне составляла 1651 ррт. Для впрыска смеси в основную газовую магистраль используется сопло, представляющее собой приплюснутую на конце капиллярную трубку (D = 4 мм), введенную в широ-

кую трубу (D = 12 мм). Ввод малого потока газа осуществляется по направлению движения воздуха. Далее газовая смесь поступает в реактор 3 с исследуемым катализатором (пунктирная линия). Для определения активности катализатора были изготовлены 2 металлических реактора: для гидрофобного (с диаметром D = 30 мм и высотой H = 700 мм) и гидрофильного (с диаметром D = 55 мм и высотой H = 300 мм) катализаторов. Выбор габаритных размеров реакторов обусловлен соотношением $D_{\text{реак}}(30 \text{ мм})/d_{\text{кат}}(3 \text{ мм}) = 10$ [1]. Реакторы снабжен карманом для измерения температуры

Образовавшиеся в ходе реакции пары воды вымораживаются на криогенной ловушке 4, заполненной силикагелем. Охлаждение производится жидким азотом, находящимся в сосуде Дьюара (5). Конечное содержание водорода регистрируется с помощью ионизационной камеры РГБ-02 ($V_{\text{кам}} = 200 \text{ сm}^3$) (6). Доокисление водорода происходит при температуре 200 °C на гидрофильном катализаторе Pt/Al₂O₃ (производитель N. E. Chemcat Corporation, Japan) в реакторе 7. Образовавшиеся при этом пары воды улавливаются на криогенной ловушке (8), погруженной в жидкий азот (9).

Обработка результатов

Концентрация водорода в воздухе на входе в каталитический слой C_0 рассчитывалась по формуле, исходя из рабочих потоков воздуха и водорода:

$$C_0 = \frac{G_{\rm H_2}}{G_{\rm H_2} + G_{\rm BO3,II}},$$
 (1)

где $G_{\text{возд}}$ – поток воздушной смеси через реактор, л/мин, G_{H_2} – поток водорода, л/мин.

Концентрацию водорода на выходе из реактора C_K определяли экспериментально по показаниям термокаталитического датчика водорода. Далее рассчитывали величину степени конверсии водорода в воду:

$$F = \frac{C_0 - C_K}{C_0}.$$
 (2)

Допустив, что реакция окисления водорода имеет первый порядок по концентрации H_2 , определяли величину наблюдаемой константы скорости реакции k (c^{-1}) и τ_k – время контакта газовой смеси с катализатором (с):

$$k = -\frac{\ln(1-F)}{\tau_k},\tag{3}$$

$$\tau_k = \frac{V_k \cdot 60}{G_{\text{возд}}} \cdot \frac{273}{T_{\text{эксп}}},\tag{4}$$

где V_k – объем образцов катализатора, загруженных в реактор, л,; $T_{3\kappa cn}$ – температура реактора, К.

Калибровка ионизационной камеры РГБ-02

Калибровка ионизационной камеры проводится путем подачи исследуемой смеси через криоловушку на ионизационную камеру, минуя каталитический реактор (штрих-пунктирная линия).

Ионизационная камера РГБ-02 предназначена для определения удельной активности трития в воздухе. Молекулы НТ и НТО при попадании в ионизационную камеру будут фиксироваться. В экспериментах пары тритированной воды являются мешающим компонентом, так как задача состоит в измерении концентрации трития только в виде молекулярного водорода. Поэтому для удаления сигнала от HTO необходима тщательная осушка воздуха. При использовании силикагелевой ловушки минимально достижимая температура точки росы составляет приблизительно -40 °C, что соответствует 0,0885 г/час воды на 500 л/час воздуха. Для увеличения точности производимых измерений силикагелевая ловушка была помещена в сосуд с жидким азотом. Для проверки эффективности работы такой ловушки был проведен тестовый эксперимент с использованием гидрофильного катализатора Pt/Al₂O₃. В реактор было загружено 100 см³ катализатора, его температура 200 °C. В реактор подавали смесь, полученную при смешении потока 600 см³/ч тритиевого концентрата из баллона с 500 л/ч воздуха. Концентрация трития в этой смеси составляет 1.98 ррт. Реакционную смесь после катализатора пропускали через силикагелевую ловушку, находящуюся либо при комнатной температуре, либо при температуре жидкого азота. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1

	Величина сигнала ионизационной камеры РГБ-02					
Температура	I have A	<i>I</i> , мкА	<i>I</i> , мкА			
ловушки	$T_{\phi o H}$, мкА (без подачи трития)	(через катализатор	(мимо катализатора			
		и ловушку)	на ловушку)			
T = 25 °C	$24 \cdot 10^4$	30.10^4	290.10^4			
$T = -196 ^{\circ}\mathrm{C}$	$24 \cdot 10^4$	$24 \cdot 10^4$	290.10^4			

Проверка эффективности осушки с использованием криоловушки

Как видно из данных табл. 1, после прохождения газовой смеси через реактор величина аналитического сигнала уменьшается до фонового в случае, если ловушка охлаждается жидким азотом. Если ловушка находится при комнатной температуре, величина сигнала несколько превышает фоновый из-за влияния остаточных паров воды. Таким образом, результат этого эксперимента показывает, во-первых, что катализатор полностью окисляет водород и, во-вторых, что ловушка, находящаяся при температуре жидкого азота, обеспечивает полное удаление паров воды из газовой смеси.

Калибровка ионизационной камеры при пропускании через нее смеси воздух – водород (тритий) была проведена в диапазоне концентраций от 1 до 3 ppm. Результаты измерений представлены в табл. 2. и на рис. 3.

Таблица 2

Калибровка ионизационной камеры РГБ-02

Концентрация трития, ppm	0	0,99	1,97	2,96
<i>I</i> , мкА (ловушка при <i>T</i> = –196 °С)	$24 \cdot 10^4$	$14 \cdot 10^5$	$26 \cdot 10^5$	$36 \cdot 10^5$
<i>I</i> , мкА (ловушка при <i>T</i> = 25 °C)	$25 \cdot 10^4$	$14 \cdot 10^5$	$26 \cdot 10^5$	$37 \cdot 10^5$

Из представленных данных видно, что калибровочная характеристика камеры линейна с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.999$.



Рис. 3. Калибровка ионизационной камеры

Исследование катализаторов конверсии водорода

1. Гидрофобный катализатор Pt/SiO₂.

В реактор загружен исследуемый катализатор ($V = 400 \text{ см}^3$). При комнатной температуре (24,5 °C) и атмосферном давлении через него пропускается поток воздуха ($G_{air} = 500 \text{ л/ч}$, RH = 42 %, P = 0.1 МПа). Выходящий после реактора газ осушается в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, и подается на ионизационную камеру РГБ-02. После установления фонового значения (t = 15 мин) в систему подается смесь азота с тритием ($G_{cm} = 600 \text{ см}^3/\text{ч}$, $C_0 = 1651 \text{ ррm}$). Результаты эксперимента представлены в табл. З

Таблица З

Исследование активности гидрофобного катализатора Pt/SiO_2 . T = 25 °

$t_{ m эксп}$, МИН	C _{in} , ppm	$C_{\rm out}$, ppm	F	τ_k, c	<i>k</i> , c ⁻¹
45*	1,97	1,12	0,431	2,633	0,214

* Показания РГБ-02 перестают изменяться через 20 мин.

На рис. 3. представлено сравнение полученного значения наблюдаемой константы скорости со значениями, полученными ранее для модельной смеси протий – воздух [2] при входной концентрации водорода, изменяющейся в диапазоне от 42 до 4688 ppm.



Рис. 4. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от входной концентрации водорода (Pt/SiO₂, G_{air} = 500 л/час, $C_{T2,in}$ = 1,97 ppm, T = 24,5 °C, влажный воздух)

Из данных рис. 4. видно, что экспериментальное значение, полученное на смеси тритий – воздух при концентрации трития около 2 ppm, удовлетворительно укладывается на ранее полученную зависимость от концентрации водорода. Таким образом, при комнатной температуре окисление трития при низких и высоких концентрациях происходит одинаковым способом. Объединяя значения для всей области концентраций, получаем уточненное уравнение: $\ln(k) = 0.4491 \ln(C_{in}) - 1.8005$ с коэффициентом корреляции R² = 0.9879.

2. Гидрофильный катализатор Pt/Al₂O₃

В реактор загружен катализатор Pt/Al_2O_3 (V = 50 мл). Методика проведения эксперимента аналогична описанной выше, с той лишь разницей, что реактор нагрет до температуры 150 °C, а выходящий из него газ перед охлаждаемой жидким азотом ловушкой охлаждается с помощью внешнего теплообменника (на выходную металлическую трубку намотан резиновый змеевик с проточной водопроводной водой). После установления фонового значения сигнала ионизационной камеры (t = 15 мин) в систему подается смесь азота с тритием ($G_{cm} = 600 \text{ см}^3/\text{ч}$, $C_0 = 1643$ ppm Результаты, полученные после установления стабильных показаний ионизационной камеры, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Исследование активности гидрофильного катализатора Pt/Al₂O₃.T = 150 °C

$t_{ m эксп}$, МИН	$C_{\rm in}$, ppm	$C_{\rm out}$, ppm	F	τ_k, c	k, c^{-1}
50*	1,97	0,042	0,979	0,232	16,6

* Показания РГБ-02 перестают изменяться через 30 мин.

Ранее нами была получена концентрационная зависимость наблюдаемой константы скорости реакции окисления водорода с использованием смеси протий-воздух для области концентраций 100–1875 ppm [3]. Эта зависимость, однако, была получена при температуре реактора 200 °C. Кроме того, была измерена величина наблюдаемой энергии активации для исследуемого катализатора, которая составила 11 кДж/моль. С использованием этого значения величина *k*, приведенная в табл. 4 была пересчитана на температуру 200 °C: $k_{200 \, ^\circ C} = 23.1 \, \text{c}^{-1}$. На рис. 5. приведено сравнение полученной величины со значениями наблюдаемой константы скорости реакции при входной концентрации водорода 10–1875 ppm.



Рис. 5. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от входной концентрации водорода (Pt/Al₂O₃, $G_{air} = 500$ л/час, $C_{in} = 1,97$ ppm, T = 200 °C, влажный воздух)

Из данных рис.5 видно, что в области низких концентраций водорода наблюдается некоторое отклонение величины k от ранее полученной зависимости. Рассчитанное по приведенному на рис. 5 уравнению значение $k = 43,0 \text{ c}^{-1}$, а экспериментальная величина равна 23.1 с⁻¹. С нашей точки зрения, это различие может быть объяснено возрастающей ролью конкурентной адсорбцией паров воды на активных центрах катализатора при значительном уменьшении парциального давления водорода, что оказывает большее влияние на активность гидрофильного катализатора, чем гидрофобного, из-за большего влияния сорбции воды на его поверхности.

Заключение

Таким образом, полученные результаты показывают, что данные по активности гидрофобных катализаторов окисления водорода, полученные в области его концентраций $10^2 - 10^3$ ppm, могут быть перенесены на область концентраций менее ≤ 1 ppm. Система детритизации воздуха на основе каталити-

ческого окисления водорода на таких катализаторах позволяет эффективно доизвлекать тритий из газовых смесей при его экстремально низких концентрациях. Что касается гидрофильных катализаторов, то причины отклонения величины k, полученной в области малых концентраций, от зависимости, характерной для больших концентраций, требуют дополнительного исследования.

Список литературы

1. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. – Долгопрудный: Интеллект, 2010. - 345 с.

2. Букин А. Н., Петрова В. И. Закономерности глубокого каталитического окисления водорода с использованием гидрофобного платинового катализатора//Материалы школы конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами». – Звенигород, 2011. – с. 353.

3. Петрова В. И. Исследование процесса детритизации газов с относительной влажностью менее 100 % методом фазового изотопного обмена. М.: 2012. – 121 с.

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ И ДЕФОРМАЦИЙ НА УСТАНОВКАХ, РАБОТАЮЩИХ С ИЗОТОПАМИ ВОДОРОДА

М. В. Логинов, А. Н. Дмитриенко, Д. Т. Ситдиков, С. В. Фильчагин, О. П. Вихлянцев, М. В. Казимов, А. А. Юхимчук

РФЯЦ – Всероссийский НИИ экспериментальной физики, 607188, г. Саров, Нижегородская обл., Россия

1. Введение

За последние годы уровень измерительной техники получил значительное развитие. На смену большим и массивным измерительным, усиливающим, питающим и отображающим экспериментальные данные устройствам, включающим в свой состав разного рода осциллографы и самописцы, пришли устройства, имеющие не только небольшие размеры, но и высокую степень функциональности. Такими устройствами являются аналого-цифровые преобразователи (АЦП), используемые совместно со стационарными персональными компьютерами или ноутбуками.

Кроме того, современные темпы научно-технического прогресса предъявляют все возрастающие требования к точности измерительной и контрольной аппаратуры. При этом речь идет не только об эталонах и образцовых средствах измерения, но и об аппаратуре, непосредственно применяемой в экспериментах. Поэтому во многих случаях приходится использовать предельные возможности методов и средств измерения. В этих ситуациях правильная оценка точности имеющихся средств измерений и правильное обоснование требуемой точности измерения имеют важное значение.

Нами были разработаны методики выполнения измерений (МВИ) температуры давления и деформации:

«Измерение температуры твердых тел, порошковых материалов и жид-костей термопарами типа К и тип L»;

«Измерение температуры твердых тел, порошковых материалов и жидкостей термометрами сопротивления»;

«Измерение избыточного давления газовых смесей и жидкостей»;

«Измерение относительной деформации с помощью тензорезисторов».

При разработке методик произведен расчет погрешностей измерений температуры давления и деформации типовыми измерительными каналами при нормальных условиях. Проведен большой объем аттестационных измерений для подтверждение метрологических характеристик.

По результатам работ МВИ прошли метрологическую аттестацию для их применения в нормальных условиях.

2 Состав измерительных систем и характеристики используемого оборудования

Измерительные системы представлены в виде двух подсистем:

 – подсистема «медленных» измерений (частота опроса 0,5 Гц на канал измерения);

 – подсистема «быстрых» измерений (частота опроса до 1000 Гц на канал измерения).

Подсистема «медленных» измерений разработана на базе модулей аналогового и цифрового ввода/вывода ICP DAS серии I-7000. Питание модулей осуществляется от блока питания с выходным напряжением 24 В. Модули объединяются в локальную сеть двухпроводной линией связи в стандарте RS-485. Данные на компьютер поступают через стандартный порт RS-232 посредством преобразователя интерфейса RS-485 в RS-232.

Подсистема «быстрых» измерений предназначена для регистрации быстро изменяющихся процессов с частотой опроса до 1000 Гц на канал. Подсистема разработана на базе преобразователя напряжения измерительного E14. Управление работой и питание преобразователя E14 осуществляются от персонального компьютера, подключение к которому обеспечивается посредством стандартного интерфейса USB.

Типовые каналы измерения температуры термопарами (ТП) и термометрами сопротивления (ТС) приведены на рис. 1 и 2 соответственно. На рисунке 3 представлена схема измерения давления датчиками типа АР и WIKA. Типовые каналы измерения относительных деформаций тензорезисторами представлена на рис. 4.



Рис. 1. Структурная схема каналов измерения температуры термопарами: ТП1, ТП2, ТП3, ТП4 – термопары; ИБ – измерительный блок температуры холодного спая термопар; ТД – температурный датчик; БП 24 В – блок питания модулей Метран – 602М; І-7018 – 8-канальный модуль аналогового ввода; І-7520 – преобразователь RS-485/RS-232; ПК – персональный компьютер; Е14-140-М – преобразователь напряжения измерительный



Рис. 2. Структурная схема каналов измерения температуры термометрами сопротивления: TC1, TC2- термометры сопротивления; БП 24 В – блок питания модулей;
I-7018 – 8-канальный модуль аналогового ввода; I-7520 – преобразователь RS-485/RS-232; ПК – персональный компьютер; E14-140-М – преобразователь напряжения измерительный; Rп, R – резисторы C2-29BOЖO.467.130TУ



Рис. 3. Структурная схема каналов измерения давления: АР и WIKA – датчики давления типа АР и WIKA; I-7018 – 8-канальный модуль аналогового ввода; I-7520 – преобразователь RS-485/RS-232; E14-140-M – преобразователь напряжения измерительный; БП 12В - блок питания Метран-604М; БП 24В – блок питания Mean Well DR-120-24


Рис. 4. Структурная схема канала измерения относительной деформации: ТР – тензорезистор; БП 12 В – блок питания измерительного моста Метран-602М; ПК – персональный компьютер; Е14-140-М – преобразователь напряжения измерительный; V_0 – напряжение, возникающее за счет разбалансировки измерительного моста, В; г – «плечи» моста (резисторы с равными номинальным сопротивлениями); V – напряжение питания тензометрического моста, 12 В; USB – интерфейс передачи данных

3. Описание структуры измерительных каналов

Термопары подключаются к клеммам измерительного блока (см. рис. 1). В измерительном блоке установлен температурный датчик для фиксирования температуры холодных спаев. Термо-ЭДС регистрируется модулями многоканального аналогового ввода I-7018 и измерительным преобразователем напряжения E14. На модуль I-7018, так же, подается сигнал с температурного датчика. Компенсация холодного спая производится программно. Персональный компьютер (ПК) с помощью программного пакета CRW-DAQ осуществляет обработку, представление и длительное хранение результатов измерений.

Подключение TC осуществляется по 4-х проводной схеме (см. рис. 2). Сопротивление R является опорным, напряжение на котором позволяет найти сопротивление на TC. Сопротивления $R_{\rm TC}$ и R соединены последовательно, поэтому имеет место равенство:

$$I = \frac{U_{\rm TC}}{R_{\rm TC}} = \frac{U_R}{R},\tag{1}$$

где I – ток в цепи, А; R_{TC} – сопротивление TC, Ом; U_{TC} – напряжение на TC, В; R – опорное сопротивление R, Ом; U_R – напряжение на сопротивлении R, В.

Из этого равенства выразим R_{TC}:

$$R_{\rm TC} = \frac{U_{\rm TC}}{U_R} R.$$
 (2)

Значение тока в цепи (см. рис. 2) равно:

$$I = \frac{U_{\Pi U T}}{R_{\rm TC} + R_{\Pi} + R},\tag{3}$$

где $U_{\text{пит}}$ – напряжение питания, В; $R_{\text{п}}$ – понижающее сопротивление, Ом.

Сопротивление R_{Π} подбирается так, чтобы при максимальном измеряемом сопротивлении TC (R_{TC}^{max}) напряжение на нем соответствовало пределу измерения АЦП (П). Учитывая уравнения (1) и (3):

$$R_{\Pi} = \frac{R_{\rm TC}^{\rm max} U_{\Pi {\rm u}{\rm T}}}{\Pi} - R_{\rm TC}^{\rm max} - R, \tag{4}$$

где R_{TC}^{max} – максимальное измеряемое сопротивление TC, Ом; П – предел измерения АЦП, В.

Предел измерения АЦП выбирается из учета наименьшей величины силы тока в цепи, чтобы исключить саморазогрев ТС.

Измерение давления производится с помощью датчиков давления типа АР и WIKA (см. рис. 3). Чувствительный элемент датчика давления АР представляет собой полый цилиндр. На внешней поверхности чувствительного элемента наклеены фольговые тензорезисторы, соединенные между собой в мостовую схему; используемые тензорезисторы являются термокомпенсированными в диапазоне температур от плюс 10 до плюс 120 °С. Деформирование чувствительного элемента происходит непосредственно под действием давления среды, находящейся во внутренней полости элемента. Чувствительный элемент датчика давления АР выполняется из водородостойкого материала (сплав ЭИ787-ВД).

Действие датчика давления WIKA (модель S-10 и IS-20-H) основано на принципе упругой деформации чувствительного элемента. Измеряемое давление воздействует на мембрану чувствительного элемента, на которую нанесен тензорезистивный элемент. Под воздействием измеряемого давления мембрана деформируется, что приводит к изменению электрического сопротивления тензорезистивного элемента, которое в электронном модуле усиливается и преобразуется в унифицированный аналоговый выходной сигнал.

Измерение относительной деформации производится косвенным методом, при этом в качестве первичного источника преобразования применяется тензорезистор, действие которого основано на изменении активного электрического сопротивления металлической решетки тензорезистора при ее деформировании (растяжении или сжатии).

Для измерения относительной деформации используется четвертьмостовая схема подключения тензорезисторов.

Относительная деформация ε (мкм/м) связана с изменением сопротивления тензорезистора ΔR (Ом), подключенного по схеме, указанной на рис. 4, выражением:

$$\varepsilon \cdot 10^6 = \frac{\Delta R}{Rk},\tag{5}$$

где R – номинальное сопротивление тензорезистора, Ом; k – коэффициент тензочувствительности, $\frac{\text{Ом}/\text{Ом}}{\text{мкм}/\text{м}}$.

Измеряемое модулем E14-140-М выходное напряжение (напряжение разбалансировки) с измерительного моста связано с изменением сопротивления тензорезистора уравнением:

$$V_0 = \frac{\Delta R V}{4R} \,, \tag{6}$$

где V-напряжение питания моста, В.

Зависимость относительной деформации от выходного сигнала с измерительного моста:

$$\varepsilon \cdot 10^6 = \frac{4V_0}{Vk},\tag{7}$$

Обратная зависимость:

$$V_0 = \frac{\varepsilon \cdot 10^6 V k}{4}.$$
(8)

4. Теоретические (расчетные) характеристики МВИ

Погрешность измерения температуры термопарой типа К (хромельалюмель) представлена на рисунке 4. Графики для $\delta_{aun} = 0,1$ %, $\Pi = 100$ мВ (канал «медленных» измерений) и $\delta_{aun} = 0,5$ %, $\Pi = 150$ мВ (канал «быстрых» измерений) для термопары типа *К* представлены на рис. 1.



Рис. 5. Погрешность измерения температуры термопарами типа К и в подсистеме «медленных» измерений

На рис. 6 и 7 приведены графики зависимости погрешности измерения температуры различными типами платиновых ТС от измеренного значения



температуры в подсистеме «медленных» и «быстрых» измерений соответственно.

Рис. 6. Погрешность измерения температуры платиновыми термометрами сопротивления различных типов (типы АА, А, В, и С) в подсистеме «медленных» измерений



Рис. 7. Погрешность измерения температуры платиновыми термометрами сопротивления различных типов (типы АА, А, В, и С) в подсистеме «быстрых» измерений

Абсолютную погрешность измерения давления определяли по формуле:

$$\Delta_P = \frac{1.1P_{\rm np}}{100} \sqrt{\delta_{\rm d} + \left(\delta_{\rm aun} \frac{\Pi}{\Delta U}\right)^2} . \tag{9}$$

где – $P_{\rm np}$ – верхний предел измерения датчика давления, МПа; $\delta_{\rm d}$ – предел допускаемой основной приведенной погрешности датчика давления; $\delta_{\rm aun}$ – предел допускаемой основной приведенной погрешности измерений напряжения постоянного тока в диапазоне, %; П – предел диапазона измерения АЦП, мВ; ΔU – максимальная величина выходного сигнала датчика давления, мВ.



Рис. 8. Погрешность измерения относительных деформаций

5. Исследование показателей точности

Экспериментальные исследования показателей точности МВИ проводились при следующих условиях:

а) температура окружающего воздуха (20±5) °С;

б) относительная влажность воздуха от 30 до 80 %;

в) атмосферное давление от 83990 Па (630 мм рт.ст.) до 106654 Па (800 мм рт.ст.);

г) напряжение сетевого питания (220±22) В с частотой (50±1) Гц.

Исследования проводились для аттестации методик выполнения измерений

Цель исследования заключалась в наборе статистических данных для определения случайной составляющей погрешности измерений.

Вместо первичного источника преобразования (термопары типа К и типа L) использовался компаратор напряжений типа Р3003. Выход электрического сигнала компаратора напряжений подключался к клеммам измерительного блока (ИБ). На компараторе напряжений задавались значения номинальных статистических характеристик соответствующих преобразователей по ГОСТ Р.8.585-2001 «Термопары. Номинальные статистические характеристики преобразования». ПК с помощью программного пакета осуществлял обработку, представление и длительное хранение результатов измерений.

Вместо TC использовался магазин сопротивлений ММЭСР 3026 с классом точности 0,005 и ценой деления 0,001 Ом. На магазине сопротивления задовалось значение номинальных статистических характеристик соответствующих типов термометров сопротивления по ГОСТ Р.8.625 – 2006 «Термометры сопротивления из платины меди и никеля. Общие технические требования и методы испытаний». Градуировка измерительных каналов давления и последующие многократные нагружения, для набора необходимых статистических данных, проводились с использованием грузопоршневого манометра WIKA CPB5000HP (погрешность 0,025 % от измеренной величины, диапазон измерений 2,5...400 МПа) в качестве эталонного устройства создания избыточного давления.

Для исследования каналов измерения относительной деформации вместо первичного измерительного преобразователя использовался магазин сопротивлений MCP-63.

Выводы

В ходе проведенных работ произведен расчет метрологических характеристик измерительных каналов температуры (термопарами типа *K* и *L* и термометрами сопротивления), давления и деформации. Проведены исследования показателей точности измерительных каналов.

По результатам данных работ проведена аттестация методик измерения температуры, давления и деформации.

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКТИВНЫХ МЕР И ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ, ПОЗВОЛЯЮЩИХ СНИЗИТЬ КОНЦЕНТРАЦИЮ ВОДОРОДА В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ОБЪЁМЕ ЗАЩИТНЫХ УПАКОВОК С ПОТЕНЦИАЛЬНО ОПАСНЫМИ ГРУЗАМИ

В. А. Афанасьев, А. А. Бадыгеев, М. П. Кужель, Т. А. Морозова, Ю. Н. Румянцева, Р. М. Тагиров

РФЯЦ – Всероссийский НИИ экспериментальной физики, 607188, г. Саров, Нижегородская обл., Россия

Введение

Транспортирование и временное хранение изделий, разрабатываемых во ВНИИЭФ, осуществляется в универсальных защитных контейнерах (ЗК). Защитные контейнеры, согласно предъявляемым к ним требованиям, обеспечивают высокую защищённость упакованных потенциально опасных грузов при эксплуатационных воздействиях (атмосферная влага, пыль, инсоляция и т. д.), а также при аварийных воздействиях (пожар, ударные и осколочно-пулевые воздействия и т. д.) [1].

Физико-химические процессы, протекающие в материалах упакованного груза, деталей упаковочного комплекта (пластмассах, пенопластах, древесине и др.) и конструктивных элементов защитного контейнера, уже в процессе естественного старения при длительном хранении в нормальных условиях, могут привести к формированию потенциально опасной газовой среды в гермоообъёме (ГО) контейнера.

Опасность образующейся газовой среды усугубляется в условиях наиболее распространенных аварийных ситуаций – пожаров [2]. При повышении температуры элементов конструкции упаковки выше эксплуатационных и критических значений в ЗК и упакованном изделии происходит активная термодеструкции органических (полимеров, древесины и др.) и неорганических материалов (например, ДМ и РВ). При этом в гермообъёме контейнера образуется газовая смесь продуктов разложения, которая представляет существенную проблему, связанную с пожарной, токсической и радиационной опасностью. При разгерметизации гермообъёма происходит выход накопившихся газов в окружающую среду, их смешение с воздухом с вероятным образованием пожароопасных газовых смесей, и возникновение радиационной и токсической опасностей для людей, находящихся в непосредственной близости от упаковок с ЗК.

В число основных компонентов образующихся опасных сред, как правило, входят такие газы, как водород (изотопы водорода), оксид углерода (II) (CO) и углеводороды (C_nH_m). Наличие водорода в гермообъёме защитного контейнера может привести к образованию пожаровзрывоопасной газовой смеси с кислородом воздуха при вскрытии контейнера, а также к гидридной коррозии металлов, гидриды которых пирофорны (например, гидрид урана). Содержание оксида углерода (II) в гермообъеме контейнера обуславливает наличие токсической опасности газовой среды.

В докладе представлены результаты работ, полученные авторским коллективом при разработке основных составных элементов системы обеспечения безопасности упаковок, способных снижать давление внутри ампулы ЗК, осуществлять вентиляцию и рециркуляцию газовой среды гермообъёма контейнера, поглощать и локализовать продукты терморазложения и горения неорганических и органических материалов конструкций упаковки и груза, а также диспергированные частицы РМ.

Опасность газовой среды, формирующейся в гермообъеме контейнера

По результатам расчётно-экспериментальных исследований, проведенных ранее, отмечается, что основным компонентом газовой смеси, формирующейся в гермообъёме защитного контейнера, как в климатическом диапазоне температур, так и в пожаре, является взрывоопасный газ – водород. Водород в значительных количествах может образовываться при термическом разложении ряда полимерных материалов, входящих в состав упакованного потенциально опасного груза и контейнера, а также при пожаре в физикохимических процессах с участием РМ. Кроме водорода, в гермообъеме контейнера при высокотемпературном нагреве в значительных количествах могут накапливаться органические газообразные продукты терморазложения полимерных материалов и особенно – метан, а также отмечается накопление в больших количествах газообразных продуктов неполного термического разложения взрывчатых веществ.

В результате могут образовываться горючие смеси с высокими концентрациями, вплоть до стехиометрических. Данный фактор приобретает особую важность в условиях возможного отказа работы поглотителя, размещаемого в гермообъёме контейнера для снижения уровня концентраций газовых компонентов до безопасных значений (при его насыщении), и регенерации им ранее накопленных газов.

Известно, что в РФЯЦ-ВНИИТФ проводились работы по вскрытию контейнеров с ураном [3], при этом в 8 контейнерах из 20 вскрытых были зафиксированы потенциально опасные ситуации с наличием водорода в пожароопасных концентрациях (19,8–29,3 %) и протеканием реакции окисления с опасностью возгорания при подаче воздуха в контейнере. В ходе работ было определено, что при вскрытии герметичного контейнера возможно возникновение пожаровзрывоопасной ситуации, при этом основными компонентами газовой среды, с точки зрения протекания коррозионных процессов, являются кислород и пары воды.

Из сказанного выше следует возможность реализации опасностей:

 – наличие в гермообъёме защитного контейнера водорода, образование пожаровзрывоопасной газовой смеси с кислородом воздуха при вскрытии контейнера; – наличие пирофорных химических соединений, образовавшихся при длительном хранении в среде водорода;

 – образование токсически опасной газовой среды при наличии оксида углерода (II);

– радиоактивная опасность;

- наличие избыточного давления.

Основные составные элементы системы обеспечения безопасности упаковок

Обеспечение безопасности хранения и транспортирования упаковок потенциально опасных грузов в защитных контейнерах является сложной комплексной проблемой. Для решения поставленной задачи контейнеры для перевозки потенциально опасных грузов должны быть оснащены:

 – системой разгерметизации и рециркуляции внутреннего объёма контейнера;

 – системой рекомбинации и поглощения опасных газообразных компонентов, содержащихся в гермообъёме контейнера;

 – системой аппаратного мониторинга состояния упакованного груза и газовой среды.

Конструктивно объём для размещения упаковываемого изделия (груза) в контейнере предполагает наличие достаточного пространства для размещения как самого упаковываемого груза с элементами упаковки, так и средств контроля и снижения опасности газовых сред.

На рис. 1 представлена схема системы обеспечения контроля и безопасности потенциально опасного груза с элементами, обеспечивающими снижение потенциальной опасности газовых сред, образующихся во внутреннем объёме контейнера.



Рис. 1. Общий вид конструкции защитного контейнера для потенциально опасных грузов, оснащённого системами разгерметизации и рециркуляции, рекомбинации, поглощения опасных компонентов газовой среды и мониторинга состояния газовой среды и упакованного груза

Наряду с осуществлением мониторинга газовой среды гермообъема ЗК, предлагается использовать активный и пассивный способы снижения или полного исключения опасности формирующихся газовых сред. К активному способу можно отнести введение в конструкцию ЗК системы разгерметизации и рециркуляции. Пассивным способом является применение специальных реагентов, обеспечивающих процессы рекомбинации и поглощения опасных газов. Ниже представлены описания обоих способов.

Система разгерметизации и рециркуляции

Система разгерметизации и рециркуляции, согласно предъявляемым требованиям, должна обеспечивать: герметичность внутренней полости ампулы контейнера в течение срока гарантии ЗК при нормальной эксплуатации, возможность рециркуляции (принудительной замены газовой среды) внутреннего объёма контейнера, а также надёжное срабатывание в случае возгорания упакованного груза и/или элементов от температурного фактора при достижении температуры упакованного груза – плюс 130...150 °C и (или) избыточного давления внутри ампулы 1...1,5 ати, с обеспечением газооттока продуктов сгорания из ампулы при давлении, не превышающем критическую величину избыточного давления (1...1,5 ати), и сохранение работоспособности при повреждении части системы.

Система разгерметизации и рециркуляции является конструктивным элементом, входящим в силовую схему контейнера и упаковки изделия, и содержит группу предохранительных клапанов, равномерно установленных по окружности в радиальном направлении в плоскости фланцев разъёмов контейнера и клапаны системы рециркуляции. На рис. 2 представлена конструкция защитного контейнера (ЗК) с установленной системой разгерметизации и рециркуляции.

При достижении в контролируемой системе критического значения температуры, более высокого, чем температура срабатывания предохранительных клапанов, открываются каналы системы клапанов для выхода газов, стравливаемых в атмосферу. При снижении давления внутри контролируемой полости ниже критического уровня, затворы предохранительных клапанов закрываются, не позволяя внешним газам поступать в контролируемую полость.

Особенности конструкции разрабатываемой системы разгерметизации заключается в том, что необходимая площадь отверстия для стравливания газов распределяется между большим количеством предохранительных клапанов. С учётом конструкции, геометрических размеров ЗК и выбранной конструктивной схемы системы разгерметизации, в ходе предварительных расчётов, были выбраны конструктивные параметры разрабатываемого клапана предохранительного, которые позволяют обеспечить необходимую суммарную площадь стравливания – 50 см² при выбранном количестве клапанов – 72 шт (из них 70 штук – предохранительные и 2 – рециркуляционные клапаны).





Рециркуляционные клапаны предназначены для контроля газовой среды в полости ампулы защитного контейнера и для вентиляции этой полости при обслуживании.

Конструкция клапана относится к конструкциям клапанов с шариковым затвором, опирающимся на кромку с конусным седлом проходного канала корпуса клапана. Шариковый затвор прижат к седлу пружиной, рассчитанной на определенное усилие поджатия. Принцип действия клапана основан на перекрытии проходного канала запорным узлом в виде подпружиненного шарика. Открытие клапана, вентиляция и рециркуляция внутренней полости ампулы контейнера осуществляются с помощью специального штуцерного переходника.

На рис. 3 представлена конструкция рециркуляционного клапана в исходном состоянии.



Рис. 3. Конструкция рециркуляционного клапана: 1 – корпус; 2 – гайка; 3 – пробка; 4 – шарик; 5 – пружина; 6 – втулка; 7 – припой

В исходном состоянии шарик 4 прижат к конусным кромкам седла проходного канала втулки 6. Корпус 1 припаян по кольцевой поверхности к втулке 6 припоем 7. Пружина 5 находится во взведённом напряженном состоянии между внутренним торцом корпуса 1 и шарика 4. При проведении регламентных работ или перед разборкой упаковки пробка 3 удаляется, на её место устанавливается штуцерный переходник. При этом шарик 4 перемещается от седла втулки 6 вдоль оси клапана, тем самым освобождая проход для откачки газа.

Таким образом, разработанная конструкция системы разгерметизации и рециркуляции проста и позволяет устанавливать её в имеющемся конструктивном зазоре между фланцами без значительных материальных затрат, является унифицированной и технологичной, не требует существенных доработок упаковки, являясь частью силовой схемы. Система может быть изготовлена и поставлена отдельно. Размещение системы разгерметизации и рециркуляции по контуру фланца ЗК исключает вероятность повреждения или перекрытия сразу всех клапанов при падении контейнера.

Была изготовлена и установлена в ЗК опытная система разгерметизации и рециркуляции, которая опробуется в реальных процессах, связанных с тепломеханических факторами аварийных ситуаций (пожаров). Получены патенты Российской Федерации на изобретения по конструкции защитного контейнера с установленной системой клапанов [4, 5].

С учетом введенных в конструкцию системы разгерметизации двух рециркуляционных клапанов предложена схема установки для вентиляции и рециркуляции газовой среды внутреннего объёма контейнера (см. рис. 4).



Рис. 4. Схема установки для рециркуляции гермообъема контейнера дозированной подачей воздуха

Вскрытие контейнера производится по следующей технологии [3].

– Мониторинг состояния контейнера по составу газовой среды на основании газовой пробы. Основные компоненты для диагностирования состояния материала в контейнере – азот, кислород и водород. При наличии кислорода ситуация наиболее благоприятная - обращение с контейнером не требует специальных мер

– «Промывка» свободного объёма контейнера инертным газом (аргоном). Контейнер вакуумируется до остаточного давления не более 30 мм рт. ст., затем заполняется аргоном до атмосферного давления. Операция проводится не менее двух раз, при этом из контейнера удаляются потенциально пожароопасные газы (прежде всего – водород), способные к реакциям поддержания горения.

– Дозированная подача воздуха в свободный объём контейнера.

Контейнер с потенциально опасным грузом (V_K) соединяется через вентиль с технологической ёмкостью (V_T). Свободные объёмы контейнера и технологической ёмкости вакуумируются до фиксированного остаточного давления (не более 30 мм рт. ст.), далее технологическая емкость заполняется аргоном до величины атмосферного давления. После открытия вентиля аргон распускается на технологическую ёмкость и отвакуумированный контейнер, фиксируется величина равновесного давления аргона P_{APTOH} в системе.

Операция повторяется, но вместо аргона технологическая ёмкость заполняется до атмосферного давления воздухом, измеряется величина равновесного давления воздуха $P_{BO3,7}$ в системе. Выполнение условия P_{APTOH} .= = $P_{BO3,7}$. означает, что в контейнере с подачей воздуха реакции окисления с заметной скоростью не протекают и контейнер может быть вскрыт на открытом воздухе без опасности возгорания. Процедура дозированной подачи воздуха в контейнер повторяется до тех пор, пока не зафиксировано равенство $P_{APTOH} = P_{BO3D}$.

Система рекомбинации и поглощения опасных компонентов газовой среды

Пассивным способом снижения опасности газовых сред является введение в конструкцию ЗК системы рекомбинации и поглощения опасных компонентов газовой среды. При разработке конструкции данной системы в привязке к реальной конструкции защитного контейнера должны соблюдаться следующие требования:

1) Система должна иметь минимальный объём;

2) Размещение системы обеспечивать эффективное удаление потенциально опасных газов из газовой среды во всём объёме упаковки, с учётом плотности газов. Для более лёгких газов (водород и дейтерий) – в верхней части свободного объёма защитного контейнера, для более тяжёлых (оксид углерода (II), углеводороды) - в нижней части;

3) Конструкция системы должна обеспечивать возможность демонтажа для регенерации;

4) Материалы, используемые в системе, по возможности должны обеспечить интегрирование своих защитных, демпфирующих и теплоизоляционных характеристик в защитные характеристики конструкции контейнера.

При разработке способа снижения пожаровзрывоопасности газовых сред защитных контейнеров в качестве первоочередной задачи авторы ставили перед собой сокращение в них концентрации водорода. Такой подход к решению проблемы был обоснован тем, что по сравнению с другими горючими газами, присутствующими в газовых средах продуктов разложения органических полимерных материалов (оксид углерода (II) и метан), водород имеет гораздо более выраженную склонность к инициированию процессов горения и взрыва, что подтверждается справочными данными [6, 7], представленными в таблице.

Показатели пожаровзрывоопасности водорода, оксида углерода (II) и п	метана
---	--------

	Показатели пожаровзрывоопасности				
		концентрационные		температура самовоспламе- нения, °С	
		пределы распростране-			
Горючий	минимальная	ния пламени			
газ	энергия зажи-	в воздухе,%			
	гания, мДж	(объёмные доли)			
		нижний	верхний		
		предел	предел		
Водород	0,017 – 0,019	4,0	75,0	510	
Оксид углерода (II)	8	12,5	74,0	610	
Метан	0,28 - 0,33	5,0	15,0	537	

Разработанный способ снижения пожаровзрывоопасности газовых сред состоит:

- в размещении в объёме защитного контейнера химического реагента;

 в химическом взаимодействии реагента с водородом, содержащимся в гермообъёме защитного контейнера, в результате чего он «переходит» в водяные пары;

– во флегматизации газовой среды защитного контейнера оксидом углерода (IV), который образуется за счёт химического взаимодействия углеродсодержащих газообразных продуктов разложения (оксида углерода (II) и углеводородов) органических полимерных материалов системы теплозащиты с реагентами.

В качестве химических реагентов для снижения пожаровзрывоопасности газовых сред защитных контейнеров с потенциально опасными грузами на основании анализа литературных данных и материалов патентнотехнического поиска к применению были предложены оксид меди (II) и оксид молибдена (VI).

Представленный способ [8] внесён в Государственный реестр изобретений Российской Федерации. В сочетании с применением цеолитов данный способ также может позволить снизить давление газовой среды в контейнере в процессе его остывания после эвакуации из очага пожара за счет сорбции паров воды.

Заключение

Применение защитных контейнеров с установленными системами позволит значительно снизить или полностью исключить опасность газовых сред, образующихся в гермообъёме контейнеров, уменьшить (а в ряде случаев – исключить) уровень аварийных воздействий на опасный груз, а также снизит возможный ущерб, наносимый авариями, и повысит безопасность обращения с контейнером и упакованным опасным грузом, особенно при процедурах, связанных со вскрытием упаковки. Установка технических средств защиты внутри имеющихся серийных контейнеров позволяет решить задачу обеспечения безопасности более эффективно и экономично, при этом конструкция контейнера не требует изменений, массогабаритные параметры увеличиваются незначительно. Введение систем разгерметизации и рециркуляции, поглощения и рекомбинации газовых сред в конструкцию ЗК позволяет повысить уровень его защитных качеств без существенных доработок упаковки. Конструкции систем являются унифицированными и технологичными, не требуют значительных материальных затрат.

В итоге проведённых научно-исследовательских и конструкторских работ разработаны конструктивные меры и технические решения снижения опасности газовых смесей, образующихся в гермообъемах упаковок с потенциально опасными грузами, а именно – активный и пассивный способы снижения опасности формирующихся газовых сред, включающие разработанную и изготовленную конструкцию системы разгерметизации и рециркуляции, разработанный способ снижения концентрации водорода и других пожаровзрывоопасных компонентов в газовых средах, формирующихся в гермообъёмах защитных контейнеров с потенциально опасными грузами в условиях пожара. Экспериментальная оценка возможности реализации разработанного способа на практике показала, что он является весьма перспективным для решения таких научно-технических задач, как:

 – снижение концентрации водорода в газовых средах защитных контейнеров;

– снижение пожаровзрывоопасности и токсичности газовых сред защитных контейнеров.

Ввиду актуальности поставленной задачи, необходимо проведение дальнейших исследований в данном направлении.

Список литературы

1. Черница О. А. Защитные контейнеры: Научно-практическое издание/ О.А. Черница, Г.П. Белянкин, Б.И. Израилев и др. / Под ред. д-ра техн. наук, профессора Е. Н. Петрова.– Снежинск: Изд-во РФЯЦ–ВНИИТФ, 2007. С. 116.

2. Афанасьев В. А., Беловодский Л. Ф., Гевлич А. Н., Комиссаров А. В., Солдатов К. Е., Сулоев А. И., Тагиров Р. М., Черников В. В. Порошкообразование урана при высокотемпературных воздействиях. Сборник «Труды ВНИИЭФ». – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2000. Вып. 6. С. 390–393.

3. Куранов В. В. Обеспечение пожаро- и взрывобезопасных условий при работе с ураном после длительного хранения в герметичной таре. Статья. РОСАТОМ, Информационный бюллетень «Безопасность в ядерном оружейном комплексе». № 5. 2009. С. 87–89.

4. Афанасьев В. А., Бадыгеев А. А., Румянцева Ю. Н., Кужель М. П., Тагиров Р.М. Защитный контейнер для хранения и транспортирования взрывчатых веществ и изделий, содержащих ВВ /Заявка № 201243229/07, приоритет от 09.04.2004, пат. РФ на полезную модель № 127993.

5. Афанасьев В. А., Бадыгеев А. А., Кужель М. П., Тагиров Р. М. Защитный контейнер для перевозки взрывчатых веществ и изделий, содержащих взрывчатые вещества / Пат. РФ № 91363, опубл. 10.02.2010.

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

7. Розловский А. И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. – М.: Химия, 1980. – 376 с.

8. Сухаренко В. И., Морозова Т. А., Афанасьев В. А. и др. Способ снижения пожаровзрывоопасности газовой среды контейнеров с экологически опасными химически активными материалами / Патент РФ 2415484 РФ. Опубликован 27.03.2011. Бюл. № 9. Научное издание

Юхимчук Аркадий Аркадьевич Бучирин Алексей Вячеславович Тихонов Василий Валерьевич

Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'14

Сборник докладов Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова

Компьютерная подготовка оригинала-макета: Н. А. Лештаева

Подписано в печать 17.06.2015. Формат 70×108/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. ~39,2. Уч.-изд. л. ~35,28. Тираж 120 экз. Зак. тип. 29-2015.

Отпечатано в Издательско-полиграфическом комплексе ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» 607188, г. Саров Нижегородской обл., ул. Силкина, 23