

Сборник докладов Одиннадцатой Международной Школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова. Петрозаводск, 27 июня - 3 июля 2016 г.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ IHISM'16 Junior



IHISM'16 Junior

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

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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM'16 JUNIOR



Петрозаводск, 27 июня – 03 июля 2016 г.

Под редакцией доктора технических наук А. А. Юхимчука

Саров 2017

Составители:

А. А. Юхимчук, А. В. Бучирин, А. В. Ермохина, Н. Ю. Туманова

В-40 Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'16 JUNIOR. Сборник докладов Одиннадцатой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова / Под ред. д-ра техн. наук А. А. Юхимчука. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2017. – 336 с., ил.

ISBN 978-5-9515-0360-2

Сборник содержит лекции и доклады, представленные на Одиннадцатую Международную школу молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'16 Junior».

Материалы представлены по следующим темам: кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода с твердыми телами; 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 влияние водорода и его изотопов на свойства конструкционных материалов.

Редколлегия с большой благодарностью отмечает к.ф.-м.н. С. С. Ананьева, к.х.н. П. Г. Бережко, И. Е. Бойцова, к.ф.-м.н. А. Н. Голубкова, к.ф.-м.н. Е. А. Денисова, профессора, д.ф.-м.н. Ю. В. Заику, В. Г. Киселева, к.ф.-м.н. А. С. Кукушкина, профессора, к.ф.-м.н. А. И. Лившица, И. П. Максимкина, И. Л. Малкова, к.ф.-м.н. Р. К. Мусяева, к.ф.-м.н. В. В. Попова, к.ф.-м.н. С. А. Пелескова, профессора, д.ф.-м.н. А. А. Писарева, профессора, д.х.н. М. Б. Розенкевича, к.х.н. И. Л. Растунову, д.ф.-м.н. А. И. Рязанова, к.ф.-м.н. А. А. Селезенева, А. А. Стеньгача, С. В. Фильчагина, профессора, д.ф.-м.н. В. М. Шарапова, д.т.н. А. А. Юхимчука, взявших на себя нелегкий труд рецензирования представленных материалов.

> УДК 564.11 ББК 24.121

© ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2017

ISBN 978-5-9515-0360-2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM'16 JUNIOR

Петрозаводск, 27 июня – 03 июля 2016 г.

Организаторы и спонсоры

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»

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

ПетрГУ, ИПМИ КарНЦ РАН

НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Международный научно-организационный комитет

Сопредседатели:

Р. И. Илькаев – академик РАН, РФЯЦ-ВНИИЭФ А. В. Воронин – д.т.н., проф., ректор ПетрГУ М. В. Ковальчук – чл.-корр. РАН, НИЦ «Курчатовский институт»

Заместители председателей:

Ю. В. Заика – д.ф.-м.н., проф., КарНЦ РАН А. А. Юхимчук – д.т.н., РФЯЦ-ВНИИЭФ

Секретарь:

Попов В. В. – к.ф.-м.н., РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

Члены:

С. Е. Власов – д.т.н., ГК «Росатом», Россия

- О. С. Воронцова РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия
- Е. А. Денисов к.ф.-м.н., СПбГУ, Россия
- А. М. Добротворский проф., СПбГУ, Россия
- А. Н. Калашников к.ф.-м.н., ГК «Росатом», Россия
- Б. А. Калин проф., НИЯУ МИФИ, Россия
- И. В. Пешкова к.ф.-м.н., ПетрГУ, Россия
- А. В. Спицын к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт», Россия
- В. М. Шарапов проф., ИФХ РАН, Россия
- Ю. М. Якимов РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

Международный программный комитет

- В. Н. Воеводин проф., ННЦ ХФТИ, Украина
- И. Е. Габис проф., СПбГУ, Россия
- А. Н. Голубков к.ф.-м.н., РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия
- Т. Н. Компаниец к.ф.-м.н., СПбГУ, Россия
- В. А. Курнаев проф., НИЯУ МИФИ, Россия
- А. И. Лившиц проф., СПбГУТ, Россия
- М. В. Лотоцкий к.х.н., UW, ЮАР
- М. Майер д-р, Германия
- А. Ю. Постников к.т.н., РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия
- А. Н. Романнинков д.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт», Россия
- А. И. Рязанов д.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт», Россия
- И. Л. Тажибаева проф., ИАЭ НЯЦ РК, Казахстан
- А. Хассанайн проф., Университет Пурдю, США
- В. М. Чернов проф., ВНИИНМ, Россия
- И. И. Чернов проф., НИЯУ МИФИ, Россия

Исполнительный оргкомитет

Сопредседатели:

Н. И. Родченкова – к.ф.-м.н., КарНЦ РАН, Россия

В. В. Тихонов – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

Секретарь:

Е. К. Костикова – к.ф.-м.н., КарНЦ РАН, Россия

Члены:

- С. С. Ананьев к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт»
- А. В. Бучирин РФЯЦ-ВНИИЭФ
- А. В. Голубева к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт»
- А. Н. Дмитриенко РФЯЦ-ВНИИЭФ
- А. В. Жмуровский РФЯЦ-ВНИИЭФ
- М. В. Логинов РФЯЦ-ВНИИЭФ
- И. П. Максимкин РФЯЦ-ВНИИЭФ

ПРЕДИСЛОВИЕ

11-я Международная школа молодых ученых специалистов И им. А. А. Курдюмова IHISM'16 Junior проводилась с 27 июня по 03 июля 2016 г. на базе учебного центра «Урозеро» Карельского государственного университета под Петрозаводском. Эти живописные места Карелии неразрывно связаны с историей становления школы. В 2005 и 2006 гг. на этом же месте, в это же время (разгар белых ночей) прошли первые две конференции. Одним из организаторов и вдохновителей школы был профессор Санкт-Петербургского государственного университета Александр Александрович Курдюмов, имя которого с 2008 г. носит конференция. Через десять лет успешной работы школа вернулась к месту своего рождения.

В работе школы приняли участие более 150 человек из 23 организаций России и Украины, в том числе более 120 молодых специалистов (с учетом выездного заседания с участием студентов ПетрГУ).

Были представлены лекции ведущих специалистов и доклады молодых ученых по широкому кругу вопросов, связанных с тематикой изотопов водорода и их взаимодействия с конструкционными материалами. Доклады оценивало строгое жюри. Грамотами оргкомитета были награждены: Е. А. Костикова (Институт прикладных математических исследований КарНЦ РАН), Д. И. Черкез (НИЦ «Курчатовский институт»), А. И. Букин (РХТУ им. Д. И. Менделеева), Д. И. Елец (НИИФ СПбГУ), Н. И. Гурин (ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»).

Оргкомитет благодарит за помощь в организации конференции и спонсорскую поддержку руководство ПетрГУ, ИПМИ КарНЦ РАН, ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», НИЦ «Курчатовский институт», Госкорпорации «Росатом» и Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 16-38-10171 мол_г). Особую благодарность оргкомитет высказывает профессору Юрию Васильевичу Заике за огромную работу по организации конференции и персоналу базы «Урозеро» во главе с Глушанок Анжелой Викторовной за теплый и радушный прием и создание комфортной атмосферы.

Оргкомитет

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1. Кинети	ка и те	рмодинамика	взаимодействия	изотопов
водорода с тверд	ыми те	лами		

Заика Ю. В., Костикова Е. К. Аппроксимация функционально- дифференциального уравнения термодесорбции	10
Заика Ю. В., Родченкова Н. И. Численное моделирование динамики гидрирования циркониевого сплава	30
<i>Алимов В. Х.</i> Удержание дейтерия в радиационно-поврежденном вольфраме	45
<i>Кукушкин А. С.</i> Роль водородного обмена плазмы с материальными поверхностями в термоядерном реакторе	66
Беграмбеков Л. Б., Евсин А. Е., Каплевский А. С., Довганюк С. С., Шутикова М. И., Захаров А. М., Беграмбекова С. А. Взаимодействие ионов и атомов водорода с оксидным слоем на поверхности металлов	72
<i>Ананьев С. С., Спицын А. В.</i> Расчетный код «FC-FNS» для моделирования распределения изотопов водорода в топливном цикле термоядерного реактора	86
<i>Спицын В. И., Денисов Е. А.</i> Применение метода водородопроницаемости для определения предельной растворимости водорода в титане	98
Передистов Е. Ю., Алимов В. Н., Буснюк А. О., Ноткин М. Е., Лившиц А. И. Транспорт водорода сквозь мембраны на основе сплавов V-Pd: пограничные процессы, диффузия, проницаемость	104
Титаренко Ю. Е., Чаузова М. В., Малиновский С. В., Павлов К. В., Рогов В. И., Титаренко А. Ю., Батяев В. Ф., Живун В. М., Алексеев П. Н., Штромбах Я. И., Сазонов А. Б., Машник С. Г., Станковский А. Ю., Лерэ С., Давид ЖК., Манкузи Д. Интегральные сечения образования ³ Н в Аl образцах, облученных протонами с энергиями от 40 до 2600 МэВ	130
Морозов А. Н. Т-С диаграмма фазовых состояний системы Pd-D	145

Секция 2. Влияние изотопов водорода на свойства конструкционных материалов

Чернов И. И., Стальцов М. С., Калин Б. А., Богачев И. А.,	
Гусева Л. Ю., Гаспарян Ю. М., Ефимов В. С., Писарев А. А.	
Некоторые проблемы, связанные с присутствием водорода	
в реакторных конструкционных материалах	156
Мурзинова М. А. Влияние водорода на энергию межфазных бета/альфа	
границ в титане	175

Авторский указатель	333
Список участников 3	325
Медников А. А., Бобырь Н. П., Спицын А. В., Голубева А. В. Моделирование нейтронных повреждений путем облучения электронами МэВ-ных энергий	318
Кузнецов А. А., Бережко П. Г., Кунавин С. М., Жилкин Е. В., Царев М. В., Ярошенко В. В., Мокрушин В. В., Юнчина О. Ю., Митяшин С. А. Исследование процессов, протекающих при гидрировании металлического титана, методом акустической эмиссии	11
Гурин Н. Е., Вихлянцев О. П., Курякин А. В., Вертей А. В. Автоматизация измерений проницаемости изотопов водорода через конструкционные материалы	301
<i>Жмуровский А. В.</i> Оценка эффективности и размеров блока сверхпроницаемых мембран на основе ванадия с плазменной диссоциацией изотопов водорода в установках типа ДЕМО-ТИН и ITER 2	292
Беловодский Л. Ф., Хапов А. С., Киселев В. Г., Рохманенков А. С. Технологическая ловушка для хранения трития 2	286
Максимкин И. П., Юхимчук А. А., Хапов А. С., Балуев В. В., Бойцов И. Е., Вертей А. В., Гришечкин С. К., Киселев В. Г., Малков И. Л., Мусяев Р. К., Попов В. В., Бучирин А. В. Исследование алюмооксидной керамики как перспективного конструкционного материала для тритиевых технологий	275
Магомедбеков Э. П., Белкин Д. Ю., Растунова И. Л., Сазонов А. Б., Селиваненко И. Л. Ректификация воды как метод изотопной очистки тяжелой воды	258
Иванова Н. А., Морозова М. А., Марунич С. А., Пак Ю. С. Низкотемпературный каталитический конвертор водорода в качестве ВУОП для установок системы «вода-водород»	48
<i>Юхимчук А. А.</i> Научно-экспериментальные комплексы для безопасного обращения с тритием и его соединениями	20
Секция 4. Аппаратура и методы исследования	
Секция 3. Гидриды и гидридные превращения Нецкина О. В., Комова О. В., Симагина В. И. Гидридный синтез наноразмерных кобальтовых материалов и изучение закономерностей гидролиза боргидрида натрия в их присутствии	200
пластины из α-PdHn при ее дополнительном насыщении 1	.92
Любименко Е. Н. Индуцированное водородом формоизменение	00

СЕКЦИЯ 1

КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С ТВЕРДЫМИ ТЕЛАМИ

АППРОКСИМАЦИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ

Ю. В. Заика¹, Е. К. Костикова²

Институт прикладных математических исследований Карельского научного центра РАН, Петрозаводск ¹zaika@krc.karelia.ru, ²kostikova@krc.karelia.ru

В рамках технологических задач водородного материаловедения (включая проект ITER) ведется интенсивный поиск различных по назначению конструкционных материалов с заданными пределами водородопроницаемости. Одним из экспериментальных методов является термодесорбционная спектрометрия (ТДС). Образец, насыщенный водородом, дегазируется в условиях вакуумирования и монотонного нагрева. Регистрируется десорбционный поток, позволяющий судить о характере взаимодействия изотопов водорода с твердым телом. Интерес представляют такие параметры переноса как коэффициенты диффузии, растворения, десорбции. В статье представлен численный метод моделирования ТДС-спектра, требующий лишь интегрирования нелинейной системы ОДУ невысокого порядка (по сравнению, например, с методом прямых). Приведены результаты вычислительных экспериментов.

Введение

Интерес к взаимодействию изотопов водорода с конструкционными материалами носит многоплановый характер [1-9]. Достаточно упомянуть перспективы развития энергетики, задачи защиты материалов от водородной коррозии, проектирования химических реакторов, ракетостроения. Гидриды позволяют удерживать большое количество водорода, с этим связаны перспективы водородных аккумуляторов. На обратимом легировании металлов водородом основаны пластифицирование и термоводородная обработка титановых сплавов. Некоторые частные задачи водородного материаловедения исследованы в [10-16]. Энтузиасты говорят не только о водородной энергетике, но и о водородной экономике [4]. Опыт показывает, что лимитирующими являются не только диффузия, но и физико-химические процессы на поверхности [2, 3]. Параметры переноса зависят и от технологических особенностей получения партии материала, поэтому вряд ли следует ориентироваться на «табличные данные», нужны эффективные алгоритмы обработки экспериментальных зависимостей. В статье остановимся на моделировании термодесорбции, учитывая лишь основные факторы и информационные возможности рассматриваемого ТДС-эксперимента.

Математическая модель переноса

Диффузия с динамическими граничными условиями. Рассмотрим перенос водорода в образце тестируемого металла (пластине толщины ℓ). Кратко говорим о металле, точнее это может быть многокомпонентный сплав. Диапазон адекватности модели определяется условиями ТДС-эксперимента и предположениями, которые фиксируются по ходу изложения. Считаем, что нагрев пластины медленный, практически равномерный, так что градиент температуры пренебрежимо мал, и диффузионный поток можно считать пропорциональным градиенту концентрации. Материал достаточно однороден чтобы пренебречь взаимодействием атомов H с ловушками (микродефектами структуры, которые могут удерживать водород). Для описания диффузии примем стандартное уравнение:

$$c_t(t,x) = D(T)c_{xx}(t,x), \quad (t,x) \in Q_{t_x},$$
 (1)

где $Q_{t_*} = (0, t_*) \times (0, \ell)$; c(t, x) – концентрация диффундирующего водорода (атомарного); D – коэффициент диффузии. Зависимость D от температуры T = T(t) соответствует закону Аррениуса: $D(T) = D_0 \exp\{-E_D / [RT(t)]\}$. Модель с различными типами захвата рассмотрена в [18], здесь D можно считать интегральным (эффективным) параметром.

Особенность модели связана с динамическими нелинейными граничными условиями. Пусть пластина контактирует с газообразным водородом (H_2) и поверхность является потенциальным барьером (см. [3, с. 177–206; Габис, Компаниец, Курдюмов]). Тогда с учетом (де)сорбционных процессов краевые условия имеют следующий вид:

$$c(0,x) = \overline{c}(x), \ x \in [0,\ell], \ t \in [0,t_*],$$
 (2)

$$c_0(t) = g(T)q_0(t), \quad c_\ell(t) = g(T)q_\ell(t),$$
(3)

$$\dot{q}_0(t) = \mu(T)s(T)p_0(t) - b(T)q_0^2(t) + Dc_x(t,0), \tag{4}$$

$$\dot{q}_{\ell}(t) = \mu(T)s(T)p_{\ell}(t) - b(T)q_{\ell}^{2}(t) - Dc_{x}(t,\ell),$$
(5)

 $b(T) = b_0 \exp\left\{-E_b[RT]^{-1}\right\}, \ s(T) = s_0 \exp\left\{-E_s[RT]^{-1}\right\}.$ Здесь приняты обозначения: $\dot{q} \equiv dq / dt$, $c_0(t) \equiv c(t,0)$, $c_\ell(t) \equiv c(t,\ell)$ – граничные объемные концентрации диффундирующего атомарного водорода (знак тождества часто используем в смысле равенства по определению); $q_0(t)$, $q_\ell(t)$ – концентрации на поверхностях ($x = 0, \ell$); g(T) – параметр локального равновесия между концентрациями на поверхности и в приповерхностном объеме (коэффициент быстрого растворения); μ – газокинетический коэффициент; $p_0(t)$, $p_\ell(t)$ – давления газа (H_2); b(T) – коэффициент десорбции; s(T) – параметр, отражающий тот факт, что только малая часть «налетающего» водорода окажется в форме атомов на поверхности. Кратко будем называть *s* коэффициентом прилипания, имея в виду, что он характеризует итог общего процесса перехода молекул газа в атомы на поверхности.

Соотношения (3) означают, что $c_{0,\ell}(t)$ пропорционально «отслеживают» текущие концентрации $q_{0,\ell}(t)$ на поверхности, скорость растворения велика. В балансе потоков (4), (5) производные слева отражают возможность накопления H на поверхности. Говоря о потоках (в частности, десорбционных $J_{0,\ell}(t) = bq_{0,\ell}^2$), обычно подразумеваем их плотность. Квадратичность десорбции характерна для водорода, исключая экстремальные температуры. В модели фигурирует как молекулярный, так и атомарный водород. Для единообразия подсчет ведем в атомах: $[c]=1/cm^3$, $[q]=1/cm^2$, $[Dc_x]=[J]=1/cm^2c$. В кинетической теории газов величина μp определяет число частиц (в данном случае молекул H_2), соударяющихся с единичной площадкой поверхности в единицу времени. Но за счет множителя *s* удобно в дальнейшем воспринимать слагаемое μsp как плотность потока атомов, оседающих на поверхности. Это интегральный показатель, без разделения процесса на стадии. Вместо *s* можно написать 2*s* и интерпретировать *s* как долю адсорбируемых атомов *H*.

Некоторые обобщения и замечания. Модель (3) быстрого растворения (локального равновесия) на поверхности получается из более общих соотношений

$$k^{-}(T)[1-c_{0,\ell}(t)c_{\max}^{-1}]q_{0,\ell}(t)-k^{+}(T)[1-q_{0,\ell}(t)q_{\max}^{-1}]c_{0,\ell}(t)=\mp D(T)c_{x}|_{0,\ell}.$$

Коэффициенты k^- , k^+ характеризуют интенсивность растворения в объеме и выхода на поверхность. Если эти процессы в рассматриваемом диапазоне температур существенно быстрее диффузии и концентрации далеки от максимальных, то $Dc_x \approx 0$ (относительно) и получаем (3) с $g = k^- / k^+$. Если поверхность изотропна (в смысле $E_{k^-} \approx E_{k^+}$), то g(T) слабо зависит от температуры. Формально $g(T) = g_0 \exp\{-E_g / [RT\}]$, $E_g = E_{k^-} - E_{k^+}$, но «энергия активации» E_g не обязательно положительна. Если с в приповерхностном объеме близка к максимальной, то растворение практически прекращается. Величина $\theta(t) = q(t) / q_{max}$ означает степень заполнения поверхности.

В балансовых уравнениях (4), (5) можно моделировать адсорбцию H выражением $\mu(T)s(T)p(t)[1-\theta(t)]^2$. Но в диапазоне малых концентраций имеем $\theta \ll 1$, что согласовано с квадратичной десорбцией, линейностью уравнения диффузии, $D \neq D(c)$. В масштабе ТДС-эксперимента удобно выбрать [p] = Торр, тогда получаем зависимость $\mu(T) = (2\pi m k T)^{-1/2} \approx 2,474 \cdot 10^{22} / \sqrt{T}$. Здесь $[\mu] = 1_{H_2} / ($ Торр см²с), [T] = K (под корнем численное значение температуры), k – постоянная Больцмана, m – масса молекулы водорода. Зависимостью $\mu \propto 1 / \sqrt{T}$ часто пренебрегают на фоне экспоненты в s(T).

В случае высокой «пористости» разумно уравнения (3)-(5) заменить на

$$\mu(T)s(T)p_{0,\ell}(t) - b(T)c_{0,\ell}^2(t) = \mp D(T)c_x|_{0,\ell}.$$
(6)

Плотность потока абсорбции μsp (в приповерхностный слой) пропорциональна (за счет параметра *s*) давлению молекулярного водорода снаружи. Формально (б) получается из уравнений (4), (5) при малой скорости накопления на поверхности ($\dot{q} \approx 0$). Коэффициент десорбции обозначается одной буквой, хотя в (б) и (4), (5) это разные величины. Их согласованность понимаем в смысле $b_{surface} = g^2 b_{volume}$ (см. (3)). В [6] приводится более обстоятельный анализ стадий водородопроницаемости. Коэффициент *b* в условии (б) является эффективным коэффициентом рекомбинации.

Если с обеих сторон пластины поддерживать постоянное давление насыщения $\overline{p}(H_2)$ при T = const, то в итоге установится равновесная концентрация \overline{c} атомарного диффузионно подвижного водорода. Из модели (3)–(5), приравнивая производные к нулю, получаем $\overline{c} = \Gamma \sqrt{\overline{p}}$, $\Gamma \equiv g \sqrt{\mu s/b}$ ($\overline{c} = g\overline{q}$). Таким образом, модель соответствует диапазону адекватности закона Сивертса ($\overline{c} \propto \sqrt{\overline{p}}$). Если емкость поверхности существенна и измеряется общее поглощение, то имеется в виду $\overline{c}\ell + 2\overline{q} \propto \sqrt{\overline{p}}$.

ТДС-эксперимент и модель измерений. В камеру с пластиной из исследуемого металла или сплава подается водород в газовой фазе при сравнительно большом давлении. Пластина нагрета с целью увеличения скорости сорбции. После того как образец поглотит достаточное количество водорода (до состояния равновесного насыщения), он быстро охлаждается. В режиме последующего постоянного вакуумирования камеры пластина медленно нагревается. С помощью масс-спектрометра измеряется давление p(t) молекулярного водорода, обусловленное десорбцией $J = b(t)q^2(t)$. Здесь и далее для упрощения обозначений примем сокращенно $b(t) \equiv b(T(t))$, $D(t) \equiv D(T(t))$, $s(t) \equiv s(T(t))$. Коэффициент g быстрого растворения (локального равновесия «поверхность-объем») считаем константой $(E_{k^-} = E_{k^+})$ в пределах ТДС-пика десорбции. Для метода ТДС имеет место симметрия:

$$p(t) = p_{0,\ell}(t), \ q(t) = q_{0,\ell}(t), \ c_0(t) = c_\ell(t),$$

$$D(t)c_x(t,0) = -D(t)c_x(t,\ell), \ \overline{c}(x) = \overline{c} = \text{const.}$$
(7)

Время t_* окончания эксперимента определяется дегазацией: $p(t) \approx 0$, $t \ge t_*$, $c(t_*, x) \approx 0$, $x \in [0, \ell]$. Экспериментальными данными считаются графики плотности десорбции J(t) или ТДС-спектры J(T) ($T(t) \leftrightarrow t$) при различных условиях насыщения и скоростях нагрева. «Пересчет» $p(\cdot) \mapsto J(\cdot)$ конкретизируется характеристикам экспериментальной установки. Современное оборудование позволяет достигать достаточно глубокого вакуума

 $(10^{-9} - 10^{-7} \text{ Торр})$. Поэтому на этапе насыщения слагаемое $P \equiv \mu sp$ (P >> 1) является определяющим, а на этапе дегазации ресорбцией можно пренебречь (P << 1). Описан один из вариантов насыщения. Используются также криогенные технологии и электрохимический способ. Соответствующие корректировки непринципиальны.

Функционально дифференциальное уравнение термодесорбции

Вывод уравнения типа Риккати. Принятая модель ТДС-дегазации:

$$c_t = D(t)c_{xx}, \ c(0,x) = \overline{c}, \ c_{0,\ell}(t) = gq(t),$$
$$\dot{q}(t) = -b(t)q^2(t) + D(t)c_x(t,0), \ J(t) \equiv b(t)q^2(t).$$

Ограничимся прямой задачей численного моделирования ТДС-спектра J = J(T). Этот этап необходим и как итерационная составляющая идентификации. Нагрев T(t) обычно линейный: $T(t) = T_0 + vt$. Скорость нагрева v невелика (< K/c). По достижении максимальной температуры нагрев прекращается: $T(t) = T_{\text{max}}$.

Уточним задачу исследования. В [17, 18] представлены разностные схемы решения краевой задачи (в том числе и с учетом ловушек различных типов). Но чтобы сравнивать модельные и экспериментальные ТДС-спектры нужна только поверхностная концентрация ($J = bq^2$). Естественно попытаться избежать итерационного решения краевой задачи при текущих приближениях параметров D_0 , E_D , b_0 , E_b , s_0 , E_s , g. С этой целью проведем преобразования, придя в итоге лишь к системе ОДУ невысокого порядка. Сделаем замену времени $t' = \int_0^t Dd\tau$ (оставив прежнее обозначение t):

$$c_t(t,x) = c_{xx}(t,x), \quad c(0,x) = \overline{c}, \quad c_{0,\ell} = gq(t),$$
 (8)

$$c_x|_0 = -c_x|_\ell = \dot{q}(t) + J(t)D^{-1}(t).$$
(9)

Считаем q(t) функциональным параметром, а (9) – дополнением к линейной задаче (8). Сделаем замену, приводящую краевые условия в (8) к однородным:

$$\hat{c} = c(t,x) - gq(t), \ \hat{c}_t(t,x) = \hat{c}_{xx}(t,x) + f(t), \ f(t) = -g\dot{q}(t),$$

 $\hat{c}(0,x) = \hat{\varphi}(x) = 0, \ \hat{c}|_{0,\ell} = 0.$

Запишем решение линейной краевой задачи с помощью функции Грина [19, гл. 2]:

$$\hat{c}(t,x) = \int_0^t \int_0^\ell G_1(x,\xi,t-\tau) f(\tau) d\xi d\tau,$$

$$G_1(x,\xi,t) \equiv 2\ell^{-1} \sum_{n=1}^\infty \exp\left\{-n^2 \pi^2 \ell^{-2} t\right\} \sin \frac{n\pi x}{\ell} \sin \frac{n\pi \xi}{\ell}.$$

В динамические граничные условия входит производная $\hat{c}_x(t,0)$:

$$\hat{c}_x \mid_0 = -\frac{4g}{\ell} \int_0^t \dot{q}(\tau) \sum \exp\left\{-n^2 \pi^2 \ell^{-2} (\tau - t)\right\} d\tau, \quad \sum \equiv \sum_{n=1,3,5...} d\tau$$

При $\tau = t$ ряд расходится, так что подразумевается почленное интегрирование. В исходном времени *t* имеем $c_x(t,0) = \hat{c}_x(t,0) = c_x(t,\ell) = \hat{c}_x(t,\ell)$ и, в итоге,

$$\dot{q}(t) = -b(t)q^{2}(t) - \frac{4gD}{\ell} \sum_{t} \int_{0}^{t} \dot{q}(\tau) \exp\left\{-n^{2}\pi^{2}\ell^{-2} \int_{\tau}^{t} D(s)ds\right\} d\tau.$$
(10)

Полученное уравнение (10) с квадратичной нелинейностью будем классифицировать как функционально-дифференциальное уравнение Риккати нейтрального типа. Уравнение эквивалентно исходной краевой задаче в том смысле, что решение q(t) однозначно определяет решение c(t, x). Аналогия с ФДУ нейтрального типа [20] связана с тем, что избавиться от производной \dot{q} в правой части интегрированием по частям нельзя, так как появится расходящийся ряд. Уравнениям Риккати, включая матричные в теории оптимального управления, посвящена общирная литература (см. [21]).

Безразмерная форма задачи. Перейдем к безразмерным переменным: $t' = \int_0^t D(\tau) d\tau / \ell^2$, $x' = x / \ell$, $v = q / \overline{q}$ ($\overline{c} = g\overline{q}$). Не меняя обозначения *t*, получаем:

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^{2}(t) - 4g\ell \sum_{0}^{t} \dot{v}(\tau) \exp\left\{-n^{2}\pi^{2}[t-\tau]\right\} d\tau \quad (v(0) = 1),$$
(11)

где $\tilde{b}(t) \equiv \bar{q}b(t)\ell^2/D(t)$. Ограничимся первыми *k* слагаемыми ряда. Обозначим:

$$z_i(t) = \int_0^t \dot{v}(\tau) \exp\{-(2i-1)^2 \pi^2 [t-\tau]\} d\tau.$$

Продифференцируем z_i по t и подставим $\dot{v}(t)$ из (11) (сумма до n = 2k - 1):

$$\dot{z}_i = -\tilde{b}v^2 - \left[(2i-1)^2 \pi^2 + 4g\ell \right] z_i - 4g\ell (z_1 + \dots + z_{i-1} + z_{i+1} + \dots + z_k).$$

В итоге, получаем систему обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} v \\ z_1 \\ \dots \\ z_k \end{pmatrix} = -\tilde{b}(t)v^2(t) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \dots \\ 1 \end{pmatrix} - 4g\ell \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ \alpha_1 & 1 & \dots & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 1 & \dots & \alpha_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ \dots \\ z_k \end{pmatrix}, \quad v(0) = 1, \ z_i(0) = 0, \ (12)$$

 $\alpha_i \equiv 1 + (2i-1)^2 \pi^2 / (4g\ell)$ (размерность матрицы $(k+1) \times k$). Поскольку погрешности измерений не оцениваются ниже 10 % и в экспонентах n^2 , то достаточно ограничиться небольшим порядком системы по сравнению, например, с методом прямых.

Этап начального насыщения. Начальное насыщение проводится при относительно высоких $T = \overline{T} = \text{const}$ и $\overline{p} = \text{const}$. После установления равновесия имеем

$$\begin{split} &\mu(\overline{T})s(\overline{T})\overline{p} = b(\overline{T})\overline{q}^2, \quad \overline{c} = g\overline{q} \Longrightarrow \overline{c} = gb_0^{-1/2}\sqrt{\mu s\overline{p}}|_{\overline{T}} \exp\left\{E_b[2R\overline{T}]^{-1}\right\}, \\ &\tilde{b}(t) \equiv \overline{q}b(t)\ell^2 D^{-1} = \overline{c}b(t)\ell^2[gD(t)]^{-1} \Longrightarrow \tilde{b}(t) = \tilde{b}_0 \exp\left\{-E_{\tilde{b}}[RT(t)]^{-1}\right\}, \\ &E_{\tilde{b}} \equiv E_b - E_D, \quad \tilde{b}_0 \equiv \ell^2 D_0^{-1}\sqrt{b_0\mu s\overline{p}}|_{\overline{T}} \exp\left\{E_b[2R\overline{T}]^{-1}\right\}. \end{split}$$

Формально $\tilde{b}(t) \equiv \tilde{b}(T(t))$ – аррениусовский параметр с энергией активации $E_b - E_D$. Как правило, $E_b > E_D$ и поверхностные процессы быстрее интенсифицируются с нагревом ($\dot{b} = \dots E_b T$, $\dot{D} = \dots E_D T$), так что $E_{\tilde{b}} > 0$. Коэффициент \tilde{b} в ТДС-эксперименте меняется строго монотонно и находится в ограниченном диапазоне $0 < \tilde{b}^- \leq b(t) \leq \tilde{b}^+$, см. рис. 1.

Начальное приближение. Качественную картину отражает уже первое приближение уравнения Риккати, см. рис. 2 (у второго слагаемого в сумме на порядок больше n^2):

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^{2}(t) - 4\kappa \int_{0}^{t} \dot{v}(\tau) \exp\{-\pi^{2}[t-\tau]\} d\tau,$$
(13)

$$\begin{cases} \dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^{2}(t) - 4\kappa z(t), \ z \equiv z_{1}, \ v(0) = 1, \\ \dot{z}(t) = -\tilde{b}(t)v^{2}(t) - (4\kappa + \pi^{2})z(t), \ z(0) = 0. \end{cases}$$
(14)



Здесь $\kappa \equiv g \ell$ – безразмерный параметр, соотносящий быстрое растворение с толщиной пластины. Поле фазовой скорости системы (14) нестационарно, но его изменение монотонно и ограничено в силу $\tilde{b}(t) \in [\tilde{b}^-, \tilde{b}^+]$. Параболы $\dot{v}, \dot{z} = 0$ ($z = -\tilde{b}(t)[4\kappa]^{-1}v^2$, $-\tilde{b}(t)[4\kappa + \pi^2]^{-1}v^2$) несколько сдвигаются влево ($E_b > E_D$) или вправо ($E_b < E_D$). Оценка во время движения $\dot{v}(t) \ge -\tilde{b}(t)v^2(t)$,

$$v(0) = 1 \Rightarrow v(t) \ge \left[1 + \int_0^t \tilde{b}(\tau) d\tau\right]^{-1}$$
 показывает, что за конечное время достичь

начала координат нельзя. Фазовая траектория, выходя из точки (v, z) = (1, 0), пересекает первую параболу и, не покидая области между параболами, асимптотически стремится к началу координат. Аналогично рассматривается второе приближение (11): v(0) = 1, $z_i(0) = 0$,

$$\begin{cases} \dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2 - 4\kappa z_1(t) - 4\kappa z_2(t), \\ \dot{z}_1(t) = -\tilde{b}(t)v^2 - [4\kappa + \pi^2]z_1(t) - 4\kappa z_2(t), \\ \dot{z}_2(t) = -\tilde{b}(t)v^2 - 4\kappa z_1(t) - [4\kappa + 9\pi^2]z_2(t). \end{cases}$$
(15)

Результаты численного моделирования термодесорбции

Использовались данные по никелю [8]: $D = 7.5 \times 10^{-3} \exp\{-40000 / 10^{-3} \exp\{-400000 / 10^{-3} \exp\{-40000 / 10^{-3} \exp\{-400000 / 10^{-3} \exp\{-4000000 / 10^{-3} \exp\{-$ /RT} [cm²/c]; $b_{vol} = 1,53 \times 10^{-18} \exp\{-43200 / RT\}$ [cm⁴/c]; [E] =Дж/моль; $s = 1.8 \times 10^{-2} \exp\{-61400 / RT\}; \ \ell = 0.02 \ [\text{cm}]; \ \overline{p} = 37.4 \ [\text{Topp}]; \ \overline{T} = 770 \ [K],$ $T(0) = 295 [K]; \dot{T} = 0,5 [K/c].$ Для определенности зафиксируем $b_{0surf} =$ =1,53×10⁻¹⁴ [см²/с]; g = 100 [1/см]. Численно решались системы из 10–15 уравнений (12) (достаточно для «совпадения» с разностным методом решения исходной краевой задачи [18, 19]). Качественно верные результаты моделирования динамики фазовых переменных дает уже система (15) (рис. 3-5). Функции $z_i(t)$ имеют характер всплеска (рис. 6). Энергии активации указаны в кДж/моль. Варьирование параметров позволяет оценить чувствительность («производные») ТДС-спектра к выделенным лимитирующим факторам. Парадоксально выглядит падение потока с ростом коэффициента десорбции (рис. 7). Но с учетом начального насыщения приходим к выводу, что рост b в большей степени препятствует насыщению, чем интенсифицирует дегазацию. Качественно так же выглядит динамика роста потока, только с ростом g ($\approx 5,100,500$). Рост энергии активации E_b приводит к увеличению \overline{c} , но к уменьшению b: поток растет со сдвигом восходящей части (рис. 8). Заметно появление двухпиковой структуры при некотором соотношении энергий активации диффузии и десорбции. В порядке предостережения отметим, что это обычно приписывается влиянию ловушек с различными энергиями связи.



Выделение особенности для ускорения сходимости

Проанализируем, почему при достаточно точной аппроксимации функционально дифференциального уравнения (11) системой ОДУ требуется ввести относительно большое количество переменных $z_i(t)$. Функция $\Theta(s) = 4\sum \exp\{-n^2\pi^2s\}, \quad \sum \equiv \sum_{n=1,3,5...}$, имеет конечные значения при s > 0.

Ряд быстро сходится при больших *s*, а при подстановке s = 0 (когда переменная интегрирования τ достигает верхнего предела *t*) получаем расходящийся ряд. «Спасает» почленное интегрирование. При этом max $|z_i(t)| = O(n^{-2})$ $(n = 2i - 1, i \ge 1)$, что приводит к медленной сходимости. Это не является принципиальной вычислительной проблемой, но является препятствием для использования метода специалистами в области водородного материаловедения. Поставим задачу найти компромисс: ОДУ должно быть немного (скажем, 4–5), чтобы можно было эффективно использовать стандартные пакеты прикладных программ (например, свободно распространяемый Scilab). Выделим явно интегрируемую особенность и «подправим» параметры в уравнениях.

Проведем некоторые преобразования, используя аппарат тэта-функций Якоби. Точнее, нас интересует $\theta_3(t, x) = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 \pi^2 t) \cos(2n\pi x), t > 0.$

При x = 0 имеем альтернативное представление ([1, c. 179], [22, c. 353]):

$$\theta_3(t,0) = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-n^2 \pi^2 t\right\} = \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \sum_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-n^2 t^{-1}\right\}.$$

Ряд в первом представлении быстро сходится при больших *t*, а ряд во втором – при малых значениях *t* (которые нас сейчас и интересуют). Если определить $\theta(t) = \sum \exp\{-\pi n^2 t\}$ ($n \in Z$, t > 0), то получим соотношение $\theta(1/t) = \sqrt{t}\theta(t)$, или $\sqrt{t} \sum \exp\{-\pi n^2 t\} = \sum \exp\{-\pi n^2 / t\}$ ($n \in Z$), известное как функциональное уравнение для тэта-функции [23, с. 261]. Проведем преобразования, разбивая промежуточную сумму на нечетные и четные слагаемые:

$$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} \sum_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2}{t}\right\} = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-n^2 \pi^2 t\right\} =$$
$$= 1 + 2\sum_{k=1}^{\infty} \exp\left\{-k^2 \pi^2 4t\right\} = 2\sum_{k=1}^{\infty} + \frac{1}{\sqrt{4\pi t}} \sum_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2}{4t}\right\}.$$

После вычитания из первого ряда последнего получаем искомое разложение при s > 0:

$$\Theta(s) \equiv 4\sum \exp\{-n^2\pi^2 s\} = \frac{1+S}{\sqrt{\pi s}}, \quad S(s) \equiv 2\sum_{n=1}^{\infty} q^{n^2}, \quad q \equiv -\exp\{-(4s)^{-1}\}.$$

Ряд *S* очень быстро сходится при малых *s*. При $s \to +0$ имеем $S \to 0$ и интегрируемую особенность $\Theta \approx 1/\sqrt{\pi s}$. Ряд еще и знакопеременный, что влечет неравенства S < 0 (точнее $S \in (-1,0)$) и $|S| \le 2 |q|$. Последняя оценка грубая (по сравнению с $S_{2m} \ge S \ge S_{2m+1}$ в терминах частичных сумм), но нам ее будет достаточно при малых *s*. График функции *S*(*s*) имеет *S*-образный вид кривой насыщения и уже *S*(1) $\approx -0,999$. В получаемом с помощью описанного представления $\Theta(s)$ уравнении

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^{2}(t) - \kappa \int_{0}^{t} \frac{1 + S(t - \tau)}{\sqrt{\pi[t - \tau]}} \dot{v}(\tau) d\tau \quad (t \ge 0, v(0) = 1)$$
(16)

дробь (слабая особенность под интегралом) быстро убывает от бесконечности ($\tau = t$) до практически нуля ($\tau = t - 1$). Но не учитывать отдаленную предысторию опасно: в общем случае ($\tilde{b} >> 1$, $\kappa << 1$) функция $|\dot{v}(t)|$ тоже быстро убывает с ростом *t*.

Грубо оценим, насколько приемлемым (в контексте ТДС-эксперимента) является приближение $\Theta(s) \approx 1/\sqrt{\pi s}$, которое выделяет интересующую нас особенность (|S| << 1 при малых *s*). Для определенности зададимся уровнем 2 % ошибки в числителе: $1+S\approx 1$, $|S| \le 2\exp\{-1/4s\} < 2 \cdot 10^{-2}$. Округленно $s \le 1/20$. Это позволяет в рамках принятой модели уравнение (11) переписать в форме

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^{2}(t) - 4\kappa \sum_{0} \int_{0}^{t-h} \dots - 4\kappa \sum_{t-h} \int_{t-h}^{t} \dots$$
(17)

 $(t \ge h, \tilde{b} \equiv \overline{q}b\ell^2 / D, \kappa \equiv g\ell)$ и в последней сумме («главной части») воспользоваться аппроксимацией $\Theta(s) \approx 1/\sqrt{\pi s}$ $(s = t - \tau)$ с ограничением $0 \le s \le h = 1/20$. Эта оценка в безразмерном («штрихованном») времени. Возвращаясь к физическому времени, имеем $h' \cong \int_{t-h}^{t} Dd\xi / \ell^2$. Типичные значения $\ell = 0.02$ см, $D = 10^{-7} (10^{-6}) \text{ см}^2/\text{с}$, что приводит к приемлемой оценке $h \approx 200(20)$ с в масштабе часов ТДС-эксперимента.

Метод эффективных коэффициентов

В исходном уравнении (11) выделим в сумме небольшое число слагаемых (для определенности три с учетом быстрого роста показателя в экспоненте $n^2 = 1,9,25$): $\sum = \sum_1 + \sum_2$, $\sum_1 \equiv \sum_{n=1,3,5}$, $\sum_2 \equiv \sum_{n=7,9,...}$. Для \sum_1 введем переменные z_i (*i*=1,2,3):

$$z_i(t) = \int_0^t \dot{\psi}(\tau) \exp\left\{-n^2 \pi^2 [t-\tau]\right\} d\tau \,, \ n = 2i-1, \ z_i(0) = 0 \,, \ t > 0 \Longrightarrow z_i < 0 \,.$$

Вторую сумму \sum_{2} аппроксимируем, воспринимая ее как возмущение. При этом выделим интегрируемую особенность $\Theta(s) \approx 1/\sqrt{\pi s}$ ($s = t - \tau \le 1$) и будем чередовать завышающие оценки с занижающими. Цель: остаться в классе ОДУ невысокого порядка (ценою корректировки коэффициентов уравнений).

Фиксируем параметр h «опасного сближения» τ и t ($t - \tau \le h$) и рассмотрим начальный отрезок времени $t \in [0,h]$. Оценка $1/\sqrt{\pi s}$ немного завышена (s < 0, |s| << 1), поверхностная концентрация монотонно убывает в процессе дегазации ($\dot{v} < 0$). Поэтому

$$-4\kappa \sum_{2} \leq -4\kappa \sum_{1}' \leq -\kappa \int_{0}^{t} \dot{\nu}(\tau) \frac{1}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau.$$
⁽¹⁸⁾

Считая погрешность оценки малой, вместо уравнения (11) получаем

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^{2}(t) - 4\kappa \sum_{i=1,2,3} z_{i}(t) - \kappa \int_{0}^{t} \frac{\dot{v}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau, \quad t \in [0,h].$$
(19)

Переменные $z_i(t)$ введены для «накопления» к интегрированию на интервале t > h. При малом h и $z_i(0) = 0$ ими можно пренебречь (используя правое неравенство в (18)):

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^{2}(t) - \kappa \int_{0}^{t} \frac{\dot{v}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau, \quad v(0) = 1, \ t \in [0,h].$$
⁽²⁰⁾

Для переменной $w(t) = \dot{v}(t) (v(t) = 1 + \int_0^t w d\tau)$ получили нелинейное интегральное уравнение с так называемой слабой особенностью. Если иметь в виду итерационную процедуру

$$\dot{v}_0(t) = -\tilde{b}(t)v_0^2(t) \ (v_0(0) = 1), \ w_0 = -\tilde{b}v_0^2, \ w_{k+1}(t) = -\tilde{b}(t)v_k^2(t) - \kappa \int_0^t \frac{w_{k+1}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau,$$

то можно воспользоваться теорией линейных интегральных уравнений со слабой особенностью или операционным исчислением (справа свертка функций $w_{k+1}(t)*1/\sqrt{\pi t}$).

Заметим, что за счет особенности «наибольший вклад» в свертку $\dot{v}(t)*1/\sqrt{\pi t}$ вносят значения $\dot{v}(\tau)$, $\tau \approx t$. Заменим под интегралом функцию $\dot{v}(\tau)$ на $\dot{v}(t)$ (с погрешностью дроби $O(\sqrt{t-\tau})$). Интегрируя особенность, вместо (19) приходим к ОДУ

$$\dot{v}(t)[1+2\kappa\sqrt{t/\pi}] = -\tilde{b}(t)v^2(t) - 4\kappa\sum_i z_i(t).$$

В случае (20) сумма z_i будет отсутствовать. Отметим, что коррекция коэффициента при \dot{v} соответствует физическому смыслу: в уравнении (11) мы убрали в правой части положительные слагаемые, что уменьшает \dot{v} , но множитель [...] это приближенно компенсирует. С учетом $\dot{z}_i(t) = -n^2 \pi^2 z_i(t) + \dot{v}(t)$ получаем следующую систему ОДУ:

$$\begin{cases} \dot{v}(t) = -\hat{b}(t)v^{2}(t) - 4\hat{\kappa}z_{1}(t) - 4\hat{\kappa}z_{2}(t) - 4\hat{\kappa}z_{3}(t), \\ \dot{z}_{1}(t) = -\hat{b}(t)v^{2}(t) - [4\hat{\kappa} + \pi^{2}]z_{1} - 4\hat{\kappa}z_{2} - 4\hat{\kappa}z_{3}, v(0) = 1, \\ \dot{z}_{2}(t) = -\hat{b}(t)v^{2}(t) - 4\hat{\kappa}z_{1} - [4\hat{\kappa} + 9\pi^{2}]z_{2} - 4\hat{\kappa}z_{3}, z_{i}(0) = 0, \\ \dot{z}_{3}(t) = -\hat{b}(t)v^{2}(t) - 4\hat{\kappa}z_{1} - 4\hat{\kappa}z_{2} - [4\hat{\kappa} + 25\pi^{2}]z_{3}, \end{cases}$$
(21)

для которой $\hat{b} \equiv \tilde{b} / [1 + 2\kappa\sqrt{t/\pi}]$, $\hat{\kappa} \equiv \kappa / [1 + 2\kappa\sqrt{t/\pi}]$ (когда *h* относительно мало [...] \approx 1). По сравнению с системой (15) произошла лишь корректировка

коэффициентов за счет анализа особенности при $\tau \rightarrow t$ в интегральных слагаемых.

При переходе к интервалу t > h рассмотрим уравнение (17) при $t \ge 0$, для единообразия формально полагая $\dot{v}(\tau) = 0$, $\tau < 0$. В силу относительной малости h во второй сумме воспользуемся аппроксимаций $\Theta(s) \approx 1/\sqrt{\pi s}$. В первой сумме оставим «главные» первые слагаемые. При этом отбрасываем положительную величину. В порядке компенсации верхний предел интегрирования t - h заменим на близкий t. Приходим к уравнению

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^{2}(t) - 4\kappa \sum_{i=1,2,3} z_{i}(t) - \kappa \int_{t-h}^{t} \frac{\dot{v}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau, \quad t \ge 0.$$

Далее с учетом подынтегральной особенности заменяем $\dot{v}(\tau)$ на $\dot{v}(t)$ (памятуя о $\dot{v}(\tau) = 0$, $\tau < 0$) и получаем систему (21). Только при t > h заменяем $[1+2\kappa\sqrt{t/\pi}]$ на «установившееся» значение $[1+2\kappa\sqrt{h/\pi}]$. При использовании пакетов программ (например, Scilab) можно использовать универсальную запись системы в форме (21) для $t \ge 0$ с применением функции насыщения sat: $[...]=1+2\kappa\sqrt{\operatorname{sat}(t/h)h/\pi}$. В результате интегрирования получаем функцию $v(t) = q(t)/\overline{q}$ (t = t'). После возвращения к физическому времени получаем модельный ТДС-спектр $J(T) = b(T)q^2(t)$ $(T(t) \leftrightarrow t)$.

Изложенная схема аппроксимации приводит к следующей тенденции. Увеличение h ухудшает аппроксимацию особенности, но улучшает возможности приближения «хвоста» $(t - \tau > h)$ небольшим числом переменных $z_i(t)$. Уменьшение h > 0 влечет противоположное. Восходящий фронт ТДС-спектра аппроксимируется с высокой точностью в широком диапазоне h, погрешность накапливается к окрестности ТДС-пика. Динамика аппроксимации пика немонотонна по h, см. рис. 9. При этом, например, h = 0,1 лучше «выглядит на пике», зато h = 1 немного точнее на спаде (T > 600 К). Вычислительные эксперименты приводят к приемлемому диапазону 0,1 < h < 0,8. Рис. 10 демонстрирует искомую «седловую точку»: и h = 0,3 не мал, и $i \le 3$ невелико.



Рис. 9. Система (21), влияние *h*

Рис. 10. Система вида (21) порядка 2-6

Метод шагов

Фиксируем шаг *h* безразмерного времени (t = t') для удовлетворительной аппрок-симации $\Theta(s) \equiv 4\sum \exp\{-n^2\pi^2s\} \approx 1/\sqrt{\pi s}$ $(s \in (0,h], s = t - \tau)$. Воспользуемся этой оценкой на начальном отрезке $t \in [0,h]$ в исходном уравнении (11):

$$\dot{v} = -\tilde{b}v^2 - 4g\ell \sum_{0}^{t} \cdots \Rightarrow \dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - \kappa \int_{0}^{t} \frac{\dot{v}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau.$$

В свертке $\dot{v}(t)*1/\sqrt{\pi t}$ вторая функция является оценкой, так что разумно вместо «точного» решения аппроксимировать и первую функцию. Поскольку из-за особенности наибольший вес имеют значения $\dot{v}(\tau)$ при $\tau \approx t$, то после замены $\dot{v}(\tau)$ на $\dot{v}(t)$ приходим к задаче $\dot{v}(t) = -\hat{b}(t)v^2(t)$ (v(0) = 1), где $\hat{b} = \tilde{b}/[1+2\kappa\sqrt{t/\pi}]$. В квадратурах получаем функции v_1, \dot{v}_1 . Подставляя \dot{v}_1 под интеграл, получаем уравнение Риккати $\dot{v} = -\tilde{b}v^2 + f_1(t)$. Итерации можно повторять. Для упрощения воспользуемся линейной интерполяцией $\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) + A[t-\tau]$. С учетом $\dot{v}(0) = -\tilde{b}(0)$ получаем значение $A = -[\dot{v}(t) + \tilde{b}(0)]/t$ и уравнение Риккати

$$\dot{v}(t)[1 + \frac{4\kappa\sqrt{t}}{3\sqrt{\pi}}] = -\tilde{b}(t)v^2(t) + \frac{2\kappa\tilde{b}(0)\sqrt{t}}{3\sqrt{\pi}}, \quad v(0) = 1, t \in [0,h].$$

В физических терминах уравнение $\dot{v} = -\tilde{b}v^2$ соответствует быстрой десорбции водорода с поверхности без диффузионной «подкачки» из объема. Дроби корректируют уравнение с учетом растворения и диффузии ($\kappa = g\ell$, t = t'(D)): формально уменьшается коэффициент десорбции и появляется положительное слагаемое в правой части.

Переходим к отрезку $t \in [kh, (k+1)h]$ ($k \ge 1$), выделяя при $\tau \to t$ особенность:

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^{2}(t) - \kappa \int_{kh}^{t} \frac{\dot{v}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau - 4\kappa \Phi_{k}(t), \qquad (22)$$

$$\Phi_k(t) \equiv \sum_{j=0}^{kh} \dots = \sum_{j=0}^{k-1} \int_{jh}^{(j+1)h} \dot{v}(\tau) \exp\left\{-n^2 \pi^2 [t-\tau]\right\} d\tau.$$
 В уравнении (22)

заменяем

$$\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) - \frac{\dot{v}(t) - \dot{v}(kh)}{t - kh} [t - \tau], \quad t \in [kh, (k+1)h].$$
 (23)

Заметим, что в силу монотонного стремления к нулю $\dot{v} < 0$ правая часть меньше левой. Чтобы компенсировать завышенные оценки $\Theta(s)$ и $-\dot{v}(\tau)$ в

(22), при аппроксимации функции $\Phi_k(t)$ будем пользоваться для интегралов формулой правых прямоугольников:

$$\Phi_k(t) \approx \Psi_k(t) \equiv \sum_{j=1}^k \dot{\psi}(jh) \Xi(t-jh), t \ge kh, \quad \Xi(\xi) \equiv \sum_{1,3,\dots,N} \frac{1-e^{-n^2\pi^2 h}}{n^2\pi^2} e^{-n^2\pi^2 \xi}, \xi \ge 0.$$

Функция Ξ табулируется предварительно, N >> 1. Влияние предыстории быстро снижается, так что достаточно нескольких слагаемых (j = k, j = k - 1, ...).

В итоге в качестве упрощенной модели в классе ОДУ предлагается

$$\dot{v}(t)\left[1 + \frac{4\kappa\sqrt{t-kh}}{3\sqrt{\pi}}\right] = -\tilde{b}(t)v^2(t) - \frac{2\kappa\sqrt{t-kh}}{3\sqrt{\pi}}w_k - 4\kappa\Psi_k(t), \qquad (24)$$

$$k \ge 0, \ w_k \equiv \dot{v}(kh), \ t \in [kh, (k+1)h] \ (\Psi_0(\cdot) = 0, \ w_0 = -\ddot{b}(0)), \ v(0) = 1.$$

Эксперименты показывают, что h можно значительно увеличить (до нескольких десятков) при учете предыстории в $\Phi_k(t)$, см. рис. 11, 12. На рис. 12 значение N = 0 соответствует отсутствию учета предыстории. Достаточно небольшого N в определении функции Ξ .



Квадратичное сглаживание. Воспользуемся вместо линейной интерполяции (23) квадратичным приближением $\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) + A[t-\tau] + B[t-\tau]^2$ в уравнении (22). Условия $\tau = t \Rightarrow \dot{v}(t)$, $\tau = kh \Rightarrow \dot{v}(kh)$ приводят к уточнению:

$$\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) - \frac{\dot{v}(t) - \dot{v}(kh)}{t - kh} [t - \tau] - B[t - kh][t - \tau] + B[t - \tau]^2,$$
(25)

t∈ [*kh*,(*k*+1)*h*], τ∈ [*kh*,*t*]. Во-первых, выбор *B* < 0 позволит учесть вогнутость функции \dot{v} . Во-вторых, подберем *B* из условия гладкой склейки уравнений (24) в уточненном ниже смысле. Подстановка вместо (23) аппроксимации (25) в (22) приводит к появлению в правой части (24) слагаемого $Q_k(t) \equiv 4B\kappa[t-kh]^{5/2} / [15\sqrt{\pi}]$:

$$\dot{v}(t)\left[1 + \frac{4\kappa\sqrt{t-kh}}{3\sqrt{\pi}}\right] = -\tilde{b}(t)v^2(t) - \frac{2\kappa\sqrt{t-kh}}{3\sqrt{\pi}}w_k - 4\kappa\Psi_k(t) + Q_k(t).$$
(26)

Сравним теперь *k*-е уравнение при t = (k+1)h = (k+1)h - 0 с (k+1)-м уравнением при t = (k+1)h = (k+1)h + 0:

$$\dot{v}\left[1+\frac{4\kappa\sqrt{h}}{3\sqrt{\pi}}\right] = -\tilde{b}v^2 - \frac{2\kappa\sqrt{h}}{3\sqrt{\pi}}w_k + \frac{4B\kappa}{15\sqrt{\pi}}h^{5/2} - 4\kappa\Psi_k\left((k+1)h\right), \quad (27)$$

$$\dot{\nu}((k+1)h) = -\tilde{b}((k+1)h)\nu^2((k+1)h) - 4\kappa \Psi_{k+1}((k+1)h).$$
(28)

Замечаем, что $\Psi_{k+1}((k+1)h) = \Psi_k((k+1)h) + \dot{v}((k+1)h)\gamma(h),$ $\gamma(h) \equiv \sum \frac{1 - e^{-n^2 \pi^2 h}}{n^2 \pi^2}.$

Здесь для $\Xi(0)$ полагаем $N \to +\infty$. Подчиним выбор *h* и *B* условиям: $3\sqrt{\pi}\gamma(h) = \sqrt{h}$, $2Bh^2 = 5w_k$. Тогда уравнения (27) и (28) совпадут. Это означает, что при переходе к последующему *h*-слою по времени будет непрерывной не только траектория v(t) (по построению), но и производная $\dot{v}(t)$. Кроме того, полученное значение $B_k \equiv B < 0$.

Осталось обосновать требование $\gamma(h) / \sqrt{h} = 1 / [3\sqrt{\pi}]$. При $h \rightarrow +\infty$

$$\sum \frac{1 - e^{-n^2 \pi^2 h}}{n^2 \pi^2} \to \sum \frac{1}{n^2 \pi^2} = \frac{1}{8} \Longrightarrow \frac{\gamma(h)}{\sqrt{h}} \to 0.$$

Если $h \rightarrow +0$, то по правилу Лопиталя

$$\lim \gamma(h) / \sqrt{h} = \lim 2\sqrt{h} \sum e^{-n^2 \pi^2 h} = \lim 2\sqrt{h} \cdot 1 / [4\sqrt{\pi h}] = 1 / [2\sqrt{\pi}] > 1 / [3\sqrt{\pi}].$$

Подходящее значение h > 0 определяется численно. Функция $\gamma(h)$ вогнута, монотонно растет и выходит на асимптоту $\gamma(h) \approx 1/8$ уже примерно при $h \approx 1/2$. Пересечение с графиком функции $1/[3\sqrt{\pi h}]$ единственно ($h \approx 0,43$), рис. 13. Модель (26), рис. 14, требующая лишь интегрирования скалярного ОДУ на текущем отрезке безразмерного времени $t = t' \in [kh, (k+1)h]$, с достаточной точностью воспроизводит зависимости, представленные на рис. 7, 8, полученные «точным» решением исходной краевой задачи разностным методом (или системы (12) порядка ~10).



Уточненная аппроксимация ТДС-уравнения

Основную роль в динамике дегазации играет квадратичная десорбция. Поэтому аппроксимировать будем интегральное слагаемое в уравнении (16). При этом горизонт последействия h < 1 ($\tau \in [t, t - h]$ в безразмерном времени, $S(1) \approx -0,999$). Ориентируясь на формулу трапеций численного интегрирования и график гладкой функции $S(s)/\sqrt{s}$, фиксируем h: 0,3-0,4. Будем последовательно на отрезках времени длины h аппроксимировать ТДС-уравнение (16) системой ОDE невысокого порядка.

Из-за неограниченной (но интегрируемой) особенности основной вклад в интеграл вносят значения $\dot{v}(\tau)$, $\tau \approx t$. Поэтому с учетом вогнутости функции \dot{v} используем квадратичное приближение $\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) + A[t-\tau] + B[t-\tau]^2$. Рассмотрим текущий отрезок времени $t \in [kh, (k+1)h]$, $k \ge 0$. Условия $\dot{v}(\tau)|_{kh} = \dot{v}(kh)$ и $\int_{kh}^{t} \dot{v}(\tau) d\tau = v(t) - v(kh)$ (полагаем здесь $v(t) \approx v(kh) + + \dot{v}(t)[t-kh]$) определяют искомые значения A(t), B(t) (константы по τ):

$$\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) + 2\frac{\dot{v}(t) - \dot{v}(kh)}{t - kh} [t - \tau] - 3\frac{\dot{v}(t) - \dot{v}(kh)}{[t - kh]^2} [t - \tau]^2, \quad \tau \in [kh, t].$$
(29)

Представляем интеграл суммой: $\tau \in [0, kh]$, $\tau \in [kh, t]$. Во втором слагаемом интегрируем явно особенность $\dot{v}(\tau) / \sqrt{t - \tau}$ с подстановкой (29), а для интеграла без особенности ($S(+0) / \sqrt{+0} = 0$) применяем формулу трапеций. Для аппроксимации первого интеграла

$$\int_0^{kh} \frac{1+S(t-\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} \dot{v}(\tau) d\tau = 4 \sum \int_0^{kh} \dot{v}(\tau) \exp\left\{-n^2 \pi^2 [t-\tau]\right\} d\tau$$

оставим справа несколько слагаемых с учетом показателя n^2 (для определенности n = 1,3). При этом отбросили отрицательные слагаемые ($\dot{v} < 0$). Компенсируем это заменой kh на t и введем дополнительно переменные $w_{1,2}$ (см. ниже). В итоге получаем систему ОДУ:

Кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода...

$$\dot{v}(t) = -\hat{b}(t)v^{2}(t) + \frac{\hat{\kappa}}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{2}{15} - \frac{S(t-kh)}{2} \right] \sqrt{t-kh} \,\dot{v}(kh)$$
(30)

$$-4\hat{\kappa}\sum_{n=1,3}\underbrace{\int_{0}^{t} \exp\left\{-n^{2}\pi^{2}[t-\tau]\right\}\dot{v}(\tau)d\tau}_{w_{1,2}(t), w_{i}(0)=0}, \quad \hat{b} = \frac{\tilde{b}}{1+\frac{32\kappa\sqrt{t-kh}}{15\sqrt{\pi}}}, \quad \hat{\kappa} = \frac{\kappa}{1+\frac{32\kappa\sqrt{t-kh}}{15\sqrt{\pi}}},$$
$$\dot{w}_{1}(t) = \dots - [4\hat{\kappa} + \pi^{2}]w_{1}(t) - 4\hat{\kappa}w_{2}(t), \quad \dot{w}_{2}(t) = \dots - 4\hat{\kappa}w_{1}(t) - [4\hat{\kappa} + 9\pi^{2}]w_{2}(t).$$

Троеточие обозначает правую часть (30). Для вычисления искомой функции $v(t) = q(t) / \overline{q}$ (t = t', $t' \in [kh, (k+1)h]$, $k \ge 0$) используем стандартный метод Рунге-Кутты 4-го порядка для системы ОДУ (авторы пользовались пакетом Scilab). В случае двухпиковой структуры ТДС-спектра для повышения точности моделирования нужно использовать дополнительно $w_{3,4}$. На рис. 15, 16 показана чувствительность ТДС-спектра к вариациям параметров.



Рис. 15. ТДС-спектр. Влияние параметра *D*₀

Рис. 16. ТДС-спектр. Влияние параметра *g*

Качественный вид ТДС-спектра «обычных» металлических конструкционных материалов типичен. Работоспособность предлагаемой методики моделирования авторы проверили и на примере конструкционной стали 12X18H10T.

Заключение

Для численного моделирования термодесорбционного потока водорода предложен вычислительный алгоритм, требующий (вместо приближенного решения распределенной краевой задачи с текущими приближениями параметров) лишь интегрирования нелинейной системы ОДУ невысокого порядка (по сравнению, например, с методом прямых). Имеется возможность на основе ограниченных экспериментальных данных предварительно «сканировать» материал в широком диапазоне условий эксплуатации (включая экстремальные). Представлены модификации с целью понижения порядка системы на основе выделения интегрируемой особенности. Приведены результаты вычислительных экспериментов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 15-01-00744).

Список литературы

1. Кунин Л. Л., Головин А. И., Суровой Ю. И., Хохрин В. М. Проблемы дегазации металлов. – М.: Наука, 1972.

2. Hydrogen in metals / Eds. G. Alefeld, J. Volkl. Berlin; Heidelberg. – NY. Springer-Verlag, 1978, v. I. Basic Properties, 427 p. V.II. Application-oriented Properties.

3. Взаимодействие водорода с металлами / Ред. А. П. Захаров. – М.: Наука, 1987.

4. The hydrogen economy / Eds. M. Ball, M. Wietschel. – Cambridge Univ. Press, 2009.

5. Handbook of hydrogen storage / Ed. M. Hirscher. Wiley-VCH, 2010.

6. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы. – М.: МИФИ, 2008.

7. Черданцев Ю. П., Чернов И. П., Тюрин Ю. И. Методы исследования систем металл-водород. – Томск: ТПУ, 2008.

8. Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования / Ред. А. А. Юхимчук. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009.

9. Lototskyy M. V., Yartys V. A., Pollet B. G., Bowman R. C. Jr. Metal hydride hydrogen compressors: a review // International Journal of Hydrogen Energy, 2014. Vol. 39. P. 5818–5851.

10. Castro F. J., Meyer G. Thermal desorption spectroscopy (TDS) method for hydrogen desorption characterization // Journal of Alloys and Compounds, 2002. Vol. 330–332. P. 59–63.

11. Indeitsev D. A., Semenov B. N. About a model of structure-phase transfomations under hydrogen influence // Acta Mechanica, 2008. Vol. 195. P. 295–304.

12. Evard E. A., Gabis I. E., Yartys V. A. Kinetics of hydrogen evolution from MgH2 // Int. Journal of Hydrogen Energy, 2010. Vol. 35. P. 9060–9069.

13. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions // Applied Mathematical Modelling, 2009. Vol. 33. P. 3776–3791.

14. Rodchenkova N. I., Zaika Yu. V. Numerical modelling of hydrogen desorption from cylindrical surface // Int. Journal of Hydrogen Energy, 2011. Vol. 36. P. 1239–1247.

15. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Hydrogen-solid boundary-value problems with dynamical conditions on surface // Mathematical Modeling. - NY.: Nova, 2013. P. 269–302.

16. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Hydrogen-solid boundary-value problems with free phase transiti-on interface //Advances in Math. Research. – NY.: Nova, 2012. Vol. 15. P. 128–180.

17. Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Computer simulation of hydrogen thermodesorption // Advances in Materials Science and Applications, World Acad. Publ., 2014. Iss. 3. P. 120–129.

18. Заика Ю. В. Интегральные операторы прогнозирования и идентификация моделей водородопроницаемости. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2013.

19. Мартинсон Л. К., Малов Ю. И. Дифференциальные уравнения математической физики. – М.: МГТУ, 2002.

20. Хейл Дж. Теория функционально-дифференциальных уравнений. – М., 1984.

21. Егоров А. И. Уравнения Риккати. – М.: Физматлит, 2001.

22. Уиттекер Э. Т., Ватсон Дж. Н. Курс современного анализа, Ч. – М., 1963.

23. Ленг С. Эллиптические функции. – М.: Наука, 1984.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ГИДРИРОВАНИЯ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА

Ю. В. Заика¹, Н. И. Родченкова²

Институт прикладных математических исследований Карельского научного центра РАН, Петрозаводск ¹zaika@krc.karelia.ru, ²nirodchenkova@krc.karelia.ru

Одним из важных требований к изделиям из циркониевых сплавов активной зоны реакторов является низкое поглощение водорода, поскольку водородное охрупчивание может стать одной из причин разрушения циркониевой оболочки. Наибольший охрупчивающий эффект оказывают гидриды, так как они могут служить участками образования и развития трещин. Задача состоит в анализе динамики границы фазового перехода и оценке распределений концентраций в гидриде и в сплаве. В статье представлены математическая модель динамики границы гидрирования циркониевого сплава с учетом фазового перехода и итерационный вычислительный алгоритм решения нелинейной краевой задачи со свободной границей раздела фаз на основе неявных разностных схем.

Введение

Интерес к взаимодействию изотопов водорода с конструкционными материалами носит многоплановый характер [1-9]. Энтузиасты говорят не только об энергетике, но и о водородной экономике [6]. Некоторые математические модели дегидрирования и водородопроницаемости, связанные с тематикой данной статьи, исследованы в [10-14]. Одним из важных требований к изделиям из циркониевых сплавов активной зоны реакторов является низкое поглощение водорода, поскольку водородное охрупчивание может стать одной из причин разрушения циркониевой оболочки. В зависимости от уровня содержания водорода и температуры эксплуатации водород может находиться в циркониевых сплавах в виде твердого раствора или образовывать гидридные фазы. Наибольший охрупчивающий эффект оказывают гидриды, так как они могут служить источниками образования и развития трещин. При разработке модели гидрирования циркониевого сплава авторы следовали работе [15]. Проблема состоит в моделировании динамики свободной границы фазового перехода и оценке распределений концентраций диффундирующего атомарного водорода в гидриде и в сплаве. В статье представлены модель гидрирования пластины из сплава с учетом фазового перехода (гидридообразования) и итерационный вычислительный алгоритм решения нелинейной краевой задачи со свободной границей раздела фаз на основе неявных разностных схем.

Математическая модель динамики гидрирования

Вначале кратко опишем условия эксперимента (подробнее см. [15]). Пластина из сплава Zr-1Nb шлифуется с одной стороны, другая сторона практически водородонепроницаема, торцами пренебрегаем; температура образца T и давление газообразного водорода p поддерживаются постоянными (предпринимаются специальные меры охлаждения).

Выделим тонкий объемный слой, в котором при относительно большом давлении напуска ($p \approx 2$ атм) распределение H можно считать равномерным. Только с некоторой начальной глубины ℓ_0 начинает ощущаться диффузионное сопротивление. Когда концентрация растворенного атомарного водорода достигает определенного предела, этот слой образует начальную корку гидрида. Переходный период от начала формирования зародышей гидрида до образования тонкого слоя считаем быстрым в масштабе времени дальнейшего медленного переноса водорода в образец сквозь растущий слой гидрида. Поставим задачу описания именно динамики границы фазового перехода при минимальной информации физико-химического характера, учитывая ограниченные возможности прямых измерений концентраций и потоков.

Обозначим: L – толщина пластины; ℓ_0 – толщина слоя, в который водород абсорбируется относительно легко и еще не ощущается диффузионное сопротивление (будущая начальная корка гидрида); u(t) – концентрация H в ℓ_0 -слое (1н/см³); Q – концентрация, по достижении которой решетка перестраивается и раствор преобразуется в гидрид; c(t, x) – концентрация H в $(L - \ell_0)$ -слое; μ – газокинетическая константа. Температура пластины и давление напуска водорода постоянны (T = const, p = const).

Согласно кинетической теории газов плотность J_p падающего на поверхность потока частиц (в данном случае молекул H_2) связана с давлением p по формуле Герца-Кнудсена: $J_p = p/\sqrt{2\pi m kT}$ (k – постоянная Больцмана, m – масса молекулы H_2). В контексте эксперимента удобно в качестве единиц измерений выбрать [x, ℓ , L] = см, [p] = Topp. Тогда численно получаем зависимость $J_p = \mu p$, $\mu(T) \approx 2,474 \cdot 10^{22} / \sqrt{T}$ ([μ] = 1_{H_2} / (Topp см² с), [T] = K, под корнем численное значение температуры). Поскольку диффундирует атомарный водород, то для единообразия подсчет будем вести в атомах H: $J_p = 2\mu p$. Но только малая часть H окажется в абсорбированном состоянии: $J_{abs} = 2\mu s p$ ($s \ll 1$). Множитель s имеет смысл доли налетающих H, которые оказались в итоге в приповерхностном объеме. Объединяем более элементарные стадии физадсорбции, диссоциации и растворения в одну: s – эффективный коэффициент абсорбции.

Этап I: растворение *H* в *Zr*–1*Nb*

Для диффузионного слоя толщины ($L - \ell_0$) имеем стандартную краевую задачу:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad x \in (\ell_0, L), \ t > 0, \tag{1}$$

$$c(0,x) = 0, \quad x \in [\ell_0, L], \quad c(t,\ell_0) = u(t), \quad \partial_x c(t,L) = 0.$$
 (2)

Граничное условие $c(t, \ell_0) = u(t)$ отражает непрерывность распределения *H* в сплаве, а $\partial_x c|_L = 0$ – непроницаемость стороны пластины x = L. Здесь и в дальнейшем считаем, что коэффициенты подчиняются закону Аррениуса по температуре, в частности $D = D_0 \exp\{-E_D / [RT]\}$. В течение одного эксперимента поддерживается T = const.

Для концентрации u(t) запишем ОДУ, исходя из баланса потоков:

$$\dot{u}(t)\ell_0 = 2\mu sp - bu^2 + D\partial_x c|_{\ell_0}, \quad u(0) = 0 \ (\dot{u} \equiv du / dt).$$
(3)

Содержательный смысл уравнения: за одну секунду через 1 см² абсорбировалось за счет давления $2\mu sp$ атомов *H*, но есть встречный поток десорбции bu^2 (*b* – эффективный коэффициент рекомбинации) и диффузионный отток. Рассогласование плотностей этих потоков идет на накопление атомов водорода в ℓ_0 -слое ($\dot{u}\ell_0$). Уравнение (3) нужно рассматривать совместно с (1)–(2), поскольку *u*(*t*) определяет граничную концентрацию в (2). При небольшом *p* (без образования гидрида) в равновесии (когда производные равны нулю) имеем

$$2\mu s p - b\overline{u}^2 = 0 \Longrightarrow \overline{u} = \Gamma \sqrt{p}, \quad \Gamma \equiv \sqrt{2\mu s / b}.$$

Следовательно, динамика (3) в статике согласуется с законом Сивертса $\bar{u} \propto \sqrt{p}$, Γ – коэффициент растворимости. Подчеркнем, что речь идет о растворенном (атомарном) диффузионно подвижном водороде. В эксперименте «насыщение-дегазация» учитывается общее поглощение водорода, включая обратимый захват ловушками и гидридные фазы – коэффициент Γ может иметь другой смысл и численное значение. Технически нетрудно учесть обратимый захват атомов H в $(L - \ell_0)$ -слое дефектами материала, но в рассматриваемой задаче считаем сплав достаточно однородным, захват в ловушки – второстепенный фактор.

Этап II: движение границы фазового перехода

По достижении концентрации u(t) порогового уровня Q = Q(T) происходит образование гидрида. Считаем, что этот переходный процесс относительно быстрый. Итак, $u(t) = Q \Rightarrow \ell_0$ -корка превратилась в гидрид. Начинаем новый отсчет времени (t = 0) и моделируем рост гидридной фазы. К этому моменту $c(0,x) = \phi(x)$ (распределение водорода с предыдущего этапа), $\phi(\ell_0) = Q$, ℓ_0 -слой уже гидридный и сквозь него диффундирует растворенный *H*. Обозначим концентрацию *H* в гидриде через v(t,x). Общая концентрация равна Q + v(t,x). Подчеркнем, что гидрид – новый материал и далее рассматривается уже свободный диффундирующий водород безотносительно к химически связанному (концентрации Q). Ситуация аналогична известному мнению: «Правильнее, по всей вероятности, считать, что часть водорода прочно удерживается дефектами решетки и поэтому не должна учитываться при определении концентрации, градиент которой входит в уравнение закона Фика, т. е. часть водорода является полуинертной примесью. Закон Фика применим только к оставшейся части» [Даркен Л. С., Гурри Р. В. Физическая химия металлов. – М., 1960, с. 512].

В пластине с растущей коркой гидрида ($x = \ell(t)$ – граница раздела фаз, $\ell(0) = \ell_0$) запишем диффузионные уравнения:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D_* \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}, \quad x \in (0, \ell(t)), \quad v(0, x) = 0, \quad x \in [0, \ell_0], \tag{4}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad x \in (\ell(t), L), \quad c(0, x) = \phi(x), \quad x \in [\ell_0, L].$$
(5)

Здесь D_* – коэффициент диффузии *H* в новом материале (гидриде). Граничные условия на «входе-выходе» запишем аналогично этапу I:

$$2\mu s_* p - b_* v^2(t,0) = -D_* \frac{\partial v}{\partial x}\Big|_{x=0}, \quad \frac{\partial c}{\partial x}\Big|_L = 0.$$
(6)

В гидриде градиент концентрации подвижного водорода возникает практически сразу, поскольку диффундировать сквозь гидрид значительно труднее. Нет «накопительного» слоя (аналога ℓ_0 -слоя на этапе I). Свободная граница раздела фаз $x = \ell(t)$ уже подвижна, и для «склейки» диффузионных уравнений требуется два условия на стыке $x = \ell(t)$. Начнем с уравнения типа Стефана, описывающего динамику движения свободной границы раздела фаз:

$$\left[v(t,\ell(t))+Q-c(t,\ell(t))\right]\dot{\ell}(t)=-D_*\frac{\partial v}{\partial x}\Big|_{\ell(t)}+D\frac{\partial c}{\partial x}\Big|_{\ell(t)}\quad \left(\dot{\ell}\equiv d\ell/dt\right).$$

Появляется разрыв концентраций: $v(t, \ell) + Q > Q > c(t, \ell), \quad \ell = \ell(t), t > 0.$

При этом концентрация $v(t, \ell)$ должна быть пренебрежимо малой (нет существенного «сопротивления» со стороны Zr-сплава). Принимаем $v(t, \ell(t)) = 0$. Поступающий поток из δ -фазы уходит на формирование нового слоя гидрида (сдвиг границы $x = \ell(t)$) и в раствор.

Таким образом, принимаем следующие условия на свободной границе раздела фаз:

$$v(t,\ell(t)) = 0, \quad \left[Q - c(t,\ell(t))\right]\dot{\ell}(t) = -D_* \frac{\partial v}{\partial x}\Big|_{\ell} + D \frac{\partial c}{\partial x}\Big|_{\ell}.$$
 (7)

Вначале [...] = 0 $(c(0, \ell_0) = \phi(\ell_0) = Q)$, потом (t > 0) появляется разрыв концентраций ([...] > 0) и $\dot{\ell}(t) > 0$. Фронт движется с концентрацией Q (общей) в сторону x = L. В пределе $(t \to +\infty)$ имеем $\ell(t) \to L$. Скорость движе-

ния фронта замедляется. Уровень c(t, x) выравнивается и медленно растет до значения Q в пределе, когда слоем Zr-1Nb уже можно пренебречь.

Вычислительный алгоритм

Этап I: растворение H в Zr-1Nb

Следуя технике разностных схем, введем сетку $\{x_m = \ell_0 + mh_x, m = 0, 1, ..., M\}$ $(h_x = (L - \ell_0)/M)$ по пространственной переменной и сетку по времени $\{t_n = nh_t, n = 0, 1, ...\}$. Обозначим через $\{C_m^n\}$, $\{U^n\}$ приближенные значения концентраций в $(L - \ell_0)$ -слое $(c(t_n, x_m))$ и в ℓ_0 -слое $(u(t_n))$ соответственно. Рассмотрим неявную схему для уравнения диффузии (1) и неявный метод Эйлера для ОДУ (3)

$$\frac{C_m^{n+1} - C_m^n}{h_t} = D \frac{C_{m-1}^{n+1} - 2C_m^{n+1} + C_{m+1}^{n+1}}{h_x^2},$$
(8)

$$\ell_0 \frac{U^{n+1} - U^n}{h_t} = 2\mu sp - b\left(U^{n+1}\right)^2 + D \frac{-3C_0^{n+1} + 4C_1^{n+1} - C_2^{n+1}}{2h_x}, \ C_0^{n+1} = U^{n+1}.$$

Рассмотрим уравнения перехода с *n*-го слоя на (n+1)-й слой по времени $(n \ge 0, 0 < m < M)$:

$$w \equiv h_x^2 h_t^{-1} D^{-1}, \quad C_{m-1}^{n+1} - [w+2] C_m^{n+1} + C_{m+1}^{n+1} + w C_m^n = 0.$$

Значения в начальный момент времени известны: $C_m^0 = U^0 = 0$ ($0 \le m \le M$). Следуя методу прогонки (алгоритм Томаса), ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на (n+1) -м слое по времени в виде

$$C_m^{n+1} = \alpha_{m+1} C_{m+1}^{n+1} + \beta_{m+1}, \quad m = 0, \dots, M-1$$

Прогоночные коэффициенты следующие (m = 1, 2, ..., M - 1):

$$\alpha_{m+1} = \frac{1}{2 + w - \alpha_m}, \quad \beta_{m+1} = \frac{\beta_m + w C_m^n}{2 + w - \alpha_m}.$$
(9)

Для нахождения начальных коэффициентов α_1 , β_1 воспользуемся следующими соображениями. Подсчитаем предварительно значения $C_{1,2}^{n+1}$ по явной разностной схеме (в равенстве (8) справа заменяем n+1 на n). На (n+1)-м слое по времени аппроксимируем производную $\partial_x c |_{\ell_0} \approx \left[-3C_0^{n+1} + 4C_1^{n+1} - C_2^{n+1} \right] / 2h_x$ и подставим в ОДУ (3). Принимая во внимание первое из граничных условий (2), имеем $U^{n+1} = C_0^{n+1}$. В итоге получаем выражение $C_0^{n+1} = f_0 \left(C_1^{n+1}, C_2^{n+1} \right)$ (положительный корень квадратного уравнения):

$b\left(C_0^{n+1}\right)^2 + A_1 C_0^{n+1} + A_2 = 0,$

$$A_{1} = \ell_{0} h_{t}^{-1} + 3D[2h_{x}]^{-1}, A_{2} = -2\mu sp + D\left[C_{2}^{n+1} - 4C_{1}^{n+1}\right][2h_{x}]^{-1} - \ell_{0}U^{n}h_{t}^{-1}$$

Зная численное значение C_0^{n+1} и выражение $C_0^{n+1} = \alpha_1 C_1^{n+1} + \beta_1$, получаем $\alpha_1 = 0$, $\beta_1 = C_0^{n+1}$. По α_1 , β_1 вычисляем оставшиеся прогоночные коэффициенты α_m , β_m , m = 2, ..., M.

Ближайшая цель – найти значение C_M^{n+1} , необходимое для реализации метода прогонки. Рассмотрим второе краевое условие непроницаемости при x = L в (2). Используем разностную аппроксимацию $\partial_x c |_{x=L} \approx \left[C_{M-2}^{n+1} - 4C_{M-1}^{n+1} + 3C_M^{n+1} \right] / 2h_x = 0$ и находим выражение

$$C_M^{n+1} == \left[(4 - \alpha_{M-1})\beta_M - \beta_{M-1} \right] \left[(\alpha_{M-1} - 4)\alpha_M + 3 \right]^{-1}.$$

Следующий этап: с текущими приближениями значений C_0^{n+1} , C_M^{n+1} решаем обратным ходом прогонки трехдиагональную систему линейных алгебраических уравнений и находим новые приближения концентраций $C_{1,2}^{n+1}$ (и остальные значения C_m^{n+1} для m = 3, ..., M - 1). Далее снова пользуемся формулой $C_0^{n+1} = f_0 \left(C_1^{n+1}, C_2^{n+1} \right)$. После этого корректируем значения прогоночных коэффициентов (9), определяем $C_M^{n+1} = [(4 - \alpha_{M-1})\beta_M - \beta_{M-1}] \times \times [(\alpha_{M-1} - 4)\alpha_M + 3]^{-1}$ и повторяем вычисления (возвращаясь к началу абзаца) до установления граничных значений $C_{0,M}^{n+1}$ (обычно 2-3 итерации). Критерием окончания вычислений на Этапе I является выполнение условия $U^{n+1} \ge Q = 0,98\overline{u}$ (в программной реализации при текущих значениях параметров).

Результат окончания этапа I: образовался гидридный слой толщины ℓ_0 с концентрацией водорода u = Q, а в слое раствора толщины $(L - \ell_0)$ имеется распределение концентрации растворенного водорода $\phi(x)$.

Этап II: движение границы фазового перехода

Авторы остановились на следующем варианте алгоритма: движущиеся отрезки $[0, \ell(t)]$ и $[\ell(t), L]$ преобразуются в [0,1] с последующим выбором равномерных сеток. Соответствующая замена переменных с новым отсчетом времени $(t_0 = 0)$: $(t, x) \leftrightarrow (t, y)$, $x = \ell(t)y$, $\hat{v}(t, y) = v(t, x(t, y))$; $(t, x) \leftrightarrow (t, z)$, $x = \ell(t) + z[L - \ell(t)]$, $\hat{c}(t, z) = c(t, x(t, z))$.

Краевая задача (4)-(7) гидрирования после замены переменных:
$$\frac{\partial \hat{v}}{\partial t} = \frac{D_*}{\ell^2(t)} \frac{\partial^2 \hat{v}}{\partial y^2} + \frac{\dot{\ell}(t)y}{\ell(t)} \frac{\partial \hat{v}}{\partial y}, \quad y \in (0,1),$$
(10)

$$\hat{v}(0, y) = 0 \ (0 \le y \le 1), \ \hat{v}(t, 1) = 0,$$

 $2 \qquad D_{t-1} \partial \hat{v}$

$$2\mu s_* p - b_* \hat{v}^2(t,0) = -\frac{D_*}{\ell(t)} \frac{\partial v}{\partial y}|_{y=0};$$
(11)

$$\frac{\partial \hat{c}}{\partial t} = \frac{D}{\left[L - \ell(t)\right]^2} \frac{\partial^2 \hat{c}}{\partial z^2} + \frac{\dot{\ell}(t)(1 - z)}{L - \ell(t)} \frac{\partial \hat{c}}{\partial z},\tag{12}$$

$$\hat{c}(0,z) = \psi(z) \ (0 \le z \le 1), \quad \frac{\partial \hat{c}}{\partial z}|_{z=1} = 0,$$
(13)

$$[Q - \hat{c}(t,0)]\dot{\ell}(t) = -\frac{D_*}{\ell(t)}\frac{\partial\hat{v}}{\partial y}\Big|_{y=1} + \frac{D}{L - \ell(t)}\frac{\partial\hat{c}}{\partial z}\Big|_{z=0}.$$
(14)

Начальное распределение $\psi(z)$ определяется первым этапом. Формально можно забыть о физическом смысле функции $\ell(t)$ как границы раздела фаз и рассматривать ее как функциональный параметр. Если формально считать распределения $\hat{v}(t, y)$, $\hat{c}(t, z)$ известными, то из условия Стефана (14) получаем нелинейное функционально-дифференциальное уравнение $\dot{\ell}(t) = G(t, \ell(\cdot))$. По решению $\ell(t)$ определяются коэффициенты модели. Поэтому вычислительный алгоритм основан на неявных разностных схемах и носит итерационный характер. Итерации будут связаны с уточнением значения $\dot{\ell}(t)$ на каждом временном слое.

Введем следующие сетки: $\{y_m = mh_y, m = 0, 1, ..., M\}$, $h_y = 1/M$ – шаг по пространственной переменной y; $\{z_k = kh_z, k = 0, 1, ..., K\}$, $h_z = 1/K$ – шаг по пространственной переменной z; $\{t_n = nh_t, n = 0, 1, ...\}$, h_t – шаг по времени t. После введения соответствующих нормировок оставим прежние обозначения для функций $\hat{v} := \hat{v}/\bar{v}$, $\hat{c} := \hat{c}/\bar{u}$, $\bar{v} = \sqrt{2\mu s_* p/b_*}$, $\bar{u} = \sqrt{2\mu sp/b}$. Обозначим через $\{\hat{V}_m^n\}$, $\{\hat{C}_k^n\}$ приближенные значения концентраций в гидридном $\ell(t)$ -слое $(\hat{v}(t_n, y_m))$ и в $(L - \ell(t))$ -слое раствора $(\hat{c}(t_n, z_k))$.

1. Начальный этап: от $t = 0 \kappa t_1 = \Delta t$

Будем рассматривать последовательно два слоя: сначала гидридный, потом слой раствора Zr-1Nb (это соответствует и последовательности движения растворенного водорода).

1.1. <u>Гидридный слой</u>. Полагаем $\dot{\ell}_0 \equiv \dot{\ell}(0) = 0$. Параметр $\dot{\ell}_0$ подлежит итерационному уточнению, значение ℓ_0 известно. Полагаем в краевой задаче (10)–(11) $\dot{\ell} = 0$, $\ell = \ell_0$:

$$\frac{\partial \hat{v}}{\partial t} = \frac{D_*}{\ell_0^2} \frac{\partial^2 \hat{v}}{\partial y^2}, \quad y \in (0,1), \qquad \hat{v}(0,y) = 0, \ y \in [0,1], \quad \hat{v}(t,1) = 0, \tag{15}$$

$$2\mu s_* p - b_* \hat{v}^2(t,0) = -\frac{D_*}{\ell_0} \frac{\partial \hat{v}}{\partial y}|_{y=0} .$$
(16)

Для уравнения диффузии (15) в безразмерной форме ($\hat{v} := \hat{v} / \overline{v}$) рассмотрим неявную разностную схему на слое 1: m = 1, ..., M - 1,

$$\frac{\hat{V}_m^1 - \hat{V}_m^0}{h_t} = \frac{D_*}{\ell_0^2} \frac{\hat{V}_{m-1}^1 - 2\hat{V}_m^1 + \hat{V}_{m+1}^1}{h_y^2}.$$
(17)

Рассмотрим уравнения перехода с нулевого на первый слой по t $(n \ge 0, 0 < m < M)$:

$$\hat{V}_{m-1}^{1} - [w_{2} + 2]\hat{V}_{m}^{1} + \hat{V}_{m+1}^{1} + w_{2}\hat{V}_{m}^{0} = 0, \quad w_{2} \equiv \ell_{0}^{2}h_{y}^{2} / [h_{t}D_{*}]$$

Начальные данные известны: $\hat{V}_m^0 \equiv 0$ ($0 \le m \le M$). Следуя методу прогонки, ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на первом слое в виде $\hat{V}_m^1 = \alpha_{m+1} \hat{V}_{m+1}^1 + \beta_{m+1}$, m = 0, ..., M - 1. Прогоночные коэффициенты (m = 1, ..., M - 1):

$$\alpha_{m+1} = \frac{1}{2 + w_2 - \alpha_m}, \quad \beta_{m+1} = \frac{\beta_m + w_2 \dot{V}_m^0}{2 + w_2 - \alpha_m}.$$
 (18)

Для нахождения начальных коэффициентов α_1 , β_1 воспользуемся следующими соображениями. Подсчитаем предварительно значения $\hat{V}_{1,2}^1$ по явной разностной схеме (в равенстве (17) справа заменяем 1 на 0). На первом слое по *t* аппроксимируем производную $\partial_y \hat{v}|_{y=0} \approx \left[-3\hat{V}_0^1 + 4\hat{V}_1^1 - \hat{V}_2^1\right]/2h_y$ и подставляем в граничное условие (16):

$$2\mu s_* \frac{p}{\overline{v}} - b_* \overline{v} \left(\hat{V}_0^1 \right)^2 = -\frac{D_*}{\ell_0} \frac{-3\hat{V}_0^1 + 4\hat{V}_1^1 - \hat{V}_2^1}{2h_y}$$

В итоге получаем $\hat{V}_0^1 = f_1(\hat{V}_1^1, \hat{V}_2^1)$ (положительный корень квадратного уравнения):

$$b_*\overline{\nu} \left(\hat{V}_0^1\right)^2 + B_1 \hat{V}_0^1 + B_2 = 0, \quad B_1 = 3D_* [2h_y \ell_0]^{-1}, \\ B_2 = D_* \left[\hat{V}_2^1 - 4\hat{V}_1^1\right] [2h_y \ell_0]^{-1} - 2\mu s_* p \overline{\nu}^{-1}.$$

Зная численное значение \hat{V}_0^1 и выражение для $\hat{V}_0^1 = \alpha_1 \hat{V}_1^1 + \beta_1$, получаем $\alpha_1 = 0$, $\beta_1 = \hat{V}_0^1$. По α_1 , β_1 вычисляем оставшиеся коэффициенты α_m , β_m , m = 2, ..., M по формулам (18). Необходимо значение \hat{V}_M^1 для реализации прогонки. Из краевого условия $\hat{v}(t,1) = 0$ получаем $\hat{V}_M^1 = 0$.

Следующий этап: с текущими приближениями значений $\hat{V}_{0,M}^1$ решаем обратным ходом прогонки трехдиагональную систему линейных алгебраических уравнений и находим новые приближения концентраций $\hat{V}_{1,2}^1$ (и остальные значения \hat{V}_m^1 , m = 3, ..., M - 1). После этого возвращаемся к уточнению $\hat{V}_0^1 = f_1(\hat{V}_1^1, \hat{V}_2^1)$ в силу (16), корректируем коэффициенты (18) и повторяем вычисления (возвращаясь к предыдущему абзацу) до установления распределения $\hat{v}(t_1, y)$ [\hat{V}_m^1 , m = 0, ..., M]. Шаг по времени мал, достаточно нескольких итераций.

1.2. <u>Слой раствора</u> Zr-1Nb. Переходим к задаче (12)–(13), возвращаясь к слою t = 0:

$$\frac{\partial \hat{c}}{\partial t} = \frac{D}{\left[L - \ell_0\right]^2} \frac{\partial^2 \hat{c}}{\partial z^2},\tag{19}$$

$$\hat{c}(0,z) = \psi(z), z \in [0,1], \quad \frac{\partial \hat{c}}{\partial z}|_{z=1} = 0.$$
 (20)

Недостающее условие определяем из уравнения Стефана (14): $\dot{\ell}_0 = 0, \hat{\nu} = 0 \Longrightarrow \partial_z \hat{c} \mid_{z=0} = 0.$

Для безразмерного уравнения диффузии (19) ($\hat{c} := \hat{c} / \overline{u}$) рассмотрим неявную схему на первом слое по времени: k = 1, ..., K - 1,

$$\frac{\hat{C}_{k}^{1} - \hat{C}_{k}^{0}}{h_{t}} = \frac{D}{\left[L - \ell_{0}\right]^{2}} \frac{\hat{C}_{k-1}^{1} - 2\hat{C}_{k}^{1} + \hat{C}_{k+1}^{1}}{h_{z}^{2}}.$$
(21)

Уравнения перехода на первый слой $(n \ge 0, 0 < k < K)$: $w_4 \equiv [L - \ell_0]^2 h_z^2 / [h_t D],$

$$\hat{C}_{k-1}^1 - [w_4 + 2]\hat{C}_k^1 + \hat{C}_{k+1}^1 + w_4\hat{C}_k^0 = 0.$$

Начальные данные: $\hat{C}_k^0 = \psi(z_k)$ ($0 \le k \le K$). Следуя методу прогонки, ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на первом слое по *t* в виде $\hat{C}_k^1 = \alpha_{k+1} \hat{C}_{k+1}^1 + \beta_{k+1}$, k = 0, ..., K - 1. Прогоночные коэффициенты (k = 1, ..., K - 1):

$$\alpha_{k+1} = \frac{1}{2 + w_4 - \alpha_k}, \quad \beta_{k+1} = \frac{\beta_k + w_4 \hat{C}_k^0}{2 + w_4 - \alpha_k}.$$
 (22)

Для нахождения начальных коэффициентов α_1 , β_1 подсчитаем предварительно значения $\hat{C}_{1,2}^1$ по явной разностной схеме (в равенстве (21) справа заменяем 1 на 0). На первом слое аппроксимируем производную $\partial_z \hat{c}|_{z=0} \approx \left[-3\hat{C}_0^1 + 4\hat{C}_1^1 - \hat{C}_2^1\right]/2h_z$ и приравниваем к нулю в силу $\partial_z \hat{c}|_{z=0} = 0$ (это условие выполняется только при переходе с нулевого на первый слой по вре-

мени, в дальнейшем используется условие Стефана на подвижной границе раздела фаз). В итоге получаем $\hat{C}_0^1 = \left[4\hat{C}_1^1 - \hat{C}_2^1\right]/3$. Зная значение \hat{C}_0^1 и выражение $\hat{C}_0^1 = \alpha_1\hat{C}_1^1 + \beta_1$, получаем $\alpha_1 = 0$, $\beta_1 = \hat{C}_0^1$. По α_1 , β_1 вычисляем коэф-фициенты α_k , β_k , k = 2, ..., K по формулам (22).

Теперь найдем значение \hat{C}_{K}^{1} , необходимое для реализации прогонки. Рассмотрим краевое условие непроницаемости (20). На первом слое по *t* аппроксимируем производную $\partial_{z}\hat{c}|_{z=1} \approx \left[\hat{C}_{K-2}^{1} - 4\hat{C}_{K-1}^{1} + 3\hat{C}_{K}^{1}\right]/2h_{z} = 0$ и подставим вместо $\hat{C}_{K-2,K-1}^{1}$ выражение $\hat{C}_{k}^{1} = \alpha_{k+1}\hat{C}_{k+1}^{1} + \beta_{k+1}$ при соответствующих *k*. В итоге получаем $\hat{C}_{K}^{1} = [(4 - \alpha_{K-1})\beta_{K} - \beta_{K-1}][(\alpha_{K-1} - 4)\alpha_{K} + 3]^{-1}$. Следующий этап: с текущими приближениями значений $\hat{C}_{0,K}^{1}$ решаем обратным ходом прогонки трехдиагональную систему линейных уравнений и находим новые приближения концентраций $\hat{C}_{1,2}^{1}$ (и остальные значения \hat{C}_{k}^{1} , k = 3, ..., K - 1).

После этого возвращаемся к уточнению $\hat{C}_0^1 = \left[4\hat{C}_1^1 - \hat{C}_2^1\right]/3$, корректируем коэффициенты (22) и повторяем вычисления (возвращаясь к предыдущему абзацу) до установления распределения $\hat{c}(t_1, z), z \in [0,1]$ $\begin{bmatrix}\hat{C}_k^1, k = 0, ..., K\end{bmatrix}$. Шаг по времени мал, достаточно нескольких итераций. При этом на начальном этапе понизится входная концентрация $\hat{c}(t_1, 0) < Q$.

1.3. Итерационное уточнение $\dot{\ell}_0$. После этих вычислений в уравнении Стефана (14) получаем $[Q - \hat{c}(t_1, 0)] > 0$ и положительную правую часть. Находим новое приближение $\dot{\ell}_0 > 0$ и возвращаемся в начало алгоритма (пункт 1.1). Заметим, что теперь в пунктах 1.1, 1.2 необходимо учитывать слагаемые в правых частях диффузионных уравнений (10), (12), содержащие $\dot{\ell}_0$. Формально нужно перейти к п. 2.1–2.3 (при n = 0) и продолжить вычисления до установления $\dot{\ell}_0$. Через несколько итераций получаем установившееся значение $\dot{\ell}_0$ и определяем $\ell_1 = \ell_0 + \dot{\ell}_0 h_t$. Переходим к слою $t_1 = \Delta t$, приняв в качестве начального приближения $\dot{\ell}_1 = \dot{\ell}_0$. Далее уточняем значение $\dot{\ell}_1$ и $\hat{v}(t_2, y)$, $\hat{c}(t_2, z)$ по изложенной схеме.

2. Переход от п-го к (n+1) -му слою по t

Опишем алгоритм нахождения распределений на (n+1)-м слое по времени $\hat{v}(t_{n+1}, y) \left[\hat{V}_m^{n+1}, m = 0, ..., M \right], \hat{c}(t_{n+1}, z) \left[\hat{C}_k^{n+1}, k = 0, ..., K \right],$ зная распределения $\hat{v}(t_n, y), \hat{c}(t_n, z)$.

2.1. <u>Гидридный слой</u>. Начальное значение скорости движения свободной границы раздела фаз $\dot{\ell}(t_n) \equiv \dot{\ell}(t_{n-1})$ берется с предыдущего временного слоя.

Параметр $\hat{\ell}(t_n)$ подлежит итерационному уточнению, значение $\ell(t_n)$ известно. Для уравнения диффузии (10) в безразмерной форме рассмотрим неявную разностную схему на (n+1)-м слое: m = 1, ..., M - 1,

$$\frac{\hat{V}_{m}^{n+1} - \hat{V}_{m}^{n}}{h_{t}} = \frac{D_{*}}{\ell^{2}(t_{n})} \frac{\hat{V}_{m-1}^{n+1} - 2\hat{V}_{m}^{n+1} + \hat{V}_{m+1}^{n+1}}{h_{y}^{2}} + \frac{\dot{\ell}(t_{n})y_{m}}{\ell(t_{n})} \frac{\hat{V}_{m+1}^{n+1} - \hat{V}_{m-1}^{n+1}}{2h_{y}}.$$
 (23)

Рассмотрим уравнения перехода с *n*-го слоя по *t* на (n+1)-й слой $(n \ge 0, 0 < m < M)$:

$$[1 - w_3]\hat{V}_{m-1}^{n+1} - [w_2 + 2]\hat{V}_m^{n+1} + [1 + w_3]\hat{V}_{m+1}^{n+1} + w_2\hat{V}_m^n = 0,$$

$$w_2(t_n) \equiv \frac{\ell^2(t_n)h_y^2}{h_t D_*}, \quad w_3(t_n;m) \equiv \frac{\ell(t_n)\dot{\ell}(t_n)y_m h_y}{2D_*}.$$

Ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на (n+1)-м слое в виде $\hat{V}_m^{n+1} = \alpha_{m+1}\hat{V}_{m+1}^{n+1} + \beta_{m+1}, \quad m = 0, ..., M - 1$. Прогоночные коэффициенты (m = 1, 2, ..., M - 1):

$$\alpha_{m+1} = \frac{1 + w_3}{2 + w_2 + (w_3 - 1)\alpha_m}, \quad \beta_{m+1} = \frac{(1 - w_3)\beta_m + w_2\hat{V}_m^n}{2 + w_2 + (w_3 - 1)\alpha_m}.$$
 (24)

Для нахождения α_1 , β_1 подсчитаем предварительно значения $\hat{V}_{1,2}^{n+1}$ по явной разностной схеме (в равенстве (23) справа заменяем n+1 на n). На (n+1)-м слое по t аппроксимируем $\partial_y \hat{v}|_{y=0} \approx \left[-3\hat{V}_0^{n+1} + 4\hat{V}_1^{n+1} - \hat{V}_2^{n+1}\right]/2h_y$ и подставим в граничное условие (11):

$$2\mu s_* \frac{p}{\overline{v}} - b_* \overline{v} \left(\hat{V}_0^{n+1} \right)^2 = -\frac{D_*}{\ell(t_n)} \frac{-3\hat{V}_0^{n+1} + 4\hat{V}_1^{n+1} - \hat{V}_2^{n+1}}{2h_y}.$$

В итоге получаем $\hat{V}_0^{n+1} = f_1(\hat{V}_1^{n+1}, \hat{V}_2^{n+1})$ (положительный корень квадратного уравнения):

$$b_*\overline{\nu}(\hat{V}_0)^2 + B_1\hat{V}_0 + B_2 = 0, B_1 = 3D_*[2h_y\ell]^{-1},$$

$$B_2 = D_*[\hat{V}_2 - 4\hat{V}_1][2h_y\ell]^{-1} - 2\mu s_* p\overline{\nu}^{-1}, \quad V = V^{n+1}.$$

Зная значение \hat{V}_0^{n+1} и выражение $\hat{V}_0^{n+1} = \alpha_1 \hat{V}_1^{n+1} + \beta_1$, получаем $\alpha_1 = 0$, $\beta_1 = \hat{V}_0^{n+1}$. По α_1 , β_1 вычисляем коэффициенты α_m , β_m , m = 2,...,M по формулам (24).

Теперь найдем значение \hat{V}_M^{n+1} , необходимое для реализации прогонки. Из краевого условия $\hat{v}(t,1) = 0$ получаем $\hat{V}_M^{n+1} = 0$. Следующий этап: с текущими приближениями $\hat{V}_{0,M}^{n+1}$ решаем обратным ходом прогонки трехдиагональную систему линейных уравнений и находим новые приближения концентраций $\hat{V}_{1,2}^{n+1}$ (и остальные \hat{V}_m^{n+1} , $m = 3, \dots, M - 1$).

После этого возвращаемся к уточнению $\hat{V}_0^{n+1} = f_1(\hat{V}_1^{n+1}, \hat{V}_2^{n+1})$ в силу (11), корректируем значения коэффициентов (24) и повторяем вычисления до установления распределения $\hat{v}(t_{n+1}, y)$ $\begin{bmatrix} \hat{V}_m^{n+1}, m = 0, ..., M \end{bmatrix}$. Шаг по времени мал. достаточно нескольких итераций.

2.2. <u>Слой раствора</u> Zr-1Nb. Переходим к краевой задаче (12)–(14), возвращаясь к предыдущему слою $t = t_n$. Недостающее граничное условие определяем из уравнения Стефана (14). Для уравнения диффузии (12) в безразмерной форме рассмотрим неявную разностную схему на (n+1)-м слое: k = 1, ..., K-1,

$$\frac{\hat{C}_{k}^{n+1} - \hat{C}_{k}^{n}}{h_{t}} = \frac{D}{\left[L - \ell\right]^{2}} \frac{\hat{C}_{k-1}^{n+1} - 2\hat{C}_{k}^{n+1} + \hat{C}_{k+1}^{n+1}}{h_{z}^{2}} + \frac{\dot{\ell}\left[1 - z_{k}\right]}{L - \ell} \frac{\hat{C}_{k+1}^{n+1} - \hat{C}_{k-1}^{n+1}}{2h_{z}}.$$
 (25)

Рассмотрим уравнения перехода с *n*-го слоя по *t* на (n+1)-й слой $(n \ge 0, 0 < k < K)$:

$$[1 - w_5]\hat{C}_{k-1}^{n+1} - [w_4 + 2]\hat{C}_k^{n+1} + [1 + w_5]\hat{C}_{k+1}^{n+1} + w_4\hat{C}_k^n = 0,$$

$$w_4(t_n) \equiv \frac{[L - \ell(t_n)]^2 h_z^2}{h_t D}, \quad w_5(t_n;k) \equiv \frac{[L - \ell(t_n)]\dot{\ell}(t_n)[1 - z_k]h_z}{2D}$$

Ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки на (n+1)-м слое в виде $\hat{C}_k^{n+1} = \alpha_{k+1}\hat{C}_{k+1}^{n+1} + \beta_{k+1}$, k = 0, ..., K - 1. Прогоночные коэффициенты (k = 1, 2, ..., K - 1):

$$\alpha_{k+1} = \frac{1 + w_5}{2 + w_4 + (w_5 - 1)\alpha_k}, \quad \beta_{k+1} = \frac{(1 - w_5)\beta_k + w_4\hat{C}_k^n}{2 + w_4 + (w_5 - 1)\alpha_k}.$$
 (26)

Для нахождения α_1 , β_1 подсчитаем предварительно значения $\hat{C}_{1,2}^{n+1}$ по явной разностной схеме (в равенстве (25) справа заменяем n+1 на n). На (n+1)-м слое аппроксимируем производные $\partial_y \hat{v}|_{y=1} \approx \left[\hat{V}_{M-2}^{n+1} - 4\hat{V}_{M-1}^{n+1} + 3\hat{V}_{M}^{n+1}\right]/2h_y$, $\partial_z \hat{c}|_{z=0} \approx \left[-3\hat{C}_0^{n+1} + 4\hat{C}_1^{n+1} - \hat{C}_2^{n+1}\right]/2h_z$ и подставим в граничное условие (14):

$$\begin{split} & \left[\frac{Q}{\overline{u}} - \hat{C}_0^{n+1}\right] \dot{\ell}(t_n) = \\ = -\frac{D_* \overline{v}}{\ell(t_n)\overline{u}} \frac{\hat{V}_{M-2}^{n+1} - 4\hat{V}_{M-1}^{n+1} + 3\hat{V}_M^{n+1}}{2h_y} + \frac{D}{L - \ell(t_n)} \frac{-3\hat{C}_0^{n+1} + 4\hat{C}_1^{n+1} - \hat{C}_2^{n+1}}{2h_z}. \end{split}$$

В итоге получаем $\hat{C}_0^{n+1} = f_2\left(\hat{C}_1^{n+1},\hat{C}_2^{n+1}\right)$ (\hat{V}_{M-i}^{n+1} , i = 0,1,2 подсчитаны в пункте 2.1):

$$\begin{split} \hat{C}_{0}^{n+1} = & \left[w_{6} \frac{Q}{\overline{u}} + \hat{C}_{2}^{n+1} - 4\hat{C}_{1}^{n+1} + w_{7} \left[\hat{V}_{M-2}^{n+1} - 4\hat{V}_{M-1}^{n+1} + 3\hat{V}_{M}^{n+1} \right] \right] [w_{6} - 3]^{-1} \\ & w_{6}(t_{n}) = \frac{2h_{z} [L - \ell(t_{n})]\dot{\ell}(t_{n})}{D}, \quad w_{7}(t_{n}) = \frac{D_{*}}{D} \frac{L - \ell(t_{n})}{\ell(t_{n})} \frac{\overline{v}}{\overline{u}} \frac{h_{z}}{h_{v}}. \end{split}$$

Зная значение \hat{C}_0^{n+1} и выражение $\hat{C}_0^{n+1} = \alpha_1 \hat{C}_1^{n+1} + \beta_1$, получаем $\alpha_1 = 0$, $\beta_1 = \hat{C}_0^{n+1}$. По α_1 , β_1 вычисляем оставшиеся коэффициенты α_k , β_k , k = 2, ..., K по формулам (26).

Найдем значение \hat{C}_{K}^{n+1} , необходимое для прогонки. Рассмотрим краевое условие непроницаемости (13). На (n+1) -м слое по t аппроксимируем производную $\partial_{z}\hat{c}|_{z=1}\approx \left[\hat{C}_{K-2}^{n+1}-4\hat{C}_{K-1}^{n+1}+3\hat{C}_{K}^{n+1}\right]/2h_{z}=0$ и подставляем вместо $\hat{C}_{K-2,K-1}^{n+1}$ соответствующие соотношения $\hat{C}_{k}^{n+1}=\alpha_{k+1}\hat{C}_{k+1}^{n+1}+\beta_{k+1}$. В итоге имеем $\hat{C}_{K}^{n+1}=[(4-\alpha_{K-1})\beta_{K}-\beta_{K-1}][(\alpha_{K-1}-4)\alpha_{K}+3]^{-1}$. Следующий этап: с текущими приближениями $\hat{C}_{0,K}^{n+1}$ решаем обратным ходом прогонки трехдиагональную систему уравнений и находим новые приближения концентраций $\hat{C}_{1,2}^{n+1}$ (и остальные значения \hat{C}_{k}^{n+1} , $k=3,\ldots,K-1$). После этого возвращаемся к уточнению $\hat{C}_{0}^{n+1}=f_{2}(\hat{C}_{1}^{n+1},\hat{C}_{2}^{n+1})$ в силу (14), корректируем значения прогоночных коэффициентов (26) и повторяем вычисления до установления $\hat{c}_{k}^{n+1}, k=0,\ldots,K$].

2.3. <u>Итерационное уточнение</u> $\dot{\ell}$. После указанных вычислений из уравнения Стефана (14) находим новое приближение $\dot{\ell}(t_n) > 0$ и возвращаемся в начало излагаемого алгоритма (Этап II, пункт 2.1). Через несколько итераций получаем установившееся значение $\dot{\ell}(t_n)$ и определяем $\ell(t_{n+1}) = \ell(t_n) + \dot{\ell}(t_n)h_t$. Переходим к слою t_{n+1} , приняв в качестве начального приближения $\dot{\ell}(t_{n+1}) = \dot{\ell}(t_n)$. Далее уточняем $\dot{\ell}(t_{n+1})$ и $\hat{\nu}(t_{n+2}, y)$, $\hat{c}(t_{n+2}, z)$ по изложенной схеме.

Тестирование алгоритма (*см. рис.*) проводилось при следующих входных данных (ориентируясь на работы [15]–[17]): $L = 6 \times 10^{-2}$ см, $\ell_0 = 1,3 \times 10^{-3}$, p = 1520 Topp, T = 593 К, $Q = 2 \times 10^{20}$ см⁻³, $D_0 = 2,2 \times 10^{-3}$ см² с⁻¹, $E_D = 35 \times 10^3$ Дж/моль, $D_{*_0} = 1,5 \times 10^{-3}$ см² с⁻¹, $E_{D*} = 59 \times 10^3$ Дж/моль, $b = 5 \times 10^{-23}$ см⁴ с⁻¹, $b_* = 3 \times 10^{-24}$ см⁴ с⁻¹, $s = 7 \times 10^{-7}$, $s_* = 6 \times 10^{-8}$.



Заключение

При проведении экспериментальных исследований практически невозможно на основе доступных внешних измерений определить распределение водорода в материале в зависимости от времени, поскольку атомарный растворенный водород является чрезвычайно подвижной фазой внедрения. В статье представлена модель движения фронта гидрирования пластины из циркониевого сплава, учитывающая динамику абсорбционно-десорбционных процессов. На основе неявных разностных схем разработан итерационный вычислительный алгоритм решения соответствующей нелинейной краевой задачи. Это позволяет по варьируемым входным значениям параметров предварительно оценивать глубину гидрирования за заданное время (или время по заданной глубине), корректируя план исследований. Обратная задача параметрической идентификации – самостоятельная проблема и в данной статье она не затрагивается.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-01-00744).

Список литературы

1. Водород в металлах / Ред. Г. Алефельд, И. Фелькль. М.: Мир, 1981.

2. Взаимодействие водорода с металлами / Ред. А. П. Захаров. М.: Наука, 1987.

3. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008.

4. Черданцев Ю. П., Чернов И. П., Тюрин Ю. И. Методы исследования систем металл-водород. Томск: ТПУ, 2008.

5. Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования / Ред. А. А. Юхимчук. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009.

6. The hydrogen economy / Eds. M. Ball, M. Wietschel. Cambridge University Press, 2009.

7. Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage / Edt. M. Hirscher. Wiley–VCH, 2010.

8. Gabis I. E. The method of concentration pulses for studying hydrogen transport in solids // Technical Physics. 1999. Vol. 44. Iss. 1. P. 90–94. doi:10.1134/1.1259257.

9. Lototskyy M. V., Yartys V. A., Pollet B. G., Bowman R. C. Jr. Metal hydride hydrogen compressors: a review // International Journal of Hydrogen Energy. 2014. Vol. 39. Iss. 11. P. 5818–5851. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.01.158.

10. Indeitsev D. A., Semenov B. N. About a model of structure-phase transfomations under hydrogen influence // Acta Mechanica. 2008. Vol. 195. Iss. 1. P. 295–304.

11. Evard E. A., Gabis I. E., Yartys V. A. Kinetics of hydrogen evolution from MgH2: Experimental studies, mechanism and modelling // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. Iss. 17. P. 9060–9069. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.092.

12. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions: Diffusion peak of TDS-spectrum of dehydriding // Applied Mathematical Modelling. 2009. Vol. 33. Iss. 10. P. 3776–3791. doi:10.1016/j.apm.2008.12.018.

13. Zaika Yu. V., Bormatova E. P. Parametric identification of hydrogen permeability model by delay times and conjugate equations // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36, Iss. 1. P. 1295–1305. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.07.099.

14. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Hydrogen-solid boundary-value problems with dynamical conditions on surface // Mathematical Modelling. Nova Sci. Publishers. 2013. P. 269–302.

15. Pushilina N. S., Kudiiarov V. N., Laptev R. S., Lider A. M., Teresov A. D. Microstructure changes in Zr–1Nb alloy after pulsed electron beam surface modification and hydrogenation // Surface and Coatings Technology. 2015. Vol. 284. P. 63–68. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.07.082.

16. Majer G., Renz W., Barnes R. G. The mechanism of hydrogen diffusion in zirconium dihydrides // Journal of Physics: Condensed Matter. 1994. P. 2935–2942.

17. Черняева Т. П., Остапов А. В. Водород в цирконии // Вопросы атомной науки и техники. 2014. № 2 (90). С. 3–16.

УДЕРЖАНИЕ ДЕЙТЕРИЯ В РАДИАЦИОННО-ПОВРЕЖДЕННОМ ВОЛЬФРАМЕ

В. Х. Алимов

НИЯУ МИФИ, Москва Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва vkahome@mail.ru

В настоящее время вольфрам рассматривается в качестве приоритетного материала для защиты дивертора и первой стенки будущих термоядерных установок. При горении термоядерной плазмы вольфрам будет подвергаться воздействию интенсивных потоков ускоренных частиц дейтерия, трития, гелия, а также нейтронов с энергией 14 МэВ, возникающих в процессе реакции термоядерного синтеза. Облучение нейтронами создает в решетке вольфрама радиационно-индуцированные повреждения, а именно смещения атомов, приводящие к формированию дефектов, способных захватывать и удерживать изотопы водорода. В настоящем обзоре представлены данные о накоплении изотопов водорода (на примере дейтерия) в радиационно-поврежденном вольфраме, полученные за последнее десятилетие.

Уменьшение содержания трития в материалах термоядерных реакторов является на сегодняшний день одним из основных требований к материалам, контактирующим с термоядерной плазмой [1, 2]. Благодаря своим физическим свойствам, таким как незначительный коэффициент физического распыления и высокая температура плавления, вольфрам (W) рассматривается в качестве приоритетного материала плазмоконтактирующих элементов будущих термоядерных реакторов. При горении термоядерной плазмы эти вольфрамовые элементы будут подвергаться воздействию интенсивных потоков ускоренных частиц дейтерия (D), трития (T), гелия (He), а также нейтронов (*n*) с энергией 14 МэВ, возникающих в процессе реакции D–T синтеза.

Становится очевидным, что исследование накопления изотопов водорода в вольфрамовых материалах при синергетическом воздействии энергетических частиц изотопов водорода и гелия совместно с термоядерными нейтронами представляет особенный интерес для оценки содержания радиоактивного трития в элементах реактора и расчета дейтериево-тритиевого рециклинга. Известно, что облучение нейтронами создает в решетке вольфрама радиационно-индуцированные повреждения, а именно смещения атомов, приводящие к формированию дефектов, способных захватывать и удерживать изотопы водорода. Такими дефектами являются вакансии и вакансионные кластеры, а также дефекты дислокационного типа [3, 4]. Кроме того, облучение вольфрама термоядерными нейтронами проводит к трансмутационным эффектам – появлению радиоактивных изотопов вольфрама и рения. Появление рения в вольфрамовой матрице меняет механические свойства вольфрама и влияет на накопление изотопов водорода при воздействии водородной плазмы с высоким значением потока ионов (свыше 10²¹ ионов/м²с) [5].

Отметим, что для вольфрамовых элементов дивертора реактора ИТЭР расчетный уровень нейтронно-индуцированных повреждений, достигаемых за весь срок эксплуатации, составляет около 0,7 смещений на атом (сна) [4], при этом расчет производился для быстрых нейтронов с энергиями свыше 0,1 МэВ, эффективной дозы $1,8 \times 10^{25} n/m^2$, достигаемой за время $\sim 2 \times 10^7$ с, и с использованием величины пороговой энергией смещения $E_d = 38$ эВ. Для реактора ДЕМО скорость наработки повреждений в вольфрамовой облицовке первой стенки уже оценивается в 20–40 сна за один эксплуатационный год [6].

Следует отметить, что в настоящее время при расчетах уровня повреждений в вольфраме используется величина $E_d = 90$ эВ, как наиболее корректная [7, 8]. Неопределенность в определении величины E_d влияет только на количество рассчитываемых смещений на атом, но не на распределение повреждений по глубине материала.

Наилучшим способом исследовать влияние нейтронно-индуцированных дефектов на накопление изотопов водорода в вольфрамовых материалах было бы использование источника термоядерных нейтронов для облучения исследуемого материала, однако в настоящее время такого источника не существует. Другой возможностью генерирования нейтронно-индуцированных дефектов является использование быстрых нейтронов с энергией свыше 0,1 МэВ, генерируемых в ядерных реакторах деления [9, 10], однако, вследствие невысокой скорости радиационного повреждения и наведения радиоактивности образцов, такая возможность представляется трудновыполнимой.

Одним из способов исследования влияния радиационно-индуцированных дефектов на накопление водорода в вольфраме является генерация каскадов смещений при облучении ионами H, Si, Fe, W с энергиями от сотен кэВ до 20 МэВ. Было показано, что эти ионно-индуцированные дефекты значительно увеличивают содержание дейтерия, вводимого в радиационноповрежденный вольфрам при последующем ионном или плазменном облучении, а также при выдержке в атмосфере газообразного дейтерия [11-22]. Стоит отметить, что структура радиационных дефектов, генерируемых тяжелыми ионами с энергией в несколько МэВ, схожа со структурой нейтронноиндуцированных дефектов [23]. Как для облучения термоядерными нейтронами, так и для облучения ионами вольфрама с энергией 20 МэВ/W, энергетическое распределение первичных смещенных атомов имеет максимум при высоких энергиях, и при этом создаются плотные каскады соударений [24]. Однако необходимо отметить, что дефекты, создаваемые тяжелыми ионами, концентрируются в узком подповерхностном слое, тогда как налетающие нейтроны генерируют дефекты практически по всей толщине материала.

1. Зависимость концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения вольфрама, от уровня повреждения

Зависимость концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационноиндуцированного повреждения, $^{damage}C_{D}$, от уровня повреждения (выраженно-

го в смещениях на атом) изучалась в ряде работ [12, 13, 15, 20-22]. В вольфраме, предварительно облученном (или, другими словами, поврежденном) при 300 К ионами Si с энергией 12 МэВ/Si и затем облученном при 473 и 773 К низкоэнергетической (т. е., с энергией ионов ниже энергии, требуемой для генерации радиационных дефектов¹) дейтериевой плазмой с высоким значением потока ионов, увеличение концентрации ^{damage}C_D наблюдалось при увеличении уровня повреждений от 0,006 до 0,6 сна в пике повреждения² [12] (в этой работе уровень повреждений рассчитывался с использованием величины $E_d = 40$ эВ). В вольфраме, поврежденном при 300 К ионами W с энергиями в интервале от 5,5 до 20 МэВ/W и затем облученном при 470-480 К низкоэнергетическими (≤200 эВ/D) ионами дейтерия, концентрация ^{damage}CD достигает насыщения при уровнях повреждения 0,4-0,5 сна, рассчитанных при $E_{\rm d} = 68$ эВ [13], $E_{\rm d} = 90$ эВ [15] и $E_{\rm d} = 40$ эВ [20]. Используя вольфрам, поврежденный при 300 К ионами Н с энергией 300 кэВ/Н и облученный при 473 К ионами дейтерия с энергией 1 кэВ/D, Уеда с соавторами [22] показал, что концентрация ^{damage} C_D возрастает линейно с увеличением уровня повреждения до 0,2 сна ($E_d = 40$ эВ), после чего вплоть до 1 сна концентрация дейтерия в зоне повреждения демонстрирует незначительный рост.

Необходимо отметить, что облучение вольфрама, не содержащего радиационно-индуцированные дефекты, дейтериевой плазмой с высокой плотностью потока ионов (свыше 10²¹ D/м²с) создает напряженно-индуцированные дефекты на глубинах до нескольких микрон [25]. В вольфраме, облученном дейтериевой плазмой, глубина накопления дейтерия, равная нескольким мкм, значительно больше глубины внедрения ионов (несколько нанометров). Концентрация дейтерия на глубинах в несколько мкм достигает сравнительно больших значений, равных 0,01-0,1 % ат., в зависимости от температуры облучения [25, 26]. Механизм пластической деформации, возникающей вследствие перенасыщения приповерхностного слоя атомами изотопа водорода [27], предложен для объяснения модификации подповерхностной структуры и формирования дефектов, захватывающих дейтерий [27, 28]. Возникающее при водородном перенасыщении сжимающее напряжение снимается пластической деформацией. Эта деформация генерирует дефекты вакансионного типа и дислокации [27]. При длительном облучении дейтериевой плазмой дефекты вакансионного типа в зависимости от температуры облучения становятся зародышами трещин и/или газонаполненных полостей. Как показано на примере рекристаллизованного вольфрама [25], при температуре облучения свыше температуры перехода из хрупкого в пластичное состояние (при 370-470 К, в зависимости ориентации кристаллов [29]) мобильность дислокаций увеличи-

¹Пороговая энергия смещения вольфрама, E_d , зависит от кристаллографического направления, и минимальная величина $E_d = 68 \text{ eV}$ существует для ориентации (100) [8]. Основываюсь на минимальной пороговой энергии смещения, минимальная энергия ионов дейтерия, необходимая для генерации радиационных дефектов, составляет около 1600 эВ/D.

²Далее в тексте величина уровня повреждения будет указываться в пике смещения.

вается и напряжение может сниматься за счет перемещения дислокаций вдоль кристаллографических плоскостей во всем кристаллите. Эти процессы могут приводить к образованию полостей на границах зерен, расположенных на глубине до нескольких десятков микрометров.

Однако при температурах, близких к комнатной, т. е. при температурах менее температуры перехода из хрупкого в пластичное состояние, напряжение приводит к формированию трещин внутри зерна [25]. Подобные явления наблюдаются в поликристаллическом механически деформированном и горячекатаном вольфрамовых материалах [30].

Возвращаясь к радиационно-поврежденному вольфраму, отметим, что определение величины уровня повреждения, при которой концентрация изотопа водорода достигает максимального значения при фиксированной температуре введения этого изотопа в радиационно-поврежденный вольфрам, и энергий связи водорода с радиационно-индуцированными дефектами необходимо для понимания влияния нейтронного облучения на уровень накопления трития в облицовке дивертора термоядерного реактора. Результаты систематического исследования зависимости концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения, от уровня повреждения (т. е., от величины смещений на атом) представлены в работах [18, 21]. Образцы вольфрама облучались при 300 К ионами W с энергией 4,8 и 20 МэВ до уровней повреждения от 0,022 до 50 сна, затем в эти образцы вводился дейтерий при повышенных температурах. Важно понимать, что для исследования накопления дейтерия в радиационно-поврежденном вольфраме необходимо использовать такие методы введения дейтерия, которые не приводят к генерации дополнительных дефектов. Обычно для этого радиационно-поврежденный вольфрам облучается дейтериевой плазмой с невысокой плотностью потока ионов (около 2×10¹⁸ D/м²с, при этом потоке напряженно-индуцированные дефекты не создаются), или выдерживается в атмосфере дейтерия при повышенных температурах. В работе [18], кроме выдержки радиационноповрежденного вольфрама в атмосфере дейтерия при температуре 673 К и давлении 100 кПа в течении 10 часов, использовался метод облучения 50-микронной вольфрамовой горячекатаной фольги дейтериевой плазмой при температуре 550 К с высокой плотностью потока ионов (~10²² D/м²c); но при этом ионами W с энергией 20 МэВ повреждалась одна сторона фольги, а дейтериевой плазмой облучалась противоположная сторона. Глубина формирования напряженно-индуцированных дефектов в горячекатаной фольге не превышала десяти микрон [31], поэтому зона радиационно-индуцированного повреждения не претерпевала каких-либо структурных изменений во время плазменного облучения. Доза ионов дейтерия при плазменном облучении в течение 500 минут составляла 3×10²⁶ D/м², и диффундирующий при 550 К дейтерий достигал зоны радиационного повреждения и захватывался на дефектах.

Профили распределения дейтерия в радиационно-поврежденных вольфрамовых образцах как после выдержки в атмосфере дейтерия, так и после плазменного облучения определялись методом ядерной реакции $D({}^{3}\text{He}, p){}^{4}\text{He}$. Для измерения концентрации атомов D до глубины 7 мкм, энергия анализирующих ионов ${}^{3}\text{He}$ варьировалась от 0,69 до 4,0 МэВ. С помощью программы SIMNRA [32] полученная зависимость выхода протонов от энергии анализирующих ионов ³Не трансформировалась в профиль распределения дейтерия по глубине образца [33].

Как следует из результатов, полученных в работах [18, 21] (рис. 1 и 2), при увеличении уровня повреждения от 0,022 до 0,1 сна концентрация дейтерия, захваченного радиационно-индуцированными дефектами, возрастает



Рис. 1. а – профили распределения дейтерия, захваченного в поликристаллической вольфрамовой фольге толщиной 50 мкм, неповрежденной и поврежденной с обратной стороны облучением ионами W с энергией 20 МэВ/W при 300 K до различных уровней повреждения, после последующего воздействия на лицевую сторону низкоэнергетической (76 эВ/ион) дейтериевой плазмой при 550 K до дозы облучения 3×10^{26} D/m². Профили повреждения, рассчитанные с помощью программы SRIM 2008.03 [34] с использованием пороговой энергии смещения $E_d = 90$ эВ [7]; показаны с использованием правой ординаты; б – зависимость концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения при 550 K, от уровня повреждения. Данные, показанные на рисунке, взяты из работы [18]



Рис. 2. а – профили распределения дейтерия, захваченного в поликристаллическом вольфраме, поврежденном облучением ионами W с энергией 4,8 и 20 МэВ/W при 300 и 573 K до различных уровней повреждения, после последующего воздействия низко-энергетической (≤ 380 эВ/ион) дейтериевой плазмой с невысоким значением потока ионов (~2×10¹⁸ D/м²с) при 403 K в течение 9 часов. Профили повреждения показаны с использованием правой ординаты; б – зависимость концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения при 403 K, от уровня повреждения. Данные, показанные на рисунке, взяты из работ [18, 21]

практически пропорционально величине уровня повреждения; тогда как при увеличении уровня повреждения от 0,1 до 50 сна концентрация захваченного дейтерия возрастает незначительно. Таким образом, можно сделать вывод о том, что концентрация дефектов, индуцированных облучением ионами W с энергией от нескольких до десятков МэВ и способных захватывать изотопы водорода, практически достигает максимального значения при уровне повреждения около 0,1 сна.

Следует отметить, что радиационно-индуцированные дефекты, создаваемые ионами W, являются сильными насыщаемыми ловушками, т. е., эти дефекты захватывают все атомы дейтерия, находящиеся в решетке металла на неком критическом расстоянии от ловушки, но при этом дефекты могут захватывать лишь ограниченное количество дейтерия. Лишь после заполнения ближайших дефектов дейтерий может диффундировать к следующим ловушкам. Действительно, представленные на рис. 3 профили распределения дейтерия в радиационно-поврежденном вольфраме после облучения при температуре 403 К D плазмой с невысоким значением потока ионов (~ 2×10^{18} D/m²c) в течение 3 и 12 часов указывают на перемещение фронта захваченного ловушками дейтерия от поверхности вглубь зоны повреждения. Таким образом, платообразная форма распределения дейтерия в зоне радиационно-индуцированного повреждения свидетельствует о захвате дейтерия до стационарной концентрации, максимально возможной при данной температуре.



Рис. 3. Профили распределения дейтерия в поликристаллическом вольфраме, поврежденном при 300 К ионами W с энергией 20 МэВ/W до 0,5 сна и затем облученного низкоэнергетической (≤ 380 эВ/ион) дейтериевой плазмой с невысоким значение потока ионов (~2×10¹⁸ D/м²с) при 403 К в течение 3 и 12 часов. Данные, показанные на рисунке, взяты из работы [18]

2. Зависимость концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения вольфрама, от температуры внедрения дейтерия

При повышенных температурах, достаточных для активации процесса высвобождения изотопов водорода из радиационно-индуцированных дефектов, устанавливается равновесие между процессами захвата водорода в радиационно-индуцированных ловушках и высвобождения из них. При этом доля ловушек, занятых водородом, θ_t , при температуре *T*, определяется следующим уравнением [35]:

$$\theta_t/(1-\theta_t) = \theta_L \exp(E_{\text{bin}}/kT),$$
(1)

где θ_L – доля междоузлий, занятых водородом, *E*_{bin} – энергия связи водорода с дефектом (разница энтальпий для атома водорода в растворенном состоянии и

находящегося в ловушке), k – постоянная Больцмана. Отметим, что величина θ_t меняется с изменением концентрации водорода в растворенном состоянии, C_{SS} , поскольку концентрация растворенного водорода пропорциональна величине θ_L :

$$C_{\rm SS} = C_L \,\theta_L,\tag{2}$$

где *C*_L – концентрация междоузельных позиций.

В процессе облучения мишени водородной плазмой величина C_{SS} определяется балансом между потоком внедряющихся атомов водорода $\alpha\phi_{in}$ и потоком реэмитирующего водорода ϕ_r (α – коэффициент внедрения энергетических частиц водорода в мишень, ϕ_{in} – поток энергетических частиц водорода, падающих на мишень). В первом приближении можно считать, что при достижении равновесия потоки внедряющегося и реэмитирующего водорода практически равны:

$$\alpha \phi_{in} \cong \phi_r = 2\sigma \, k_r \, Css \cdot s^2, \tag{3}$$

где Css-s – концентрация растворенного водорода непосредственно под поверхностью, σ – фактор шероховатости поверхности (отношение реальной площади поверхности к геометрической площади) [36], *kr* – коэффициент поверхностной рекомбинации водорода. Следовательно,

$$Css-s \cong (\alpha \phi_{in}/2\sigma k_r)^{1/2}.$$
(4)

Отметим, что величина Css-s уменьшается по мере возрастания степени шероховатости поверхности, о.

Добавим, что в случае выдержки вольфрама в атмосфере газообразного водорода, концентрация *C*ss определяется законом Сивертса:

$$C_{\rm SS} = k_0 \exp(-E_S/kT) P^{1/2},$$
 (5)

где k_0 – константа растворимости, E_S – теплота растворения, P – давление газообразного водорода.

Эти уравнения показывают, что при повышенных температурах стационарная, достигшая своего максимального значения концентрация водорода, захваченного на радиационно-индуцированных дефектах, пропорциональна концентрации атомов дейтерия в растворенном состоянии.

Имеющиеся экспериментальные данные о стационарной концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения, в зависимости от температуры внедрения дейтерия представлены на рис. 4.



Рис. 4. Стационарная концентрация дейтерия, захваченного в зоне радиационноиндуцированного повреждения вольфрама, предварительно облученного при 300 К ионами вольфрама с энергиями от 5,5 до 20 МэВ/W и затем (i) облученного низкоэнергетической (≤ 380 эВ/ион) дейтериевой плазмой с невысоким (~2×10¹⁸ D/м²с) и высоким (≥10²² D/м²с) значениями потока ионов и (ii) выдержанного в атмосфере D₂ при давлениях 1,2 и 100 кПа, в зависимости от температуры внедрения дейтерия. Данные взяты из работ [13, 15–17, 37]

Рассмотрение представленных результатов дает основание сделать следующие выводы:

(i) Стационарная концентрация дейтерия, захваченного в зоне радиационного повреждения, $^{damage}C_D$, не зависит от микроструктуры исходного плотного вольфрамового материала (сравнение концентрации дейтерия в поврежденных поликристаллическом и рекристаллизованном вольфрамовых материалах). Данные о накоплении изотопов водорода в радиационно-поврежденных пористых вольфрамовых покрытиях, нанесенных методом плазменного напыления, отсутствуют.

(ii) стационарная концентрация ^{damage}C_D уменьшается с увеличением температуры внедрения дейтерия.

(iii) В случае облучения дейтериевой плазмой при температурах вольфрама до 550 К, стационарная концентрация ^{damage}C_D увеличивается незначительно (в 2-3 раза) при возрастании потока ионов примерно на четыре порядка (с ~ 2×10^{18} до ~ 10^{22} D/m²c).

(iv) В случае выдержки в атмосфере дейтерия при температурах 673–873 К, стационарная концентрация ^{damage}CD пропорциональна квадратному корню от давления газа, т. е. пропорциональна концентрации атомов дейтерия в растворенном состоянии. 3. Зависимость концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения вольфрама, от (i) температуры генерации радиационных дефектов и (ii) температуры пост-радиационного отжига

Изменение стационарной концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения вольфрама, от температуры, при которой этот материал подвергался облучению ионами W с энергией 13 и 20 МэВ/W, было показано в работе [38] (рис. 5). Вольфрамовый образец размером $10 \times 10 \text{ м}^2$ и толщиной около 1 мм помещался на специальный держатель, охлаждаемый проточной водой или нагреваемый керамическим нагревателем в зависимости от требуемой температуры. Температура образца во время облучения ионами вольфрама измерялась термопарой, плотно прижатой к обратной стороне образца.

Несмотря на то, что дейтерий внедрялся в поврежденный вольфрам в процессе выдержки в атмосфере D₂ при давлении 100 кПа и температуре 673 К в течение 10 часов, а время повреждения МэВ-ными ионами W не превышало 1 часа, концентрация дейтерия, захваченного дефектами, созданными облучением ионами W при температурах ниже 673 К, демонстрирует спадающую зависимость от температуры повреждения (рис. 5). Таким образом, можно предположить, что концентрация дефектов, ответственных за удержание изотопов водорода, определяется, главным образом, температурой во время облучения МэВ-ными ионами W, а не температурой пост-радиационного отжига при 673 К при выдержке в атмосфере D₂.

Изменение стационарной концентрации дейтерия, захваченного дефектами, созданными облучением при 300 К ионами вольфрама с энергией 20 МэВ/W, в зависимости от температуры пост-радиационного отжига было исследовано в работах [21, 39].



Рис. 5. Концентрация дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения горячекатаного вольфрама, предварительно облученного при различных температурах ионами W с энергиями 13 и 20 МэВ/W до 0,5 сна и затем выдержанного в атмосфере D₂ при температуре 673 К и давлении 100 кПа в течение 10 часов, в зависимости от температуры повреждения ионами W. Данные взяты из работы [38]



Рис. 6. Концентрация дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения вольфрама, предварительно облученного при 300 К ионами W с энергией 20 МэВ/W до 0,5 и 0,9 сна и отожженного в вакууме в течение 1 и 6 часов, после чего (i) выдержанного в атмосфере D₂ при температуре 673 К и давлении 100 кПа в течение 10 часов [21] и (ii) облученного при 400 К низкоэнергетической (~15 эВ/ион) дейтериевой плазмой с невысоким значением потока ионов (~5×10¹⁹ D/м²c) [39], в зависимости от температуры повреждения ионами W

Анализ представленных на рис. 6 результатов позволяет сделать вывод о том, что концентрация дефектов, создаваемых в вольфраме при облучении МэВ-ными тяжелыми ионами, уменьшается незначительно (в 3–4 раза) при увеличении температуры пост-радиационного отжига от 400 до 1273 К. Заметное уменьшение концентрации дефектов наблюдается при температуре отжига 1573 К.

4. Накопление дейтерия в зоне радиационно-индуцированного повреждения вольфрама при облучении дейтериевой плазмой с примесью гелия

Температурная зависимость содержания дейтерия в радиационноповрежденном вольфраме при облучении гелий-дейтериевой плазмой была детально исследована в работе [16]. Вольфрамовые образцы были облучены при комнатной температуре ионами W с энергией 20 МэВ до дозы $1,4 \times 10^{18}$ W/м². В результате этого приповерхностный слой образцов был радиационно-поврежден до 0,89 сна в пике профиля повреждения, находящемся на глубине 1,35 мкм.



Рис. 7. Профили распределения дейтерия, захваченного в радиационно-поврежденном вольфраме после облучения 76 эВ D плазмой (а) и 76 эВ He(10 %)-D плазмой (б) до дозы ионов 3×10²⁶ D/м² при различных температурах (рисунок взят из работы [16]). На панелях показан также профиль распределения радиационно-индуцированного повреждения, рассчитанный с помощью программы SRIM 2008.03 [34]

Образцы поврежденного вольфрама облучались как дейтериевой плазмой, состоящей из ионов D_2^+ (около 70 %) и D^+ (около 30 %), так и гелиеводейтериевой плазмой, состоящей из ионов D_2^+ (около 65 %), D^+ (около 25 %), и He⁺ (около 10 %) [16]. Потенциал смещения, прикладываемый к вольфрамовому образцу, составлял -80 В, и при потенциале плазмы около -4 В энергия ионов составляла около 76 эВ.

Было показано, что генерация радиационно-индуцированных дефектов в вольфраме и последующее облучение как D плазмой, так и He(10 %)-D плазмой, значительно увеличивает концентрацию дейтерия на глубине до 2 мкм (т. е. в зоне радиационно-индуцированного повреждения) (рис. 7).

Следует отметить, что высокая концентрация дейтерия за зоной радиационно-индуцированного повреждения при температурах 440 и 540 К в случае облучения D плазмой и при температуре 445 К в случае облучения He(10%)-D плазмой объясняется формированием напряженно-индуцированных дефектов на глубинах в несколько микрометров вследствие пластической деформации, вызываемой высокой концентрацией дейтерия, достигаемой в тонком приповерхностном слое во время облучения дейтериевой плазмой [27, 28]. С повышением температуры облучения устанавливаемая концентрация дейтерия уменьшается вследствие увеличения диффузионного оттока, и вероятность формирования напряженно-индуцированных дефектов пладет.

Концентрация дейтерия на глубине пика повреждения, $damageC_D$, в радиационно-поврежденном маханически-деформированном вольфраме, облученном чистой D плазмой и смешанной He-D плазмой при различных температурах, показана на рис. 8, скомпилированном из работы [16]. После облучения чистой D плазмой при температурах свыше 450 К, величина ^{поврежд}CD всегда выше, чем после облучения смешанной He-D плазмой. С увеличением температуры величина $damageC_D$ уменьшается как в случае облучения чистой D плазмой, так и в случае облучения He-D плазмой.



Рис. 8. Концентрация дейтерия (в единицах атомного отношения D/W) на глубине пика повреждения в радиационно-поврежденном вольфраме, облученном чистой D плазмой и He(10 %)-D плазмой, в зависимости от температуры облучения. Рисунок взят из работы [16]

Как было сказано выше, одним из возможных механизмов, объясняющим это явление, является формирование гелиевых наноразмерных пузырьков в приповерхностном слое [40]. Формирование открытой (соединенной с поверхностью) гелиевой пористости приводит к увеличению потока реэмитирующего (выделяющего обратно в вакуум в процессе ионной имплантации) дейтерия, тогда как поля напряжения, образующиеся вокруг несвязанных пузырьков, являются барьером для дейтерия, диффундирующего в объем материала [41]. Эти процессы приводят к уменьшению концентрации дейтерия в растворенном состоянии и, вследствие этого, к уменьшению стационарной концентрации дейтерия в зоне радиационных повреждения [21]. Предполагается, что вероятность формирования открытой пористости увеличивается с возрастанием температуры одновременного облучения ионами дейтерия и гелия.

Вторым возможным механизмом является уменьшение концентрации вакансий вследствие роста гелиевых пузырьков и эмиссии междоузлий и дислокационных петель [42, 43]. При этом предполагается возможность взаимодействия вакансий с междоузельными атомами, что приводит к уменьшению ловушек, способных захватывать дейтерий. Для проверки эффективности данного механизма был проведены эксперименты, описанные в работе [44].

Образцы вольфрама, предварительно облученные при 300 К ионами W с энергией 20 МэВ до уровня смещений в пике 0,5 сна, облучались затем ионами гелия с энергией 1 кэВ при температурах 473, 623 и 823 К до доз облучения в интервале $(3,7-5)\times10^{22}$ He/m². Затем эти образцы выдерживались в атмосфере дейтерия при температуре 673 К и давлении 100 кПа в течении 10 часов. Профили распределения захваченного на радиационных дефектах дейтерия измерялись методом ядерных реакций D(³He, p)⁴He, как было указано выше.



Рис. 9. Профили распределения дейтерия, захваченного в радиационно-поврежденном вольфраме и облученном ионами Не с энергией 1 кэВ, после выдержки образцов в атмосфере D₂ при температуре 673 К и давлении 100 кПа в течении 10 часов (рисунок взят из работы [44]). Условия облучения ионами гелия указаны на рисунке. Показан также профиль распределения радиационно-индуцированных повреждения, рассчитанный с помощью программы SRIM 2008.03 [34]

Полученные результаты (рис. 9) показали, что профили распределения дейтерия в зоне дефектов, индуцированных облучением ионами 20 МэВ W, практически не зависят от того, облучались ли эти радиационно-поврежден-

ные образцы впоследствии ионами гелия или нет. Таким образом, можно считать, что формирование гелиевой пористости, (как закрытой, так и открытой) и уменьшение вследствие этого концентрации растворенного дейтерия являются доминирующим механизмом в уменьшении стационарной концентрации дейтерия, захваченного на радиационно-индуцированных дефектах, при облучении радиационно-поврежденного вольфрама дейтериевой плазмой с присадками ионов гелия.

5. Микроструктура вольфрама, облученного быстрыми нейтронами и ионами вольфрама.

Микроструктура горячекатаного и монокристаллического вольфрама, облученного быстрыми ($E_n \ge 0,1$ МэВ) нейтронами, изучалась в работах [45–56]. Вольфрамовые образцы облучались нейтронами в японских реакторах JMTR [45, 46, 49, 52] и JOYO [47–50, 52, 54, 56], а также в реакторе HFIR (США) [51–55]. Анализ микроструктуры нейтронно-облученных образцов проводился методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЭМ).

После облучения быстрыми нейтронами при температурах в интервале от 673 до 1073 К и уровнях повреждения от 0,1 до 1,54 сна основными наблюдаемыми дефектами в вольфраме являются полости (рис. 10) [47, 48, 51, 52, 56]. При невысоких уровнях повреждения наблюдаются полости и дислокационные петли (рис. 11).



Рис. 11. Полости в горячекатаном вольфраме, облученном быстрыми нейтронами в реакторе JMTR при температуре 1073 К до уровня повреждения 0,22 сна [52]. Изображение полостей получено при условии недофокусировки ТЭМ



Рис. 11. Условия облучения вольфрама быстрыми нейтронами в реакторах JMTR, JOYO и HFIR и описание микроструктуры вольфрама, наблюдаемой методом просвечивающей электронной микроскопии [47, 48, 51, 52, 56]

Характеристики дефектов, наблюдаемых в вольфраме после облучения быстрыми нейтронами, представлены в табл. 1. Данные взяты из работы [55].

Τ	аблица	1

Реактор	Темпе- ратура	Уровень повреждения	Дислокационные петли		Полости	
			Средний	Плотность	Средний	Плотность
			диаметр		диаметр	
HFIR	1073 K	0,15 сна	2,0 нм	4,8×10 ²² м ⁻³	3,9 нм	0,2×10 ²² м ⁻³
HFIR	983 K	0,70 сна	2,2 нм	2,4×10 ²² м ⁻³	4,1 нм	0,3×10 ²² м ⁻³
HFIR	503 K	0,90 сна	5,4 нм	3,1×10 ²² м ⁻³	-	-
HFIR	1043 K	2,88 сна	3,6 нм	3,2×10 ²² м ⁻³	6,3 нм	0,3×10 ²² м ⁻³
JMTR	1073 K	0,15 сна	8,5 нм	$0,1 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$	1,9 нм	4,2×10 ²² м ⁻³
JOYO	1029 K	0,42 сна	5,6 нм	$0,1 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$	2,5 нм	12,1×10 ²² м ⁻³
JOYO	811 K	0,96 сна	4,7 нм	4,7×10 ²² м ⁻³	2,1 нм	49,0×10 ²² м ⁻³

Облучение вольфрама ионами вольфрама с энергией 50 кэВ при температуре 300 К до 0,1 и 5,5 сна [58] и с энергией 18 МэВ при температурах 773 и 1073 К до 5,0 сна [59] приводит при комнатной температуре к формированию в зоне ионно-индуцированного повреждения вакансионных кластеров (~600 вакансий) и полостей размером менее 1 нм [58], а при высоких температурах – к формированию дислокационных петель и полостей [59]. Сравнение характеристик дефектов, создаваемых облучением быстрыми нейтронами и ионами вольфрама с энергией 18 МэВ при одной и той же температуре 1073 К дано в табл. 2 [48, 59].

1	1	1			
	Уровень повреждения	Дислокационные петли		Полости	
		Средний	Π	Средний	Плотность
		диаметр	ПЛОТНОСТЬ	диаметр	
18 МэВ W	1,0 сна	3,3 нм	6,1×10 ²² м ⁻³	1,5 нм	7,1×10 ²² м ⁻³
18 МэВ W	5,0 сна	3,6 нм	6,0×10 ²² м ⁻³	1,6 нм	8,9×10 ²² м ⁻³
Быстрые нейтроны	1,5 сна	-	-	4,7 нм	$12 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$

Таким образом, можно сделать вывод о том, что облучение вольфрама ионами тяжелых металлов с энергиями в несколько МэВ является приемлемым методом экспериментального моделирования радиационных дефектов, создаваемых быстрыми нейтронами.

Как показаны данные, опубликованные в работе [17], пики термодесорбции дейтерия из вольфрама, предварительно поврежденного ионами 20 МэВ W до 0,5 сна и затем облученного низкоэнергетической дейтериевой плазмой с невысокой плотностью потока ионов (при этих условиях дополнительные дефекты в решетке вольфрама не создаются) при различных температурах образца, наблюдаются при температурах 900–1000 К (рис. 12). Согласно работам [60, 61], пик термодесорбционного выделения дейтерия из вольфрама при ~900 К обусловлен высвобождением атомов дейтерия, хемосорбируемых на стенках вакансионных кластеров и микрополостей, сформированных в облучения ионами вольфрама.



Рис. 12. Спектры термодесорбции дейтерия из вольфрама, предварительно поврежденного ионами вольфрама с энергией 20 МэВ до уровня 0,5 сна и затем облученного низкоэнергетической (≤ 380 эВ/ион) дейтериевой плазмой с невысокой плотностью потока ионов (около 2×10¹⁸ D/м²с) при различных температурах образца. Условия плазменного облучения (температура образца, доза облучения) указаны на рисунке

Очевидно, что при повышенных температурах плазменного облучения или выдержки в атмосфере дейтерия основными дефектами, ответственными на удержание изотопа водорода в вольфраме, поврежденном как ионами вольфрама с энергией в несколько МэВ, так и быстрыми нейтронами, являются ионно-индуцированные и нейтронно-индуцированные вакансионные кластеры и наноразмерные полости. Однако необходимо отметить, что при температурах плазменного облучения, близких к комнатной, часть дейтерия может удерживаться также на дефектах дислокационного типа и границах зерен [62].

Заключение

Имеющиеся экспериментальные данные о концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения вольфрама, дают основание сделать следующие выводы:

• Стационарная концентрация дейтерия, захваченного в зоне радиационного повреждения, ^{damage}C_D, не зависит от микроструктуры исходного плотного вольфрамового материала (сравнение концентрации дейтерия в поврежденных поликристаллическом и рекристаллизованном вольфрамовых материалах). Данные о накоплении изотопов водорода в радиационно-поврежденных пористых вольфрамовых покрытиях, нанесенных методом плазменного напыления, отсутствуют.

• Стационарная концентрация ^{damage}C_D уменьшается с увеличением температуры внедрения дейтерия.

• В случае облучения дейтериевой плазмой при температурах вольфрама до 550 К, стационарная концентрация $^{damage}C_D$ увеличивается незначительно (в 2–3 раза) при возрастании потока ионов примерно на четыре порядка (с ~2×10¹⁸ до ~10²² D/m²c).

• В случае выдержки в атмосфере дейтерия при температурах 673–873 К, стационарная концентрация ^{damage}CD пропорциональна квадратному корню от давления газа, т. е. пропорциональна концентрации атомов дейтерия в растворенном состоянии.

• С увеличением температуры, при которой генерируются радиационно-индуцированные повреждения, концентрация дефектов, ответственных за удержание изотопов водорода, уменьшается примерно на порядок величины при увеличении температуры генерации смещений от 300 до 1100 К. Однако при увеличении температуры пост-радиационного отжига от 400 до 1273 К, концентрация дефектов, уменьшается незначительно (в 3–4 раза). Заметное уменьшение концентрации дефектов наблюдается при температурах пострадиационного отжига свыше 1273 К.

• Дефекты смещения, генерируемые в вольфраме, значительно увеличивают содержание дейтерия в зоне повреждения после облучения как D плазмой, так и смешанной He-D плазмой. При этом в случае облучения смешанной He-D плазмой при температурах свыше 450 К концентрация дейтерия в зоне повреждения ниже, чем в случае облучения чистой D плазмой. Уменьшение концентрации растворенного дейтерия в случае облучения радиационно-поврежденного вольфрама дейтериевой плазмой с добавкой ионов гелия вызывает уменьшение концентрации дейтерия, захваченного в радиационноиндуцированных дефектах.

• При повышенных температурах основными дефектами, ответственными на удержание изотопов водорода в вольфраме, поврежденном как ионами вольфрама с энергией в несколько МэВ, так и быстрыми нейтронами, являются ионно-индуцированные и нейтронно-индуцированные вакансионные кластеры и наноразмерные полости. При температурах, близких к комнатной, часть изотопов водорода может удерживаться также на дефектах дислокационного типа и границах зерен.

Список литературы

1. Federici G., Skinner C. H., Brooks J. N. et al. Nucl. Fusion 42 (2001) 1967.

2. Tobita K., Nishio S., Enoeda M. et al. Fusion Eng. Des. 81 (2006) 1151.

3. Barabash V., Federici G., Rödig M. et al. J. Nucl. Mater. 283–287 (2000) 138.

4. Iida H., Khripunov V., Petrizzi L., Federici G. ITER Nuclear Analysis Report G73 DDD2 W 0.2, 2004.

5. Alimov V. Kh., Hatano Y., Sugiyama K. et al. J. Nucl. Mater. 454 (2014) 136.

6. Raffray A. R., Nygren R., Whyte D. G. et al. Fusion Eng. Des. 85 (2010) 93.

7. Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charge-Particle Irradiation, E521–96, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 12.02, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1996, p. 1.

8. Xu Q., Yoshiie T., Huang H. C. Nucl. Instrum. Meth. B 206 (2003) 123.

9. Shimada M., Hatano Y., Calderoni P. et al. J. Nucl. Mater. 415 (2011) S667.

10. Hatano Y., Shimada M., Oya Y. et al. Mater. Trans. 54 (2013) 437.

11. Fukumoto M., Kashiwagi H., Ohtsuka Y. et al. J. Nucl. Mater. 390-391 (2009) 572.

12. Wampler W. R., Doerner R. P. Nucl. Fusion 49 (2009) 115023.

13. Tyburska B., Alimov V. Kh., Ogorodnikova O. V. et al. J. Nucl. Mater. 395 (2009) 150.

14. Tyburska B., Alimov V. Kh., Ogorodnikova O. V. et al. J. Nucl. Mater. 415 (2011) S680.

15. Ogorodnikova O. V., Tyburska B., Alimov V. Kh., Ertl K. J. Nucl. Mater. 415 (2011) S661.

16. Alimov V. Kh., Tyburska-Püschel B., Hatano Y. et al. J. Nucl. Mater. 420 (2012) 370.

17. Alimov V. Kh., Hatano Y., Sugiyama K. et al. J. Nucl. Mater. 438 (2013) S959.

18. Alimov V. Kh., Hatano Y., Tyburska-Püschel B. et al. J. Nucl. Mater. 441 (2013) 280.

19. Ogorodnikova O. V., Sugiyama K. J. Nucl. Mater. 442 (2013) 518.

20. Wright G. M., Mayer M., Ertl K. et al. Nucl. Fusion 50 (2010) 075006.

21. Hatano Y., Shimada M., Alimov V. Kh. et al. J. Nucl. Mater. 438 (2013) S114.

22. Ueda Y., Tanaka H., Tanimoto K. et al. Effect of radiation damage on deuterium retention in tungsten, in: Oral presentation at 14th Intern. Conf. on Fusion Reactor Materials, Sept. 2009, Sapporo, Japan (the data are replicated in: J. Roth and K. Schmid, Phys. Scripta T 145 (2011) 014031, Fig. 7).

23. Was G. S. Fundamentals of Radiation Material Science: Metals and Alloys, Springer, Berlin, 2007.

24. Vladimirov P., Bouffard S. Compt. Rend. Phys. 9 (2008) 303.

25. Lindig S., Balden M., Alimov V. Kh. et al. Phys. Scr. T138 (2009) 014040.

26. Alimov V. Kh., Shu W. M., Roth J. et al. J. Nucl. Mater. 417 (2011) 572.

27. Condon J. B., Schober T. J. Nucl. Mater. 207 (1993) 1.

28. Haasz A. A., Poon M., Davis J. J. Nucl. Mater. 266–269 (1999) 520.

29. Gumbsch P. J. Nucl. Mater. 323 (2003) 304.

30. Lindig S., Balden M., Alimov V. Kh. et al. Phys. Scr. T145 (2011) 014039.

31. Balden M., Lindig S., Manhard A., J.-H. You, J. Nucl. Mater. 414 (2011) 69.

32. Mayer M., SIMNRA User's Guide, Rep.IPP9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, 1997.

33. Alimov V. Kh., Mayer M., Roth J. Nucl. Instr. Meth. B234 (2005) 169.

34. Ziegler J. F., SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter, ver. SRIM-2008.3, http://srim.org>.

35. Gibala R., Kumnick A. J. Hydrogen trapping in iron and steels, in: R. Gibala, R. F. Hehemann (Eds.), Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, Metal Park, Ohio, American Society for Metals, 1984, p. 61–77.

36. Ali-Khan I., Dietz K. J., Waelbroeck F. G., Wienhold P. J. Nucl. Mater. 76–77 (1978) 337.

37. Hoen M. H. J.'t, Tyburska-Püschel B., Ertl K. et al. Nucl. Fusion 52 (2012) 023008.

38. Tyburska-Püschel B., Alimov V. Kh., Hoen M. H. J.'t, Zgardzinska B. Effect of high temperature tungsten irradiation on deuterium retention, in: Poster presentation at 14th Intern. Conf. on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications, May 2013, Jülich, Germany.

39. Markina E., Mayer M., Manhard A., Schwarz-Selinger T. J. Nucl. Mater. 463 (2015) 329.

40. H. Iwakiri H., Yasunaga K., Morishita K., Yoshida N. J. Nucl. Mater. 283–287 (2000) 1134.

41. Ueda Y., Fukumoto M., Yoshida J. et al. J. Nucl. Mater. 386–388 (2009) 725.

42. Greenwood G. W., Foreman A. J. E., Rimmer D. E., J. Nucl. Mater. 1 (1959) 305.

43. Watanabe Y., Iwakiri H., Yoshida N. et al. Nucl. Instr. Meth. B 255 (2007) 32.

44. Alimov V. Kh., Hatano Y., Sugiyama K. et al. J. Plasma Fusion Res. SERIES 11 (2015) 1.

45. He J. C., Tang G. Y., Hasegawa A., Abe K. Nucl. Fusion 46 (2006) 877.

46. He J. C., Hasegawa A., Abe K. J. Nucl. Mater. 377 (2008) 348.

47. Tanno T., Hasegawa A., He J. C. et al. J. Nucl. Mater. 386–388 (2009) 218.

48. Tanno T., Fukuda M., Nogami S., Hasegawa A. Mater. Trans. 52 (2011) 1447.

49. Fukuda M., Hasegawa A., Tanno T. et al. J. Nucl. Mater. 442 (2013) S273.

50. Fukuda M., Hasegawa A., Nogami S., Yabuuchi K. J. Nucl. Mater. 449 (2014) 213.

51. Fukuda M., Yabuuchi K., Nogami S. et al. J. Nucl. Mater. 455 (2014) 460.

52. Hasegawa A., Fukuda M., Nogami S., Yabuuchi K. Fusion Eng. Des. 89 (2014) 1568.

53. Hu X., Koyanagi T., Fukuda M. et al. J. Nucl. Mater. 470 (2016) 278.

54. Hasegawa A., Fukuda M., Yabuuchi K., Nogami S. J. Nucl. Mater. 471 (2016) 175.

55. Fukuda M., Kiran Kumar N. A. P., Koyanagi T. et al. J. Nucl. Mater. 479 (2016) 249.

56. Fukuda M., Tanno T., Nogami S., Hasegawa A. Mater. Trans. 53 (2012) 2145.

57. Klimenkov M., Jäntsch U., Rieth M. et al. Nucl. Mater. Energy 9 (2016) 480.

58. Bobkov A. F., Zabolotnyi V. T., Ivanov L. I. et al. Atomic Energy 48(5) (1980) 331.

59. Hwang T., Fukuda M., Nogami S. et al. Nucl. Mater. Energy 9 (2016) 430.

60. Van Veen A., Filius H. A., de Vries J. et al. J. Nucl. Mater. 155–157 (1988) 1113.

61. Poon M., Haasz A. A., Davis J. W. J. Nucl. Mater. 374 (2008) 390.

62. Bakaeva A., Terentyev D., de Temmerman G. et al. J. Nucl. Mater. 479 (2016) 307.

РОЛЬ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА ПЛАЗМЫ С МАТЕРИАЛЬНЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ В ТЕРМОЯДЕРНОМ РЕАКТОРЕ

А. С. Кукушкин

НИЦ «Курчатовский Институт» и НИЯУ МИФИ, Москва ank755@gmail.com

Практически все известные термоядерные реакции, пригодные, в принципе, для генерации энергии, происходят с участием изотопов водорода в качестве топлива. Все эти реакции требуют высокой энергии сталкивающихся частиц, что обуславливает использование магнитных полей для удержания горячей плазмы в квази-стационарных системах [1]. В настоящее время в качестве первого кандидата рассматривается D-T реакция, имеющая наибольшее сечение реакции и наименьший порог по энергии участвующих частиц. Энергетическая эффективность реактора определяется отношением мощности, выделяемой в термоядерных реакциях, к мощности, затрачиваемой на нагрев и удержание плазмы. Удержание энергии в плазме не идеально, и потери ее характеризуются величиной «энергетического времени удержания» $\tau_E = W/P_{heat}$, где W – полное энергосодержание плазмы, а P_{heat} – мощность, идущая на ее нагрев (равна мощности потерь в стационаре). Для того, чтобы термоядерная реакция была самоподдерживающейся – то есть, не требующей дополнительного нагрева плазмы, требуется положительный баланс мощности

$$P_{\alpha} - P_{Brm} - P_{loss} \ge 0. \tag{1}$$

Здесь P_{α} – мощность, выделяемая в термоядерных реакциях в виде энергии заряженных частиц (главным образом, α -частиц), столкновения которых с электронами и ионами плазмы и обеспечивают ее нагрев, P_{Brm} – мощность потерь на неизбежно присутствующее при столкновении электронов и ионов тормозное излучение и $P_{loss} = W/\tau_E$ – мощность остальных потерь. Поскольку P_{α} и P_{Brm} пропорциональны квадрату плотности плазмы *n*, а W (= 3nTV для максвелловской плазмы, считая температуры ионов и электронов равными *T* и объем плазмы *V*) пропорционально *n*, из уравнения (1) можно получить универсальный критерий зажигания термоядерной реакции (критерий Лоусона [2]):

$$n\tau_E \ge \frac{3T}{\frac{1}{4} < \sigma v >_{DT} (T) E_{\alpha} - C_{Brm} Z_{eff} \sqrt{T}} \equiv F(T).$$
⁽²⁾

Здесь $\langle \sigma v \rangle_{DT}$ – эффективная скорость термоядерных реакций (D-T реакция выбрана для примера), E_{α} – энергия α -частиц, Z_{eff} – эффективный заряд (равен 1 для чистой D-T плазмы) и C_{Brm} – константа в выражении для мощности тормозного излучения. Зависимость F(T) для разных реакций приведена на рис. 1.

Из неравенства (2) следует, что плотность плазмы в термоядерном реакторе ограничена снизу.



Рис. 1. Кривые зажигания $n\tau_E(T)$ для различных видов термоядерных реакций [3]

На сегодня наиболее продвинутым типом магнитной ловушки для горячей плазмы является токамак, представляющий собой тороидальный соленоид с плазмой, по которой течет ток, и окруженный дополнительными витками с током для управления формой и положением плазменного шнура, рис. 2. Давление плазмы в токамаке ограничено условиями устойчивости [4]:

$$\beta = \frac{8\pi p}{B^2} < \beta_{\rm lim}.$$
 (3)

Здесь p – давление плазмы, а B – напряженность магнитного поля в центре плазменного шнура. Учитывая, что $p \cong 2nT$, условие (3) ограничивает плотность плазмы сверху.



Рис. 2. Схема токамака



Рис. 3. Принципиальная схема дивертора. Красным выделена зона концентрации потоков

В потери энергии из плазмы значительный вклад вносят примеси, которые увеличивают Zeff и вызывают мощное излучение на спектральных линиях неполностью ободранных ионов. Для уменьшения количества примесей, поступающих в плазму со стенок, используется дивертор [4] - конфигурация плазмы, где внешние магнитные поверхности отводятся от основного плазменного шнура и пересекаются специальными конструкциями (диверторными пластинами), обеспечивая удаление места контакта плазмы с материальной поверхностью от основного шнура, рис. 3. При этом происходит концентрация потоков частиц, что способствует откачке продуктов реакции, и энергии, что является причиной одного из основных ограничений на параметры реактора [5].

Чтобы обеспечить требуемые параметры плазмы, ее надо изолировать от окружающей среды – отсюда необходимость стенок. Диффузия плазмы поперек магнитного поля и перезарядка с нейтральными атомами порождают потоки горячих частиц, как заряженных, так и нейтральных, бомбардирующих стенки

камеры. Простые оценки с использованием предположения об одинаковом удержании частиц и энергии в плазме токамака дают для параметров ИТЭРа ($V \sim 1000 \text{ m}^3$, $S \sim 1000 \text{ m}^2$, $n \sim 10^{20} \text{ m}^{-3}$, $\tau_E \sim 1 \text{ s}$) среднее значение потока частиц на стенки порядка $10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ c}^{-1}$. Однако, учет рециклинга частиц – то есть, многократно повторяющейся последовательности нейтрализации ионов на поверхности и ионизации образующихся нейтралов, увеличивает этот поток на два порядка величины, а существенная неоднородность потока увеличивает его дальше. В результате пиковые значения потоков водородных (D, T) частиц на поверхность структурных элементов в ИТЭРе могут достигать значений порядка $10^{24} \text{ m}^{-2} \text{ c}^{-1}$, рис. 4, а интегральные – порядка 10^{25} c^{-1} .

Плотность плазмы в токамаке не может быть выбрана произвольно. Если она слишком высока, то ухудшается удержание плазмы и может наступить срыв. Слишком низкая плотность плазмы ведет к увеличению нагрузки на диверторные пластины (потенциально аварийная ситуация), перегреву центральной плазмы (снижение термоядерной мощности) и ухудшению условий нагрева плазмы альфа-частицами и пучками нейтралов. Таким образом, эффективный контроль плотности плазмы в разряде является одним из важнейших условий нормальной работы реактора.



Рис. 4. Распределение потоков ионов и нейтралов по полоидальному обходу камеры ИТЭР [6]. Слева – потоки ионов, справа – поток и средняя энергия высыпающих на стенку нейтралов

Можно выделить два класса проблем, обусловленных взаимодействием изотопов водорода с конструкционными материалами. Первый – накопление трития в материале, второй – выделение накопленных частиц в плазму при изменении условий в плазме или стенке (есть еще проблема изменения термомеханических свойств материала при накоплении водорода, но это изменение, по-видимому, маскируется эффектами, связанными с нейтронным облучением, и здесь мы его не рассматриваем).

Проблема накопления трития обусловлена, в первую очередь, административным ограничением на количество трития, находящегося в установке, и сложностью его учета. В этих условиях накопление трития в материале ограничивает время работы реактора до длительной остановки, в течение которой тритий должен быть удален из элементов конструкции – по крайней мере, частично. Эта проблема стояла в ИТЭРе очень остро в процессе проработки варианта с углеродным дивертором. Собственно, накопление трития в углеродных материалах и заставило отказаться от использования их в диверторе ИТЭРа. В случае полностью металлической камеры можно было бы ожидать замедления накопления изотопов водорода в материале стенок до пренебрежимо низкого уровня, что подтверждается экспериментами на современных токамаках. Однако, интенсивное облучение материала термоядерными нейтронами создает дефекты кристаллической решетки, способствующие лучшим проникновению и удержанию атомов водорода. Расчеты диффузии трития в вольфраме, проведенные по двум различным программам с разными физическими допущениями, показывают, что административный лимит в 700 г трития в металлических конструкциях может быть достигнут за 5000 – 10000 стандартных (400 с) импульсов [7]. Недавние исследования захвата водорода в сильно облученном вольфраме [8] показывают, что реальный уровень насыщения концентрации водорода может составить ~1 ат. %, что соответствует допущениям модели, предсказывающим 5000 импульсов до достижения лимита. При



этом современная программа физических исследований на ИТЭРе предусматривает ~10000 полномасштабных импульсов с D-T плазмой.

Рис. 5. Время полноценной работы ИТЭРа до достижения предела по накоплению трития (разные модели, разные физические допущения) [7]

Таким образом, с точки зрения накопления трития в материале, наибольший интерес представляют исследования уровня насыщения концентрации, глубины проникновения и скорости диффузии трития в сильно облученном материале, а также разработка методов очистки материала на месте.

Проблема обмена частицами между плазмой и стенкой обусловлена необходимостью контроля плотности плазмы в разряде. Действительно, полное число частиц в плазме ИТЭРа, $N_{pl} = \langle n \rangle V \sim 10^{23}$. Полное же число частиц, которые могут быть накоплены в стенках при достижении административного лимита по тритию примерно на три порядка больше – то есть, стенку можно рассматривать, как бесконечно большой резервуар частиц по сравнению с плазмой. В стационарных условиях насыщенной стенки обмен частицами между плазмой и стенкой приводит к динамическому равновесию между потоками частиц из плазмы и потоками частиц, отраженных или десорбированных со стенки. Поскольку эти потоки по-разному зависят от параметров плазмы и стенки, при любом изменении состояния плазмы или стенки можно ожидать нарушения баланса в ту или другую сторону и, соответственно, эффективной откачки или подпитки рабочего газа стенкой. Величину эффекта можно оценить, зная ожидаемый полный поток частиц на стенку $\Gamma \sim 2 \cdot 10^{25} c^{-1}$ (ионы плюс нейтралы) и полагая поток отраженных частиц Гrefl ~ 0,5 Г. Тогда находящиеся в равновесии потоки частиц, поглощаемые стенкой и выделяемые ей, можно оценить как $\Gamma_{abs} = \Gamma_{des} \sim 10^{25} \, c^{-1}$. Следовательно, нарушение баланса потоков в 1 % приводит к эффективному источнику или стоку частиц в 10²³ с⁻¹, что примерно равно максимально допустимому потоку частиц в систему откачки в ИТЭРе [5]. Если компенсировать эффективную откачку стенкой относительно легко увеличением напуска газа, то компенсация противоположного эффекта значительно сложнее. Поскольку увеличение скорости откачки (в два раза или больше) нереально, придется работать постоянно с интенсивностью напуска газа, близкой к максимальной, чтобы иметь необходимую свободу для ее уменьшения в случае излишнего выделения частиц со стенки.

Таким образом, с точки зрения обмена частицами между плазмой и стенкой наиболее интересными представляются исследования, направленные на понимание и количественное описание процессов десорбции частиц и на уточнение коэффициентов отражения частиц и распределение отраженных частиц по углу и энергии (в настоящее время в моделировании пристеночной плазмы широко используются данные, полученные с использованием программы TRIM [9]).

Суммируя, мы показали, что

• Наличие большого количества изотопов водорода есть неотъемлемое свойство термоядерного реактора.

• Их взаимодействие с конструкционными материалами неизбежно.

• Потоки частиц изотопов водорода распределены по стенкам неоднородно и могут достигать значений плотности потока свыше 10^{24} м⁻² с⁻¹.

• Наиболее серьезными проблемами, связанными с взаимодействием изотопов водорода с конструкционными материалами представляются

• Накопление трития в материале (ограничение на продолжительность работы)

о Поглощение и выделение частиц поверхностью (контроль плотности плазмы)

• Нужна ясность с описанием состояния стенки в отношении накопления изотопов водорода и обмена ими с плазмой.

Список литературы

1. Арцимович Л. А. Управляемые термоядерные реакции. М.: Физматгиз, 1961.

2. Lawson J. D. in «Some Criteria for a Useful Thermonuclear Reactor», A.E.R.E. report GP/R 1807, December 1955. declassified April 9th 1957.

3. https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=12380921.

4. Wesson J. «Tokamaks», Oxford Engineering Science Series No 48, Clarendon Press, Oxford, 2nd edition, 1997.

5. Pitts R. et al. Phys. Scr. T138 (2009) 014001.

6. Behrisch R. et al. J. Nucl. Mater. 313-316 (2003) 388.

7. Roth J. et al. J. Nucl. Mater. 390-391 (2009) 1.

8. Hatano Y. et al. 22nd PSI Conference, Rom 30.05–3.06.2016, to appear in Nucl. Mater. & Energy.

9. Moller W., Eckstein W. (1984). «Tridyn – A TRIM simulation code including dynamic composition changes». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. 2: 814.
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ И АТОМОВ ВОДОРОДА С ОКСИДНЫМ СЛОЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Л. Б. Беграмбеков, А. Е. Евсин, А. С. Каплевский, С. С. Довганюк, М. И. Шутикова, А. М. Захаров, С. А. Беграмбекова

НИЯУ МИФИ, Москва *lbb@plasma.mephi.ru*

В экспериментах с нержавеющей сталью было обнаружено ускорение захвата и десорбции изотопов водорода при ее облучении атомами водорода и кислородом или атомам и ионами водородной плазмы с примесью кислорода. В статье описываются эксперименты, целью которых было определить: оказывается ли это явление специфичным для нержавеющей стали, развивается ли оно на оксидированных поверхностях других составов и на металле, не имеющем оксидированной поверхностя других составов и на металле, не имеющем оксидированной поверхности? Эксперименты проводились с образцами никеля, поверхность которого не оксидирована, и вольфрама, на поверхности которого есть оксидный слой. Использовались образцы вольфрама с алюминиевым покрытием, на поверхности которого тоже формировался оксид. Наконец, стенки вакуумной камеры экспериментальной установки из нержавеющей стали облучались ионами плазмы для определения зависимости явления от температуры поверхности и концентрации кислорода в рабочем газе.

1. Введение

Барьерные свойства оксидных слоев по отношению к диффузии водорода хорошо известны [1–3]. Это их свойство способствует удержанию больших количеств водорода в гидридообразующих металлах и позволило на их основе (Ti, Y, Sc) создавать нейтронные генераторы [4, 5]. Поверхностный оксидный слой препятствует проникновению водорода сквозь циркониевые защитные оболочки к ураносодержащим тепловыделяющим элементам легководных реакторов [6–10].

Вместе с тем, как было показано в работах [11, 12], барьерные свойства оксидного слоя на нержавеющей стали по отношению к диффузии изотопов водорода изменяются при ионном и плазменном облучении. В этих работах поверхность стенок вакуумной камеры, выполненной из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, облучалась атомами водорода в кислородосодержащей атмосфере и ионами водородной плазмы с примесью кислорода. Было обнаружено, что при этих условиях проникновение водорода через поверхность нержавеющей стали значительно активизируется (явление активированного проникновения через поверхность – АПП) при сравнительно низких температурах (≤500 К), и это служит причиной увеличенного захвата и десорбции изотопов водорода. (Это явление, по-видимому, служит причиной широко известного

неконтролируемого выделения водорода из стенок плазменной камеры из нержавеющей стали, наблюдаемого в термоядерных установках [13, 14]).

Целью данной работы было проверить оказывается ли явление АПП специфичным для нержавеющей стали, развивается ли оно на оксидированных поверхностях других составов и на металле, не имеющем оксидированной поверхности. Эксперименты проводились с рядом образцов. Эксперименты с образцами никеля, поверхность которого не оксидирована, и вольфрама, на поверхности которого есть оксидный слой, позволяли определить, необходим ли поверхностный оксидный слой для развития явления АПП. Кроме того, использовались образцы вольфрама с алюминиевым покрытием, на поверхности которого тоже формировался оксид. Эти эксперименты давали возможность исследовать транспорт водорода через поверхность покрытия на металле и между вольфрамом и покрытием в процессе ионной бомбардировки. Наконец, стенки вакуумной камеры облучались ионами плазмы для определения зависимости явления активированного проникновения от температуры поверхности и концентрации кислорода в рабочем газе.

Для большей ясности обсуждения результатов работы было сочтено необходимым представить краткое описание экспериментов, зафиксировавших явление АПП, и схемы процессов, способных обеспечить развитие этого явления.

2. Активированное проникновение водорода (явление АПП) через поверхность нержавеющей стали при облучении атомами водорода в кислородосодержащей атмосфере и водородной плазмой с примесью кислорода

2.1. Экспериментальная установка

Эксперименты проводились в установке «МИКМА» (рис. 1) [14]. Основными элементами установки являются три последовательно соединенные между собой вакуумные камеры: первая камера служит для облучения образцов потоками ионов и атомов, вторая, плазменная камера, для их экспозиции в плазме газового разряда. Кроме того, в камере можно также проводить облучение образцов или стенок вакуумной камеры атомами водорода с тепловыми скоростями. Третья камера предназначена для термодесорбционных измерений, ТДС камера, к ней подсоединен масс-спектрометр. Отдельный вакуумпровод, соединяющий третью камеру с первыми двумя, позволяет измерять концентрацию в них компонент рабочего газа в процессе эксперимента с помощью масс-спектрометра, расположенного в ТДС камере. Подвижный ввод используется для транспортировки исследуемых образцов между камерами без контакта с атмосферой. Эксперименты, выполненные в работе [12], как и представляемые в этой статье, проводились в плазменной камере установки. Ее объем равен 2×10^{-3} м³. Температура стенок камеры регулировалась системой нагрева. Состав остаточного газа – 95 % Н2О и 5 % Н2. Давление остаточного газа в плазменной камере было $\leq 2,6 \times 10^{-3}$ Па, а в ТДС камере во всех случаях было не выше, чем $1,3 \times 10^{-5}$ Па. Газовый разряд в плазменной камере инициировался между накальным катодом и анодом, не имеющими электрического контакта с установкой. Дейтериевая плазма включала, в основном,

ионы D_2^+ (82–85 %), оставшаяся часть – ионы D_1^+ и D_3^+ . При анализе экспериментальных результатов предполагалось, что исследуемые образцы облучаются только ионами D_2^+ .



Рис. 1. Схема установки «МИКМА». 1 – ввод движения, 2 – уплотнение, 3 – шлюзовая камера, 4 – образец, 5 – нагреватель образца, 6 – ТДС камера, 7 – масс-спектрометр,

8 – камера плазменного облучения, 9 – катод, 10 – анод, 11 – вентилятор

2.2. Экспериментальное обнаружение явления АПП

Стенки плазменной камеры из нержавеющей стали марки 12X18H10T использовались в качестве исследуемого «образца», их температура в процессе эксперимента составляла 40 °С. Эксперименты проводились в несколько этапов. На первом этапе в камеру напускалась смесь дейтерия с кислородом. Давление дейтерия составляло ≈6,6×10⁻¹ Па. Примесь кислорода в разных экспериментах составляла 0,5; 2; 10; 20; 30 процентов от концентрации дейтерия. Накаливался вольфрамовый катод. На его поверхности молекулы дейтерия диссоциировали, и стенки плазменной камеры облучались атомами дейтерия и кислородом. Средняя плотность потоков атомов водорода на поверхность стенок вакуумной камеры равнялись 2,3×10¹⁹ м⁻² с⁻¹ Затем зажигался разряд, и стенки плазменной камеры подвергались воздействию ионов дейтерия и кислорода. Наконец, дейтерий заменялся на водород и накаливался вольфрамовый катод. И теперь атомы водорода вместе с кислородом облучали стенки камеры. Средняя плотность потоков ионов водорода на поверхность стенок равнялись 0,5×10¹⁹ м⁻²с⁻¹. Масс-спектрометр регистрировал концентрацию компонент рабочего газа в камере в процессе эксперимента. С использованием результатов этих измерений, а также данных о скоростях откачки различных газов из плазменной камеры, проводился расчет скорости десорбции изотопов водорода из стенок и количеств десорбировавшихся газов.

Видно (рис. 2, *a*), что, когда атомы дейтерия начинали облучать стенки плазменной камеры, содержание кислорода в рабочем газе резко уменьшалось, и увеличивалось количество молекул H₂O, HDO, D₂O (молекулы вод) и HD. В этих молекулах содержалось примерно равное количество атомов водо-

рода и дейтерия (рис. 2, *a*), причем водорода в них было гораздо больше ($\approx 1 \times 10^{17}$ ат/м³), чем в остаточном газе ($\approx 2 \times 10^{15}$ ат/м³). Это позволило заключить, что молекулы вод и HD формировались на поверхности стенок плазменной камеры с участием кислорода и атомов дейтерия, облучающих поверхность, и атомов водорода из слоя сорбции и объема нержавеющей стали.



Рис. 2. Изменение состава рабочего газа при облучении стенок плазменной камеры: а атомами дейтерия и плазмой в рабочем газе D₂ + 2 % O₂; б – атомами водорода в рабочем газе H₂ + 2 % O₂ после предварительного облучения атомами дейтерия и дейтериевой плазмой

Инициация разряда и облучение стенок плазменной камеры ионами плазмы не изменяли значительно состав рабочего газа и, соответственно, скорость выхода водорода из стенок (рис. 2, *a*). Наконец, после выключения разряда и замены дейтерия в плазменной камере на водород, облучение стенок атомами водорода в смеси водорода и кислорода привело к появлению в рабочем газе молекул HDO, D₂O и HD (рис. 2, δ). Их количество спадало со временем. Был сделан вывод о десорбции дейтерия, внедренного в стенки камеры и сорбированного на их поверхности, на предыдущих этапах эксперимента. Расчет показал, что за 130 минут облучения атомами дейтерия и ионами плазмы в атмосфере дейтерия с 2 % кислорода захват дейтерия в стенки камеры составил примерно $0,5 \times 10^{21}$ ат/м², а десорбция водорода $2,0 \times 10^{21}$ ат/м². Сравнение количества десорбировавшегося водорода и захваченного в стенки дейтерия с оценкой количества водорода, сорбированного на поверхности стенок $(2,5 \times 10^{19} \text{ ат/м}^2)$, позволило заключить, что большая часть водорода и дейтерия выделялась из объема нержавеющей стали.

2.3. Схема процессов, способных обеспечить развитие явление АПП

Авторы работ [11] пришли к выводу, что активизация проникновения водорода через поверхность инициируется взаимодействием кислорода и атомов и/или ионов изотопов водорода с оксидом хрома, составляющим оксидный слой на поверхности нержавеющей стали. Было высказано предположение о том, что молекулы вод могли образовываться и десорбироваться со стенок камеры в результате цепочки экзотермических реакций (1), инициированных неупругими соударениями бомбардирующих атомов/ионов D с оксидом хрома.

$$Cr_2O_3+D = OD + Cr_2O_2$$

$$OD + H_{sorb} = HDO \qquad OD + D_{sorb} = D_2O$$
(1)

В результате реакций образуются гидрооксогруппы OD и формируются кислородные вакансии в слое оксида хрома (Формула $Cr_2O_3 + D = OD + Cr_2O_2$ отражает характер изменения связи атомов хрома поверхностных слоев с кислородом при облучении атомами дейтерия). Далее в реакциях гидрооксогрупп с атомами дейтерия (2), сорбированными на поверхности, и атомами водорода, диффундирующими из объема стенки, образуются летучие молекулы вод, которые затем могут покидать поверхность. Атомы кислорода, являющиеся продуктом этих реакций, могут также вступать в реакцию с атомами водорода (2) и образовывать молекулы вод, покидающие поверхность.

При одновременном облучении атомами/ионами дейтерия и кислородом (2) заполняются кислородные вакансии в слое оксида хрома, и реакции образования молекул, способных десорбироваться с поверхности, могут продолжаться в течении всего времени облучения. (Отметим, что к формуле $Cr_2O_2 + O_2 = Cr_2O_3 + O$ применимо замечание относительно формулы (1)).



Не исключается также образование молекул H_2O и HDO за счет реакций гидрооксогрупп OH, образующихся при диссоциации и ионизации молекул воды остаточного газа с атомами H и D. Появление молекул HD в рабочем газе рассматривается как результат реакций между облучающими атомами/ионами D с атомами H из объема металла ($D_{0бл.} + H_{copf} = HD$). Аналогичные реакции, по мнению авторов, обеспечивали выделение ранее захваченного дейтерия при облучении поверхности нержавеющей стали атомами водорода.

3. Методика экспериментов

3.1. Подготовка образцов никеля и вольфрама и методика их облучения

Образцы обоих металлов готовились одинаково. Образцы размерами $7 \times 7 \times 1$ мм³ механически полировались и промывались в ультразвуковой спиртовой ванне. Образцы никеля не отжигались и содержали некоторое количество водорода («технологический» водород). Вольфрамовые образцы отжигались, и «технологический» водород из них был удален.

Три из приготовленных никелевых образцов использовались для определения методом ТДС среднего количества «технологического» водорода в образцах. Остальные никелевые образцы и вольфрамовые образцы имплантировались ионами дейтериевой плазмы. Имплантируемые дейтерием образцы, так же как впоследствии образцы при облучении ионами водородной плазмы размещались в держателе 4 вакуумного ввода 1 (рис. 1). После инициации плазмы между накальным катодом 9 и анодом 10 на образец подавался отрицательный потенциал относительно плазмы в районе образца, и образец облучался ионами плазмы. Энергия облучающих ионов составляла E = 650 эВ/ат, плотность тока ионов на образец $j = 3.7 \times 10^{19}$ ат/м²с, доза облучения $\Phi = 1.3 \times 10^{23}$ ат/м², температура образцов во время имплантации T = 500 К.

Первый имплантированный дейтерием образец каждого металла использовался для измерения количества водорода и дейтерия в образце после облучения в дейтериевой плазме. Второй образец после имплантации дейтерия выдерживался в вакууме 1 час при температуре 500 К, то есть в течение времени последующего облучения в водородной плазме с примесью кислорода. Это делалось для того, чтобы определить не произойдет ли десорбции частиц, находящихся в образцах при облучении в дейтериевой плазме, в результате пребывания в вакууме даже без облучения в водородной плазме. Третий образец после имплантации дейтерия с этой же целью выдерживался при комнатной температуре в течение 1 часа на атмосфере. Затем методом ТДС определялось, как изменилось содержание водорода и дейтерия в образцах, соответственно, после пребывания в вакууме и на атмосфере. Четвертый образец после имплантации дейтерия и последующей аналогичной третьему образцу выдержки на атмосфере облучался водородной плазмой с 2 % примесью кислорода. Параметры облучения в H₂ + 2 % O₂ плазме: E = 50 эB/ат, $j = 3.7 \times 10^{19}$ ат/м²с, $\Phi = 1.3 \times 10^{23}$ ат/м², T = 500 K.

3.2. Подготовка образцов вольфрама со слоем алюминия и методика облучения

Образцы готовились так же, как это описывалось в предыдущем разделе, но не отжигались и содержали «технологический» водород. Его содержание в образце определялось при ТДС анализе одного из образцов, а на одну из сторон остальных осаждалось алюминиевое покрытие. Осаждение покрытия проводилось в газовом разряде с накальным вольфрамовым катодом. Напыляемые слои формировались на вольфраме атомами алюминия, распыляемыми с алюминиевой мишени ионами плазмы. Разряд зажигался в аргоне с примесью водорода. Это позволяло уменьшить захват кислорода из молекул воды остаточного газа в осаждаемый алюминиевый слой. Параметры напыления были следующими: давление остаточного газа $P_{\rm ocr} \approx 1,4 \times 10^{-3}$ Па, состав остаточного газа: ≈95 % H₂O и ≈5 % H₂, давление аргона $P_{\rm Ar} = 1,3 \times 10^{-1}$ Па, температура образца T = 450-500 К. Энергия ионов, облучающих поверхность формирующегося покрытия во время осаждения, не превышала 20 эВ. Толщины алюминиевых покрытий составляли 200±10 нм.

Образцы с напылением использовались для определения толщины покрытия гравиметрическим методом, измерения количества водорода, захваченного в образцы во время напыления покрытия, для выдержки в вакууме, и на атмосфере, и для имплантации ионов дейтерия в свободные от алюминиевого покрытия стороны образцов. Один из имплантированных образцов использовался для определения содержания в нем водорода и дейтерия после имплантации дейтерия, а покрытая алюминием сторона второго образца облучалась ионами кислородосодержащей водородной плазмы после имплантации дейтерия. Параметры имплантации дейтерия и последующего облучения также повторяли режимы, описанные в разделе 3.1.

3.3. Методика облучения стенок вакуумной камеры из нержавеющей стали

Была проведена серия экспериментов по облучению стенок плазменной камеры атомами дейтерия в рабочем газе, состоящем из дейтерия и кислородной примеси. Концентрация кислорода составляла 0,5; 2; 10; 20 и 30 процентов от концентрации дейтерия. Температура стенок составляла 200 °C. После облучения атомами дейтерия водород заменялся дейтерием в рабочем газе, и атомы водорода вместе с кислородом облучали стенки камеры. На обоих этапах облучения измерялся состав газа в плазменной камере, и на основе этих измерений рассчитывались, соответственно, выход водорода и захват дейтерия. Время облучения стенок атомами дейтерия было увеличено до 240 минут. Это позволяло сравнивать скорости проникновения изотопов водорода через поверхность на больших временах экспериментов, когда интенсивность явления АПП практически не менялась со временем.

4. Результаты экспериментов и их обсуждение

Табл. 1 и 2 представляют количества дейтерия и водорода в образцах никеля и вольфрама до (D_{до}, H_{до}) и после (D_{после}, H_{после}) каждого из экспериментов, а также отношения количеств удерживаемых атомов дейтерия и водорода до и после соответствующих экспериментов.

4.1. Эксперименты с образцами никеля и вольфрама

Количество дейтерия, имплантированного в никель (табл. 1), практически не менялось при выдержке в вакууме и на атмосфере. Изменение количеств дейтерия при облучении $H_2 + 2$ % O_2 плазмой и водорода при облучении D_2 плазмой меньше, чем ошибка ТДС измерений, но они повторились при повторных измерениях и, поэтому, были включены в таблицу. Эти изменения могут быть отнесены за счет процессов изотопного обмена и не дают оснований для заключения о заметном развитии явления АПП на поверхности никеля.

Таблица 1

Количество атомов водорода и дейтерия в образцах никеля до и после имплантации дейтерия, выдержки в вакууме, на атмосфере и облучения в H₂ + 2 % O₂ плазме

№	Эксперимент	Захват дейтерия, ×10 ²⁰ ат/м ²	Захват водорода, ×10 ²⁰ ат/м ²	$D_{\text{после}}/D_{\text{до}}$	Нпосле / Ндо
1	До имплантации в D ₂ плазме	-	8,5	-	-
2	После имплантации в D ₂ плазме	1,4	7,9	-	≈0,93
3	После имплантации и выдерж- ки в вакууме	1,4	7,9	1,0	1,0
4	После имплантации и выдерж- ки на атмосфере	1,4	7,9	1,0	1,0
5	После выдержки на атмосфере и облучения в H ₂ + 2 % O ₂ плазме	1,3	8,9	≈0,93	≈1,12

Облучения вольфрама, имеющего оксидный слой на поверхности, приводили к результатам, значительно отличающимся от наблюдавшихся при облучении никеля (табл. 2). При облучении ионами дейтерия в вольфрам захватывалось примерно в полтора раза больше дейтерия, чем в никель. Взаимодействие ионов дейтерия с поверхностным оксидным слоем инициировало захват водорода из сорбированных на облучаемой поверхности молекул остаточного газа в количестве, примерно равном количеству захваченному дейтерию. Пребывание образцов вольфрама в вакууме и на атмосфере не привело так же, как в случае никеля, к заметному транспорту изотопов водорода через поверхность. Однако, облучение в $H_2 + 2$ % O₂ плазме инициировало проникновение через поверхность атомов дейтерия и водорода (явление АПП). Наблюдался выход около половины внедренного дейтерия и захват водорода остаточного газа. В результате, примерно в полтора раза увеличилось количество водорода в образце. Отметим, что эксперименты со стенками плазменной камеры не позволяли вынести заключение о характере проникновения водорода через поверхность стенок при их облучении ионами кислородосодержащей водородной плазмы.

Таблица 2

№	Эксперимент	Захват дейтерия, ×10 ²⁰ ат/м ²	Захват водорода, ×10 ²⁰ ат/м ²	$D_{\text{после}}/D_{\text{до}}$	Нпосле / Ндо
1	До имплантации в D ₂ плазме	-	-	-	-
2	После имплантации в D2 плазме	2,2	2,3	-	-
3	После выдержки в вакууме	2,2	2,3	1,0	1,0
4	После выдержки на атмосфере	2,2	2,3	1,0	1,0
5	После облучение в $H_2 + 2 \% O_2$ плазме стороны образца, облученной в D_2 плазме	1,1	3,6	≈0,5	≈1,56

Количество атомов водорода и дейтерия в образцах вольфрама после имплантации дейтерия, выдержки на атмосфере и облучения в H₂ + 2 % O₂ плазме

4.2. Эксперименты с образцами вольфрама, покрытыми слоем алюминия

Количества атомов дейтерия и водорода в вольфраме с пленкой алюминия до и после имплантации дейтерия, выдержки в вакууме и на атмосфере, а также после облучения в H₂ + 2 % O₂ плазме, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Количество захваченных атомов водорода и дейтерия в образцах вольфрама с пленкой алюминия после имплантации дейтерия, выдержки на атмосфере и облучения в H₂ + 2 % O₂ плазме

N⁰	Эксперимент	Захват дейтерия, ×10 ²⁰ ат/м ²	Захват водорода, ×10 ²¹ ат/м ²	D _{после} / D _{до}	Нпосле / Ндо
1	До имплантации в D ₂ плазме	-	3,6	-	-
2	После имплантации в D ₂ плазме	2,9	3,1	-	≈0,86
3	После выдержки в вакууме	3,1	3,3	≈1,07	≈1,07
4	После выдержки на атмосфере	3,1	3,3	≈1,07	≈1,07
5	После облучения в $H_2 + 2 \% O_2$ плазме	1,5	3,2	≈0,48	≈0,97

Данные табл. 3 показывают, что при напылении слоя алюминия в образец было захвачено значительное количество водорода остаточного газа. Некоторое его уменьшение при внедрении дейтерия может объясняться его удалением при распылении поверхностного слоя облучающими ионами дейтерия и изотопным обменом. Ионы водорода с энергией 50 эВ внедряются в алюминий на глубину ≈2,5 нм, поэтому мы уверены, что при толщине слоя алюминия 200 нм они сосредотачиваются именно в алюминии.

Выдержка образцов в остаточном газе и на атмосфере не привели к изменению количеств удерживаемых газов. Облучение ионами кислородосодержащей водородной плазмы алюминиевого покрытия инициировало проникновение внедренного в вольфрам дейтерия в алюминиевый слой и десорбцию с поверхности алюминия примерно такого же его количества, как и при облучении поверхности вольфрама в предыдущем эксперименте. В то же время, количество водорода в образце, практически, не изменилось. Последнее обстоятельство отличает развитие явления АПП на поверхности слоя алюминия от наблюдавшегося на поверхности вольфрама. К сожалению, полученный результат не дает возможности заключить: не было ли вообще захвата водорода в приповерхностный слой при облучении ионами $H_2 + 2$ % O_2 плазмы, или захват водорода и его десорбция происходили с примерно равными скоростями?

Особенности развития явления АПП на вольфраме и на поверхности вольфрама, покрытом слоем алюминия, позволяют заключить, что тритий, внедряемый в вольфрамовые тайлы дивертора ИТЭР, может быть удален при периодическом их облучении потоками атомов дейтерия. Близость параметров оксидных слоев бериллия и алюминия позволяет предположить, что подобным же образом можно будет проводить детритизацию диверторных тайлов, покрытых слоем бериллия, и бериллиевых тайлов первой стенки ИТЭР.

4.3. Интенсивность явления АПП при различных концентрациях кислорода в рабочем газе

На рис. 3, *a*, *б*, в качестве примера, приведены изменения состава рабочего газа при облучении стенок плазменной камеры атомами дейтерия в течении 240 минут в рабочих газах $D_2 + 0,5 \% O_2$ и $D_2 + 30 \% O_2$ соответственно. Видно, что концентрации водородсодержащих молекул (H₂, HD, H₂O, HDO) резко увеличиваются в начале атомарного облучения стенок и затем медленно уменьшаются. При этих и других, использованных в экспериментах концентрациях кислорода, содержания водородсодержащих молекул в рабочем газе выходили на плато через примерно 150 минут. Поэтому скорости десорбции атомов водорода из стенок плазменной камеры рассчитывались во временном интервале 150–200 минут.



Рис. 3. Изменение состава рабочего газа при облучении стенок плазменной камеры атомами дейтерия в течение 240 минут в рабочем газе: а – $D_2 + 0.5$ % O_2 ; б – $D_2 + 30$ % O_2

Данные табл. 4 показывают, что с увеличением концентрации кислорода в рабочем газе растет скорость десорбции водорода при облучении ионами $D_2 + x \% O_2$, хотя рост скорости десорбции и происходит медленнее, чем увеличение концентрации кислорода в рабочем газе.

Таблица 4

Скорость десорбции водорода из стенок камеры при ее облучении атомами дейтерия в рабочем газе разного состава во временном интервале облучений от 150 до 200 минут. Температура стенок 200 °C

Концентрация кислорода	Скорость десорбции водорода из стенок камеры во	
(ат. %) в рабочем газе	временном интервале от 150 до 200 минуты,	
$D_2 + x \% O_2$	×10 ¹⁸ ат./м ² сек	
0,5	0,37	
2	0,51	
10	0,86	
20	1,2	
30	1,4	

В табл. 5 приведены количества выделившихся из стенок атомов водорода и захваченных в стенки атомов дейтерия, а также их отношение при их облучении атомами дейтерия в рабочем газе разного состава. Видно, что количества выделившегося из стенок водорода и захваченного дейтерия растут с увеличением концентрации кислорода. Причем из стенок десорбируется больше водорода, чем захватывается в стенки дейтерия. Величина отношения десорбции водорода к захвату дейтерия возрастает с 2,8 до 7,0 при увеличении концентрации кислорода в рабочем газе с 0,5 % до 30 %. Таким образом, общее количество изотопов водорода в стенках плазменной камеры уменьшается в результате облучения ионами водородной плазмы с примесью кислорода, то есть степень обезгаживания стенок увеличивается по мере увеличения концентрации кислорода в рабочем газе. Эти результаты показывают, что явление АПП может использоваться для обезгаживания стенок вакуумных камер плазменных и термоядерных установок.

Таблица 5

Концентрация кисло-	Количество, водорода,	Количество дейтерия	
рода в рабочем газе	выделившегося из стенок	захваченного в стенки	$N_{\rm H}/N_{\rm D}$
D ₂ + <i>x</i> % O ₂ , (at. %)	$(N_{\rm H}), \times 10^{21} { m at/m}^2$	$(N_{\rm D}), imes 10^{21} \text{ at/m}^2$	
0,5	3,1	1,1	2,8
2	4,7	1,3	3,6
10	10,0	1,7	5,9
20	14,2	2,6	5,5
30	18,1	2,6	7,0

Количества выделившегося водорода и захваченного в стенки дейтерия при их облучении атомами дейтерия в рабочем газе разного состава. Температура стенок 200 °С

В табл. 6 сравнивается активность явления АПП в зависимости от концентрации кислорода в рабочем газе при облучении стенок плазменной камеры из нержавеющей стали атомами дейтерия при температурах 40 °C (работа [12]) и 200 °C (данная работа). В работе [12] длительности экспериментов были различными при разных концентрациях кислорода в рабочем газе, поэтому сравниваются данные для первых 40 минут облучения при этих температурах. Видно, что увеличение температуры с 40 до 200 °C привело к незначительной активизации десорбции водорода.

Таблица 6

Количество водорода, выделившегося из стенок плазменной камеры при ее облучении атомами дейтерия в рабочем газе разного состава при температурах 40 и 200 °C

Концентрация кислорода в рабочем газе	Количество атомов водорода, выделенных при температурах 40 и 200 °C из стенок плазменной камеры за первые 40 минут облучения (N _H ,40, N _H , 200), и их сравнение			
(ат. %)	N _H , $_{200}$ (10 ²¹ at./m ²)	N _H , $_{40}$ (10 ²¹ ат./м ²)	N _H , 200/ N _H , 40	
0,5	0,8	0,6	1,33	
2	1,2	1,0	1,20	
10	1,9	1,7	1,12	
20	2,8	2,0	1,40	
30	3,4	2,9	1,17	

5. Заключение и выводы

1. В работе исследовались особенности развития явления АПП (активированного проникновения изотопов водорода через поверхность при облучении кислородом и атомами/ионами водорода) в различных экспериментальных условиях. В частности, эксперименты проводились с образцами никеля, не имеющего поверхностного оксида, и вольфрама с оксидным поверхностным слоем, исследовался транспорт изотопов водорода через поверхноствалюминиевого покрытия на вольфраме и между вольфрамом и покрытием в процессе его облучения водородной плазмой с примесью кислорода. Определялась зависимость явления АПП от температуры поверхности и концентрации кислорода в рабочем газе.

2. При выполнении экспериментов было обнаружено:

– облучение поверхности никеля при температуре 500 К ионами
 H₂ + 2 % О₂ плазмы с энергией 50 эВ не приводило к заметному изменению количеств предварительно внедренного дейтерия и «технологического» водорода в образце;

– облучение оксидированной поверхности вольфрама в таких же условиях активировало десорбцию около половины предварительно внедренного дейтерия и проникновение в вольфрам водорода остаточного газа;

– облучение оксидированной поверхности алюминиевого покрытия в таких же условиях инициировало проникновение внедренного в вольфрам дейтерия в алюминиевый слой и десорбцию из слоя примерно такого же его количества, как при отсутствии алюминиевого покрытия. В то же время, захвата водорода остаточного газа практически не происходило.

3. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что явление АПП не является специфичным для нержавеющей стали. Оно развивается на окси-

дированных поверхностях вольфрама и алюминия и не проявляется на никеле, не имеющем оксидированной поверхности.

4. Исследована зависимость явления АПП от температуры поверхности и концентрации кислорода в облучающем потоке в экспериментах со стенкой плазменной камеры. Показано, что увеличение температуры стенок с 40 до 200 °С не приводит к существенной активизации десорбции водорода при ее облучении кислородом и атомами дейтерия при различных концентрациях кислорода в рабочем газе. Скорость десорбции водорода из стенок плазменной камеры при 200 °С возрастала с $0,37 \times 10^{18}$ до $1,40 \times 10^{18}$ ат./м²с при ее облучении кислородом и атомами дейтерия, когда концентрация кислорода в рабочем газе увеличилась с 0,5 до 30 %. Причем десорбция водорода превышала захват дейтерия. Их отношение возрастало с 2,8 до 7,0 в этом интервале концентраций кислорода.

5. Сделано заключение о том, что явление активированного проникновения изотопов водорода через поверхность можно использовать для обезгаживания (детритизации) стенок плазменных камер и контактирующих с плазмой элементов современных термоядерных установок и строящегося ИТЭР.

Список литературы

1. Zhang G., Wang X., Xiong Y., etc. Int. J. of Hydr. En. 38 (2013) 1157-1165.

2. Kurokawa H, Oyama Y, Kawamura K, etc. J. of Electrochem. Soc. 151 (8) (2004) 1264–1268.

3. Ishikawa Y., Nemanic V. Vacuum 69 (2003) 501-5123).

4. Verbeke J. M., Leung K. N., Vujic J. Appl. Rad. and Isot. 53 (2000) 801–809.

5. Monnin C., Bach P., Tulle P. A., etc. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res A. 480 (2002) 214–222.

6. McIntyre N. S., Weisener C. G., Davidson R. D. J. of Nucl. Mater. 178 (1991) 80-92.

7. Cox B. J. of Nucl. Mater. 264 (1999) 283-294.

8. Elmoselhi M. B. J. of Alloys and Compounds 231 (1995) 716-721.

9. Mitchell D. J. J. of Vac. Scien. Tech. A 2 (1984) 780-783.

10. Smith T. J. of Nucl. Mater. 18 (1966) 323-336.

11. Dvoichenkova O., Airapetov A. Physics Procedia 71 (2015) 93-98.

12. Begrambekov L. B., Grunin A. V., Kaplevsky A. S., etc. J. of Surf. Inv. X-ray, Synch. and Neut. Tech. 9 (2015) 190–195.

13. Nakamura H., Higashijima S., Isobe K., etc. Fus. Engin. and Design 70 (2004) 163–173.

14. Airapetov A., Begrambekov L., Bremond S., etc. J. of Nucl. Mater. 415 (2011) 1042–1045.

РАСЧЕТНЫЙ КОД «FC-FNS» ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В ТОПЛИВНОМ ЦИКЛЕ ТЕРМОЯДЕРНОГО РЕАКТОРА

С. С. Ананьев, А. В. Спицын

НИЦ «Курчатовский институт», Москва Ananyev_SS@nrcki.ru

Для оценки распределения трития в системах термоядерного реактора и «тритиевого завода» необходимо осуществлять моделирование поведения трития во всех элементах этих систем с учетом режима их работы. Такие расчеты в настоящее время проводятся с использованием кода «FC-FNS», описываемого в данной работе.

Код позволяет осуществлять расчет потоков изотопов водорода в системах токамака и запасы трития в каждой системе. При расчете учитываются потери трития в результате термоядерной реакции в плазме и β -распада трития. Учитывается наработка трития в гибридном бланкете. В статье с использованием кода рассмотрены две альтернативные схемы обеспечения газом инжекторов нейтральных атомов: с использованием смеси дейтерия и трития в равных долях и дейтерия без примеси трития, что подразумевает использования отдельной замкнутой системы обеспечения оборота и очистки газа для инжектора. Приведены расчеты, выполненные для проекта термоядерного источника нейтронов ДЕМО-ТИН с термоядерной мощностью 30–50 МВт.

Введение

В рамках развития концепции отечественной атомной энергетики НИЦ «Курчатовский институт» разработал и предложил программу создания гибридных реакторов, сочетающих ядерные и термоядерные технологии. Основой гибридного реактора является термоядерный источник нейтронов (ТИН) на основе токамака [1]. Основное отличие ТИН от демонстрационного термоядерного реактора ДЕМО заключается в том, что для ТИН нет необходимости достижения условия зажигания термоядерной плазмы, а достаточно получить нейтронный выход, сопоставимый с вкладываемой мощностью дополнительного нагрева. 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 подкритическом бланкете за счет реакций деления, что существенно снижает требования к параметрам плазмы, конструкционным и функциональным материалам токамака. ТИН является ключевой системой гибридного реактора и должен обеспечивать стационарный поток термоядерных нейтронов с мощностью 10–50 МВт. Для оценки распределения трития в системах термоядерного реактора и «тритиевого завода» необходимо осуществлять моделирование поведения трития во всех элементах этих систем с учетом режима их работы. Как уже отмечалось ранее [2], ни смотря на наличие компьютерных кодов для расчетов проектов ИТЭР и ДЕМО, они в своем большинстве рассчитаны на импульсные режимы работы установок, что не позволяет производить с их помощью расчеты стационарных процессов работы ТИН. При этом работа систем топливного цикла (ТЦ) в стационарном режиме требует, зачастую, иного подхода к их проектированию, а моделирование должно отражать как принципы работы систем, так и физические параметры их составных элементов. В связи с этими особенностями, задача расчетов применительно к стационарному режиму работы установки приобретает совсем иную постановку. В настоящее время такие расчеты проводятся нами с использованием разработанного для этой цели кода «FC-FNS» [3].

Описание программы расчета

Расчетный код «TC-FNS» (Tritium Cycle of Fusion Neutron Source) [2-4], учитывающий потоки только одного изотопа – трития, был доработан и получил название «FC-FNS» (Fuel Cycle of Fusion Neutron Source). Код был разработан для оценки распределения трития в системах гибридного реактора и «тритиевого завода» и в текущей версии позволяет осуществлять расчет потоков изотопов водорода в системах токамака и их запасы (что наиболее важно для трития) в каждой системе. Учитываются потери трития в результате термоядерной реакции в плазме и β-распада трития. Учитывается наработка трития в гибридном бланкете. Рассматриваются две альтернативные схемы обеспечения газом инжекторов нейтральных атомов: с использованием смеси дейтерия и трития в равных долях и дейтерия без примеси трития, что подразумевает использования отдельной газовой системы. В связи с тем, что доли трития, дейтерия и протия в топливной смеси находятся в известных пределах, в коде рассчитывается распределение все трех изотопов в каждом элементе ТЦ. На рис. 1 условно показаны блоки программы. На рис. 2 приведена схема рассматриваемых систем ТЦ.

Входными параметрами для кода являются геометрические и физические параметры токамака и подсистем: геометрические размеры вакуумной камеры, время удержания частиц в плазме, плотность плазмы, термоядерная мощность, энергия и мощность пучков нейтральных атомов, количество инжекторов, режимы эксплуатации крионасосов откачки вакуумной камеры и инжекторов, длительность циклов очистки топлива и эффективности ввода топливной смеси в термоядерную плазму. В расчетный код заложены режимы работы систем ТЦ для расчета накопления изотопов водорода в элементах этих систем. В табл. 1 приведены входные параметры, которые используются при вычислении потоков и накопления трития и других изотопов водорода в системах ТЦ, а также их численные значения для установки ДЕМО-ТИН.



Рис. 2. Структурная схема систем, рассматриваемых в коде «FC-FNS», Па·м³/с

Принципиальным требованием для термоядерной системы является ее самообеспечение тритием [5]. Тритий в природе содержится в малых количествах в связи с чем должен искусственно нарабатываться (причем его коммерческая стоимость чрезвычайно высока). Для воспроизводства трития в ДЕМО-ТИН предусмотрен бланкет-наработчик. Часть поглотителя нейтронов в нем заменена соединениями лития, участвующими в реакциях с образованием трития под действием нейтронного облучения. Выведение трития из бланкета осуществляется в помощью газа-носителя (гелия) с последующим выделением трития на мембранном фильтре. Накопление трития во времени в бланкете и других системах ТЦ во времени оценивается при решении системы дифференциальных уравнений [6].

Параметры установки ДЕМО-ТИН - входные параметры «FC-FNS»

Параметр	Значение
Нейтронный поток (мощность), МВт	0,2
Нейтронный поток, 1/с	
Объем вакуумной камеры, м ³	103
Площадь стенок вак. камеры \mathbf{S} , м ²	162
n плотность плазмы, M^{-3}	1.10^{20}
Термоядерная мощность Pf , МВт	30
Время удержания частиц те, мсек	1000
Количество пеллет-инжекторов, шт	4
Частота работы инжектора, Гц	3
Плотность льда DT (при н. у.), г/см ³	0,2
Количество инжекторов нейтральных частиц, шт	6
Мощность NBI Pnbi, МВт	30
Энергия нейтральной инжекции ENBI, кэВ	500
Процент содержания в откачиваемой газовой смеси молекул, содержащих тритий, %	2
Доля протия в плазме (в стационаре), %	<0,5
Длительность работы установки без воспроизводства трития (тритий должен храниться в геттере), дней	20
Эффективность системы нейтральной инжекции k(nbi), %	90
Эффективность системы пеллет-инжекции k(pellet), %	50
Эффективность системы газовых клапанов k(puff), %	5
Длительность цикла разделения изотопов водорода, часов	8
Длительность цикла разложения химических соединений водорода, часов	10
Длительность цикла переработки сверхтяжеловодных отходов, часов	12

Двумя главными задачами, решаемыми с помощью кода, являются расчет потоков и содержания изотопов водорода в каждой конкретной системе топливного цикла. Первая из них решается отдельно для каждого из изотопов. В основе расчетов лежат физические механизмы выгорания, выноса частиц из плазмы и «пополнения» за счет инжекции нейтральных пучков, пеллетинжекции и газонапуска. Учитывается эффективность каждого из способов поддержания баланса, поскольку не все вводимые в камеру ТИН частицы попадают в плазму, и часть вещества откачивается еще до того, как ионизируется. Для всех систем строятся уравнения баланса, учитывающие вход/выход и режим работы системы или ее элементов. Одновременно оцениваются количество частиц, потоки газовой смеси и масса рабочего вещества (из состава топливной смеси). Важно отметить, что в процессе работы токамака количество частиц в вакуумной камере будет значительно меняться при поддержании режимов удержания плазмы путем инжекции дейтерия и трития и рециклинга. В связи с отсутствием на текущий момент четких физических сценариев работы, в программе все расчеты производятся в предположении, что в стационарном состоянии поток топлива через вакуумную камеру будет определен только потребностями плазмы. Тем не менее, во входных параметрах заложена возможность варьировать этот параметр.

Расчеты для дейтерия аналогичны расчетам для трития (так как соотношение содержания в топливной смеси дейтерия и трития равно 1:1, то молярное количество дейтерия не отличается от такового для трития в камере, но отличается в остальных системах) с разницей, связанной с отсутствием у дейтерия радиоактивных свойств.

Исходя из задаваемой в начальных параметрах предельной доли протия в топливной смеси, производятся расчеты для протия. Существенным отличием от расчета для тяжелых изотопов является то, что в процессе циркуляции топливной смеси, она частично проходит депротизацию с целью поддержания доли протия в установленных рамках, поскольку превышение его содержания может привести к снижению нейтронного выхода.

Расчеты количества трития и других изотопов, накапливаемых в процессе работы в системах ТЦ, производятся исходя из вычисленных ранее потоков частиц соответствующих изотопов через различные системы с учетом структуры и циклов работы этих систем. Рассматриваются системы криоконденсационной откачки камеры токамака, криогенной и мембранной очистки отработанного топлива, каталитического разложения и переработки сверхтяжеловодных отходов, депротизации, хранения и обработки изотопов водорода, пеллет-инжекции и инжекции нейтральных пучков, а также содержание топлива в магистралях и ресиверах. Расчеты проводятся исходя из периодичности работы той или иной системы (например, время рабочего режима и регенерации крионасосов) и числа рабочих элементов. Так, системы криогенного и мембранного разделения изотопов будут включать несколько модулей работающих последовательно; загрузка систем каталитического разложения и переработки сверхтяжеловодных отходов будет происходить периодически по мере накопления газовой смеси между загрузками в буферный ресивер; система разделения изотопов/депротизации содержит несколько ректификационных или хроматографических колонн в связи с тем, что смеси на разделение в нее поступают как минимум по двум путям – из системы мембранной очистки и из системы нейтральной инжекции – в случае использования дейтерия в качестве рабочего газа в альтернативном варианте [2, 4]).

Полученные данные сводятся в виде таблиц и графиков, а также выводятся на схеме ТЦ в виде значений потоков газовой смеси через соответствующие подсистемы (рис. 3, 4).



Рис. 3. Потоки трития в единицу времени через различные системы ТЦ для вариантов использования в качестве газовой смеси D:T=1:0 (слева) и D:T=1:1 (справа) в системе нейтральной инжекции



Рис. 4. Распределение накопленного трития между системами ТЦ для вариантов использования в качестве газовой смеси D:T=1:0 (слева) и D:T=1:1 (справа) в системе нейтральной инжекции

Расчеты для термоядерного источника нейтронов ДЕМО-ТИН

Для дополнительного нагрева плазмы в токамаке, а также генерации неиндукционного тока в плазменном шнуре в ТИН предполагается использование 6 инжекторов нейтральных частиц, с энергией 500 кэВ и мощностью каждого инжектора 7,5 МэВ. При вдвое меньшей мощности источника и энергии ионов, такие инжектора имеют ток отрицательных ионов на выходе из ускорителя 40 A и, следовательно, практически полностью идентичны инжекторам для проекта ИТЭР. Стоит отметить, что в проекте ИТЭР предусмотрено 2 нагревных инжектора и инженерные решения к настоящему моменту не проработаны полностью. В связи с этим рассматривается возможность использования инжекторов ИТЭР для применения их в ТИН с соответствующими конструктивными изменениями.

Учитывая, что система нейтральной инжекции является одним из основных потребителей топливной смеси, был рассмотрен вариант создания дополнительной системы обеспечения газом инжекторов нейтральных атомов. В этом случае возможно минимизировать содержание трития в газовой смеси инжекторов нейтральных атомов и снизить нагрузку на некоторые системы топливного цикла так как газ, проходящий через инжектор нейтральных атомов в меньшей степени загрязняется, чем газ, проходящий через вакуумную камеру токамака, и не происходит образования продуктов термоядерных реакций. Отметим, что в случае использования D:T=1:1 топливной смеси, инжекторы обеспечивают не более 5 % потребности плазмы в топливной смеси [4]. Было показано, что предлагаемый вариант несущественно снизит нейтронный выход источника.

Принципиальным отличием этого варианта является то, что газовая смесь, подаваемая в инжекторы и нейтрализаторы, при откачке будет направляться обратно, минуя системы очистки. Тем не менее, поток частиц трития, проникающих из вакуумной камеры токамака по атомопроводам инжекторов со временем приведет к росту доли трития в газовой смеси. С целью поддержания доли трития на приемлемом уровне часть топливной смеси (аналогично основному ТЦ) должна проходить через систему разделения изотопов для детритизации.

Конструкция инжекторов подразумевает дифференциальную откачку объемов источника ионов, нейтрализатора, приемника отвальных ионов (ПОИ), калориметра и атомопроводов путем расположения перегородокмембран. Благодаря этому удается максимально уменьшить поток газа, выходящий из объема нейтрализатора (где потоки газовой смеси максимальны для создания эффективной газовой мишени – для нейтрализации потока атомов) в область ПОИ, калориметра и атомопроводов. В связи с этим, поток частиц трития, поступающий из вакуумной камеры токамака, будет преимущественно откачиваться в объеме калориметра и ПОИ и направляться в основной ТЦ, что существенно снизит требования к производительности системы детритизации для инжекторов нейтральных частиц. Тем не менее, расчеты показывают, что потоки газа в систему детритизации оказываются весьма существенными, что следует учитывать при оценке экономической целесообразности выбора той или иной схемы ТЦ нейтральной инжекции.

В коде «FC-FNS» реализован параллельный расчет для двух вариантов топливного цикла системы нейтральной инжекции. В случае, когда все системы ТЦ используют топливную смесь одинаковой концентрации с равными долями D и T, возможно производить неполное разделение D/T смеси [2].

Расчет потоков и накопления изотопов водорода в системах ТЦ

На рис. 3 приводятся потоки трития в единицу времени через различные системы ТЦ для вариантов D:T=1:1 и D:T=1:0 питания инжекторов частиц. В случае безтритиевых инжекторов, могут увеличиваться потоки через системы ввода топливной смеси, в то время как нагрузка на системы очистки и обработки топливной смеси снижается.

На рис. 4 приведено накопление трития в системах ТЦ при различных вариантах используемой в инжекторах нейтральных частиц газовой смеси и показано распределение трития между системами. Видно, что в случае безтритиевых инжекторов суммарное количество трития в системах топливного цикла меньше в полтора раза. Это уменьшение связано с существенным сокращением газа, подаваемого в источники ионов и нейтрализаторы системы нейтральных пучков, и накапливаемого в системах очистки. Для большинства систем потоки и распределение дейтерия в элементах ТЦ близки к значениям для трития. В случае отсутствия трития в инжекторах нейтральных частиц, значительные потоки дейтерия оказываются сконцентрированы в системе нейтральной инжекции. Для протия все значения имеют величину более чем на два порядка меньше чем для дейтрия и трития. Численные значения в данной работе не приводятся, однако расчет количества протия в вакуумной камере является предметом отдельной ее части.

Выгорание трития в плазме составляет 0,2–0,3 % в то время как для ИТЭР это значение ожидается в пределах 0,3–0,5 % [5] от общего количества в вакуумной камере, при этом произведение коэффициента выгорания трития на коэффициент эффективности ввода топлива составит от 1 до 10 % для различных систем инжекции. Ежегодно за счет β -распада количество трития во всех системах ТИН уменьшается на 13/23 г в зависимости от варианта топливного цикла инжекторов.

Расчет количества протия в вакуумной камере

Как уже упоминалось выше, топливная смесь, удаляемая системой откачки вакуумной камеры, частично направляется в систему разделения изотопов водорода для удаления протия, остальная смесь возвращается в вакуумную камеру с помощью систем ввода топлива. В связи с этим в программе оценивается концентрация протия при заданных его источниках, на основании чего формируется рекомендация по производительности системы разделения изотопов водорода, обеспечивающей требуемый уровень концентрации протия.

Помимо протия, который изначально содержится в дейтерий-тритиевой топливной смеси, он нарабатывается в процессе термоядерных реакций, протекающих в плазме ТИН, и высвобождается из конструкционных материалов в процессе эксплуатации установки. Другими механизмами попадания протия в топливо являются ядерные реакции нейтронов с конструкционными материалами, диффузия через стенки вакуумной камеры и трубопроводы из атмосферы и хладагентов. В связи со сложностью описания процессов выделения изотопов водорода из конструкционных материалов в начальный период эксплуатации физической установки, а также их наработки под воздействием нейтронного потока, эти процессы нами на данном этапе работы не рассматриваются, а в качестве источников протия учитываются:

- термоядерные реакции с образованием протия;

- стационарная десорбция из конструкционных материалов.

Для вычисления процентной доли протия в плазме была рассчитана ее зависимость от доли, возвращаемой обратно в вакуумный объем. Для поддержания доли протия на уровне 0,5 % в дейтерий-тритиевой топливной смеси необходимо обеспечить замкнутость более 99 %. При расчетном потоке дейтерийтритиевой смеси порядка 200 м³·Па/с и степени замкнутости x = 99,924 %, поток через систему депротизации будет составлять 0,02 % от общего или 0,05 м³·Па/с (что составит 1500 м³·Па за цикл разделения, принимаемый нами за 8 часов). Данная цифра представляет собой оценку снизу для производительности системы депротизации и, тем не менее, уже сейчас дает представление о номинальных характеристиках системы, которую предстоит проектировать на этапе разработки ТИН.

В коде реализована процедура выдачи рекомендации требуемой производительности системы депротизации. На ее основании пользователь вводит значение в таблицу параметров установки и программа производит расчет потоков всех изотопов водорода через все системы ТЦ. Таким образом, алгоритм оценки количества протия в системах ТЦ полностью интегрирован в расчетный код и является его неотъемлемой частью.

Расчет количества трития в системе нейтральной инжекции

Расчет содержания протия и трития в системе нейтральной инжекции производится аналогично тому, как рассчитывается доля протия в вакуумной камере. Зависимость доли трития в газовой смеси и его накопления в инжекторах и системе детритизации в зависимости от ее производительности показывает, что для поддержания доли трития в дейтериевых инжекторах на уровне одного процента, система детритизации должна обеспечивать на порядок большую производительность чем система детритизации основного ТЦ. Выбор конкретной схемы питания нейтральных инжекторов является отдельной задачей с оценкой экономической целесообразности, которая на текущий момент еще не решена.

Расчет наработки трития в гибридном бланкете установки

Был рассмотрен модульный бланкет, располагающийся на внешнем обводе вакуумной камеры установки – за первой стенкой вакуумной камеры и содержащий сборки с веществом-размножителем нейтронов (элемент ТВЭЛ представляет стальную трубу, заполненную актинидами в виде окиси), а также объем, заполненный соединением, выделяющим тритий при взаимодействии с нейтронами (в качестве бридерного материала принимается ортосиликат лития (Li4SiO4); литий обогащен до 90 % по изотопу ⁶Li при 10 % – ⁷Li) см. рис. 5. Вне элементов в модуле бланкета содержится теплоноситель (рассматривались варианты использования Na-K эвтектики, гелия, воды нормальной плотности, а также в виде насыщенного пара).



Рис. 5. Конструкция гибридного бланкета для установки ДЕМО-ТИН

Для расчетов в коде «FC-FNS» были использованы усредненные (не рекордные) значения для коэффициента локального воспроизводства трития (TBRL). TBR (коэффициент наработки трития в бланкете) представляет собой количество нарабатываемых в бланкете ядер трития в расчете на 1 DT-нейтрон, рожденный в плазме. Суммарное значение коэффициента наработки должно составлять по условиям проекта составляет не менее 1 для самообеспечения установки тритием. В связи с тем, что на бланкет попадает около половины всех DT-нейтронов источника, для достижения TBR около 1, средние значения TBRL должны быть не менее 2–2,5.

Расчеты были верифицированы путем сравнения с решениями системы дифференциальных уравнений, описывающих процессы накопления водорода в различных системах термоядерного реактора для установок «SABR», «ДЕМО-ТИН» и «ИТЭР». Была использована система уравнений, описанная в работе [6]. В процессе решения уравнений нами были получены зависимости I2 и I3, отличные от решений, описанных в работе (которые впоследствии были приняты авторами работы и признаны верными). На рис. 6 приведены решения для параметров установки ДЕМО-ТИН. Результаты находятся в хорошеем соответствии с нашей моделью, что позволяет в дальнейшем доверять ей при моделировании других установок.



Рис. 6. Сравнение результатов моделирования накопления трития в различных системах термоядерного реактора (для установки ДЕМО-ТИН) при решении уравнений из работы [6] и по нашей модели

При первоначальной загрузке ТЦ весь тритий находится в стартовом накопителе, откуда он распределяется по всем системам ТЦ. Далее, в установке происходит наработка трития со скоростью до $1 \cdot 10^{-4}$ г/с, что приводит к созданию запасов трития с учетом распада и удовлетворения собственных потребностей установки в тритии для термоядерного горения плазмы. Избытки трития направляются в долговременное хранилище. В результатах расчетов, приводимых на диаграммах рис. 4, не учитывается тритий, находящийся в долговременном хранилище. Фактически же, общее количество трития, содержащегося на установке, включает тритий, находящийся в системах ТЦ и тритий, находящийся в накопителях: стартовом (содержащем топливную смесь на время отключения тритийвоспроизводящих систем на срок до 20 дней) и долговременном (откуда тритий должен удаляться, например, для загрузки ТЦ новых термоядерных установок).

Заключение

Компьютерная программа «FC-FNS» позволяет производить расчеты потоков различных изотопов водорода, входящих в состав топливной смеси через системы топливного цикла, а также оценивать накопление изотопов в различных элементах. Расчеты производятся в предположении, что в стационарном режиме работы установки поток топлива через тор будет определяться только потребностями плазмы в термоядерном топливе. Для всех систем ТЦ строятся уравнения баланса, учитывающие вход/выход и режим работы системы или ее элементов. Одновременно оцениваются количество частиц, потоки газовой смеси и масса рабочего вещества (из состава топливной смеси). При расчетах учитываются механизмы потери частиц в связи с термоядерным выгоранием и β-распадом трития во всех системах.

Код описывает системы обеспечения плазмы топливной смесью (пеллет-инжекция, система газовых клапанов и пучков нейтральных атомов), системы откачки, очистки и разделения компонентов газовой смеси, а также системы охлаждения и выделения водорода из хладагента и лития, производства водорода в бланкете, баланса изотопного состава газовой смеси, введена система контроля безопасности выбросов в атмосферу. Код учитывает динамику увеличения количества водорода в системах за счет различных механизмов: высвобождение водорода из конструкционных материалов в процессе эксплуатации установки и его образование в результате термоядерных реакций. Путем моделирования данных процессов, определяется производительность системы разделения изотопов водорода для обеспечения требуемого уровня содержания различных изотопов водорода в газовой смеси. В коде параллельно рассчитываются две альтеративные схемы топливного цикла инжекторов нейтральных пучков. Для этого в коде присутствует модуль для расчета изотопного состава газовой смеси в инжекторах нейтральных пучков. На основании данных расчетов в коде предусмотрена функция выдачи рекомендаций для систем разделения изотопов водорода.

Для верификации расчетов по производству водорода была использована система дифференциальных уравнений, описывающих процессы накопления водорода в различных системах термоядерного реактора. Решения, полученные для параметров установок SABR и ДЕМО-ТИН, дали хорошее соответствие с нашей моделью, что позволяет в дальнейшем доверять ей при моделировании других установок. Также были проведены работы по верификации кода на основании расчетов для международного проекта термоядерного токамака-реактора «ИТЭР», которые находятся в хорошем соответствии с расчетами характеристик топливной инфраструктуры. Для проекта ДЕМО-ТИН были выполнены расчеты газовых потоков и запасов в системах токамака. Были выполнены оценки распределения изотопов водорода в системах стационарного токамака с учетом механизмов потери изотопов водорода в связи с термоядерным выгоранием, бета-распадом во всех системах, а также диффузией через конструкционные материалы. Был оценен расход изотопов водорода для осуществления стационарного режима работы, а также количество изотопов водорода в элементах инфраструктуры (что имеет ключевое значение с точки зрения безопасности эксплуатации установки).

Список литературы

1. Kuteev B. V. at al. // Published 26 June 2015 IAEA, Vienna Nuclear Fusion. Vol. 55, N 7.

2. Ananyev S. S. et al. Fuel cycle for a fusion neutron source // Physics of Atomic Nuclei, 78(10), 1138–1147, 2015.

3. Anan'ev S. S. et al. Concept of DT fuel cycle for a fusion neutron source // Fusion science and technology. Vol. 67. Mar. 2015.

4. Ananyev S. S. et al. Concept of DT fuel cycle for a fusion neutron source DEMO-FNS, Fusion Eng. Des. Vol. 109–111. Part A, 1 November 2016, P. 57–60.

5. Abdou M. et al. Blanket/first wall challenges and required R&D on the pathway to DEMO // Fusion Engineering and Design 100 (2015) 2–43.

6. Stacey W. M. et al. Resolution of fission and fusion technology integration issues // Nuclear technology. Vol. 187. July 2014.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ВОДОРОДА В ТИТАНЕ

В. И. Спицын, Е. А. Денисов

Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета v.i.spitsyn@ya.ru

Введение

Решение проблемы прогнозирования поведения конструкционных материалов в водородосодержащих средах невозможно без детального понимания механизма накопления и переноса водорода в этих материалах. Особенно остро эта проблема стоит для гидридообразующих материалов, к которым относятся широко применяемые в технике титановые и циркониевые сплавы. Титановые сплавы используются в военной промышленности, медицине, химических реакторах, трубопроводах и высоковакуумных насосах. Кроме того, сплавы титана являются важнейшим конструкционным материалом в авиа- и ракетостроении. В свою очередь, циркониевые сплавы используются в активной зоне ядерных реакторов, в частности, в качестве материала оболочек топливных элементов.

При взаимодействии с водородом титан, как и цирконий, склонен к накоплению водорода и образованию гидридов, что приводит к водородной хрупкости и уменьшению механической прочности, а также может привести к разрушению изделий по причине возникновения дефектов в результате замедленного гидридного растрескивания под действием различных напряжений и поглощенного водорода. Механизм охрупчивания заключается в том, что при достижении концентрации водорода в растворе определенной величины, начинается образование хрупкой гидридной фазы, которая облегчает зарождение и развитие трещин под действием механических напряжений. Часто это происходит при термоциклировании изделий.

На настоящий момент механизмы фазовых превращений и транспорта водорода при гидридообразовании остаются до конца не изученными.

Для прогнозирования поведения циркониевых и титановых сплавов при контакте с водородом и образовании гидридов необходимо определение температурных зависимостей величины предельной растворимости в сплаве. Под предельной растворимостью понимают максимальную концентрацию растворенного водорода при равновесии раствора с гидридной фазой.

В настоящее время для определения предельной растворимости применяются следующие методы: рентгеновская и нейтронная дифракция, дилатометрия, механические испытания наводороженных образцов металлов и др. Но все эти методы, как правило, проводятся в условиях изменяющейся температуры образца, в то время, как в условиях эксплуатации конструкционные сплавы часто используются при постоянной температуре. Также данные методы являются достаточно дорогостоящими и трудоемкими.

В работе использовался метод водородопроницаемости, который позволяет получить наиболее полную информацию о кинетике, диффузии и адсорбции водорода. Данный метод ранее был применен к сплаву циркония. Полученные значения предельной растворимости хорошо совпадают с результатами исследований, проведенных традиционными методами [1].

Методика и образцы

Метод водородопроницаемости отличается большим разнообразием способов проведения экспериментов. Динамический вариант, режим прорыва, используемый в данной работе, заключается в том, что специально подготовленная мембрана из исследуемого материала помещается в вакуумную систему таким образом, что делит объём экспериментальной ячейки на две части. На входную сторону мембраны подается определенное давление водорода, а на выходной стороне регистрируется временная развертка проникающего через мембрану потока водорода. При этом ведется постоянная откачка с выходной стороны образца [2].

Исследуемые мембраны имели наружный диаметр 15 мм (рабочая площадь поверхности ~1 см²). Титановая мембрана (сплав ВТ1-0) имела толщину 0,1 мм. Циркониевая мембрана из сплава Э-110 (Zr-1%Nb) – толщину 0,3 мм. Циркониевая мембрана была покрыта слоем Ni толщиной около 9,5 мкм. Покрытие наносили с целью повышения скорости адсорбции-десорбции, и для предотвращения окисления сплава циркония.

Результаты и обсуждение

В ходе экспериментов с циркониевыми мембранами были получены зависимости десорбционного потока от времени на выходной стороне мембран при различных температурах. На рис. 1 представлены начальные участки кривых прорыва при температурах 400 и 500 °C.

В данных опытах был осуществлен напуск водорода на входную сторону образца, а на выходной стороне образца наблюдался растущий десорбционный поток (рис. 1). При данных температурах коэффициент диффузии водорода в объеме Zr имеет величину порядка 10^{-5} см²/с, вследствие чего за счет быстрой диффузии и низкой скорости десорбции на выходной стороне градиент концентрации водорода вдоль толщины образца мал, и можно считать концентрацию подвижного водорода одинаковой по всему рабочему объему мембраны. Со временем концентрация растворенного водорода в образце растет и достигает величины, при которой начинается образование включений гидрида циркония.



Рис. 1. Проникающий поток водорода через мембрану из сплава Э-110 с Ni – покрытием при 400 °C (а) и 500 °C (б). Входное давление ~8,5 Торр

Экспериментальные зависимости были перестроены в зависимости потока от концентрации (рис. 2). Начальные участки полученного потока хорошо описываются квадратичной зависимостью, из чего можно сделать вывод о поверхностном лимитировании транспорта водорода на данном этапе. В поверхностно-лимитированного случае транспорта за счет быстрых диффузионных процессов концентрация подвижного водорода примерно одинакова по всему рабочему объему образца. В связи с этим, концентрацию водорода вблизи выходной стороны можно считать приблизительно равной концентрации средней всему объему образца рассматривать по И десорбционый поток как

$$J = bC_{\rm BMX}^2 \approx bC_{\rm cp}^2 \,,$$

где J – десорбционный поток, b – константа скорости десорбции, $C_{\text{вых}}$ – концентрация водорода на выходной стороне образца, $C_{\text{ср}}$ – средняя концентрация растворенного водорода в образце.



Рис. 2. Зависимость проникающего потока от концентрации водорода в циркониевой мембране при 400 °C (а) и 500 °C (б) и их аппроксимация квадратичной зависимостью

Квазистационарный участок обусловлен началом образования δ -фазы гидрида циркония. Когда концентрация водорода в растворе достигает уровня предельной растворимости – C_{tss} , начинается образование зародышей гидридной фазы в объеме мембраны. При этом рост концентрации в растворе прекращается и наблюдается прекращение роста потока водорода на выходной стороне мембраны. В первую очередь образование гидридов можно ожидать в областях, прилежащих к входной стороне мембраны, а также в дефектных и механически напряженных областях. При этом происходит переход всего поступающего в образец водорода в гидридную фазу.

Метод водородопроницаемости был применен нами также для определения величины предельной растворимости водорода в титане.

Система Ті-Н характеризуется наличием трех фаз: α , β и γ . Согласно фазовой диаграмме (рис. 3) при температуре больше 300 °C при низких концентрациях водорода в системе Ті-Н водород присутствует в виде твердого раствора на основе аллотропного α -титана. При увеличении концентрации водорода вместе с ним появляется твердый раствор водорода в β -титане, затем чистая β -фаза, двухфазная β + γ -область и область γ -фазы, которая представляет собой кубический гранецентрированный гидрид титана. Эксперимент был проведен при температуре 295 °C, так как при заданных параметрах, согласно фазовой диаграмме, отсутствует β -фаза титана и можно наблюдать образование и развитие γ -фазы гидрида титана.



Рис. 3. Фазовая диаграмма Ті-Н [3]

На рис. 4, а представлена кинетическая кривая прорыва через титановую мембрану в процессе образования гидридной фазы, полученная в ходе экспе-

риментов при температуре 295 °C. Данная экспериментальная зависимость также была перестроена в зависимость потока от концентрации водорода в мембране и была произведена аппроксимация начального участка квадратичной зависимостью (рис. 4, δ).



Рис. 4. Зависимость проникающего потока через титановую мембрану от времени при 295 °C (а) и от концентрации водорода в мембране и его аппроксимация квадратичной зависимостью (б)

Переход к гидриду происходит не одномоментно. При достижении определенной концентрации водорода ($C_{tss0} \sim 2,5$ ат. %) начинается отклонение проникающего потока от квадратичной зависимости, которая соответствует накоплению водорода в образце исключительно в α -фазе раствора. Именно из фазы раствора водород выходит на поверхность, с которой впоследствии десорбируется, обеспечивая проникающий поток:

$$J_{\text{dec}} = b * C^2,$$

где b – константа скорости десорбции, C – концентрация водорода в фазе раствора. Предполагается, что отклонение проникающего потока от квадратичной зависимости на данном этапе связано с началом образования «зародышей» (включений гидрида титана), которые также захватывают водород. В связи с тем, что проникающий поток через мембрану продолжает расти, наряду с образованием зародышей, продолжается рост концентрации растворенного водорода. Эта концентрация (C_{tss0}) ниже той, при которой идет активное образование гидридов в объеме образца, и которую можно наблюдать другими методами. Формирование гидрида при данной концентрации начинается в дефектных или деформированных областях. Концентрация мобильного водорода продолжает расти. В то же время продолжается захват водорода зародышами гидрида. При достижении максимальной концентрации мобильного водорода в мембране ($C_{tss} \sim 6,5$ ат. %), весь поглощенный водород расходуется на образование гидридов. Это соответствует началу стационарного потока.

Выводы

Изучение взаимодействия водорода с титаном методом водородопроницаемости позволяет определить две характерные концентрации при температуре 295 °C: первая соответствует началу захвата водорода (~2,5 ат. %) в дефектных и/или деформированных областях, а вторая является максимально возможной концентрацией подвижного водорода в альфа-фазе титана (~6,5 ат. %). Полученное значение предельной растворимости водорода в титане хорошо соответствует величине, которую можно получить из фазовой диаграммы Ti-H.

Полученные результаты демонстрируют возможность применения метода водородопроницаемости для определения концентрации как мобильного, так и связанного водорода в титане и сплавах циркония.

Список литературы

1. Сборник докладов Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM'14», Саров, 2015, Статья «Метод проницаемости в исследовании транспорта водорода и гидридообразования в циркониевом сплаве Э-110», 284–295 с.

2. 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.

3. Г. Д. Глебов, Поглощение газов активными металлами, М.-Л.: Гос-энергоиздат, 1961. 184 с.

ТРАНСПОРТ ВОДОРОДА СКВОЗЬ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ V-Pd: ПОГРАНИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ДИФФУЗИЯ, ПРОНИЦАЕМОСТЬ

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*

Экспериментально исследована зависимость плотности потока, *j*, проникающего через композитные мембраны Pd-(V-*x*Pd)-Pd, от температуры (в диапазоне 300–500 °C) при x = 0; 9,7 и 14,8 ат. %. Исследована наблюдаемая зависимость *j* от *T* для всех перечисленных сплавов. Найдена вероятность диссоциативного прилипания молекул H₂ к поверхности палладиевого покрытия в зависимости от температуры, для условий данного эксперимента. Найдены коэффициенты диффузии водорода в сплавах V-*x*Pd при x = 9,7 и 14,8 ат. % в диапазоне температур 300–500 °C. Даны примеры расчета композитных мембран Pd-(V-Pd)-Pd. Продемонстрирована существенная специфика, обусловленная быстрым транскристаллическим переносом водорода в разупорядоченных сплавах замещения V-Pd и существенной ролью диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхностях мембран.

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%-ой селективности [1–4]. Столь высокая скорость транспорта водорода обусловлена тем, что в ОЦК решетках металлов 5 группы, атомы Н обладают значительно более высокой подвижностью, чем в ГЦК решетке 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 растворенного 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).

Для снижения растворимости водорода в ванадии, были разработаны его сплавы замещения с палладием. Растворимость получившихся сплавов была изучена ранее и найдено влияния концентрации легирующего металла Pd на константу растворимости [5, 6, 20, 21]. В данной работе исследуется перенос водорода через композитные мембраны из указанных сплавов Pd-(V-Pd)-Pd.

1. Образцы

Образцы мембраны (рис. 1) из чистого V, а также из сплавов V-9,5Pd, V-14,8Pd, были изготовлены на основе бесшовных трубок длиной от 10 см, диаметром 0,6 см при толщине стенки от 190 до 250 мкм. Трубки из сплавов V-Pd с варьируемым содержанием палладия были покрыты двух-микронным слоем палладия с внешней и внутренней сторон [6]. При помощи аргоннодуговой сварки оба конца такой трубки были соединены с трубками из нержавеющей стали (рис. 1). Один из концов этой конструкции был глухим и оставался свободным, а другой использовался для присоединения (сварного) образованной таким образом мембраны к установке. Такие мембранные образцы (рис. 1) поставлялись ООО «МЕВОДЭНА».

Мембрана вваривалась аргонно-дуговой сваркой в камеру, которая в свою очередь помещалась в термостат с автоматически регулируемой температурой и далее монтировалась на испытательном стенде. Газ подавался на внутреннюю сторону трубчатых мембран с помощью тонкой впускной трубки проходящей внутри трубчатой мембраны вплоть до ее глухого конца.



Рис. 1. Образец трубчатой мембраны из сплава V-Pd с палладиевым покрытием внешней и внутренней сторон

2. Особенности экспериментальной процедуры

В эксперименте для каждого мембранного образца наблюдались

(1) зависимость проникающего потока от входного давления водорода при температуре 400 °C (из этих изотерм, в частности, определялся коэффициент прилипания α при 400 °C).

(2) зависимость проникающего потока от температуры при постоянном давлении.



Рис. 2. Типичная наблюдаемая картина изменения проникающего потока с изменением температуры на примере образца из сплава V-14,8Pd

Таблица 1

Образцы и условия эксперимента

Образец	P _{in} , МПа	Pout, MПа
V	0,05	0,0003-0,0009
V-9,5Pd	0,102	0,00145
V-14,8Pd	0,58	0,1

Зависимость проникающего потока от температуры (п.2) определялась следующим образом (рис. 2). При изменении температуры давления на входной (P_{in}) и выходной (P_{out}) сторонах мембраны поддерживались постоянными. Их конкретные значения даны в табл. 1. Для каждого сплава входное давление, при котором снималась температурная зависимость, выбиралось из соображений максимальной точности и удобства измерений. Для чистого ванадия парциальное входное давление H₂ было ниже атмосферного (на входной стороне была смесь N₂ и H₂ при полном давлении 0,1 МПа). Для образцов из сплавов входное давление H₂ было равно или выше 0,1 МПа и при этом на входной стороне мембраны был чистый водород.

Температура изменялась с шагом 50 °С (рис. 2). Время выдержки после каждого изменения температуры было достаточным как для установления собственно температуры, так и проникающего потока. По прохождении всего цикла, устанавливалась исходная температура мембраны 400 °С и повторно снималась стандартная зависимость плотности проникающего потока водорода от давления, для того чтобы удостовериться в отсутствии изменений в проницаемости мембраны. Диапазон температур для исследуемых мембран на основе ванадия и сплава с содержанием палладия 14,8 ат. % составлял 300–500 °С, для сплава с содержанием палладия 9,8 ат. % – 350–550 °С.

3. Результаты экспериментов с мембраной Pd-V-Pd и их обсуждение

Прежде всего, **определим цель** экспериментов с чистым ванадием. Разумеется, в серии экспериментальных данных со сплавами, в которых варьируется содержание легирующего элемента, естественно представить и данные для чистого металла в качестве реперного образца. Однако в данном случае стояла и более конкретная задача.

Как будет показано ниже, в случае мембран из ванадия и его сплавов специфически велика роль кинетики диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности и это даже несмотря на то, что поверхность покрыта палладием. Соответственно, для адекватного анализа данных мембранных экспериментов необходимо знание кинетических коэффициентов, определяющих скорость процессов на поверхности, например, в нашем описании это вероятность диссоциативного прилипания молекул H₂ к палладиевому покрытию α , которая должна быть определена при разных *T* в конкретных условиях мембранного эксперимента. В частности, это необходимо для того, чтобы из наших мембранных экспериментов найти коэффициент диффузии D(T) для сплавов ванадия.

Определение $\alpha(T)$ именно в экспериментах с чистым ванадием возможно потому, что для V во всем интересующем нас диапазоне температур известна не только растворимость водорода (она найдена нами и для сплавов V-Pd [5, 6]), но и коэффициент диффузии D(T) (по крайней мере для разбавленного раствора H в V). Соответственно, известна температурная зависимость скорости транскристаллического переноса водорода в ванадии, а, следовательно, можно разделить вклады в величину установившегося проникающего потока процессов на поверхности и транскристаллического переноса и в результате найти $\alpha(T)$.

3.1. Температурная зависимость проникающего потока

На рис. З представлена экспериментальная зависимость плотности проникающего водорода, j, от температуры при $P_{in} = 0,05$ МПа и $P_{out} = 0,00013$ МПа. Для сравнения представлена (—) плотность потока j(T), проникающего через ту же мембрану при тех же условиях, рассчитанная так, как это обычно делается для типичного мембранного эксперимента;

$$j = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}}{L_{\rm V}} S_{\rm V} D_{\rm V} \tag{1}$$

т. е. в предположении, что (А) транспорт водорода через композитную мембрану Pd-V-Pd полностью определяется транскристаллическим переносом через основной материал мембраны ванадий (т. е. что вклады палладиевого покрытия и диссоциативно-ассоциативных процессов на границе палладиевого покрытия с газом – пренебрежимы) и (Б) выполняется закон Сивертса. Для расчета было принято $Dv = 3,5 \cdot 10^{-4} \exp(-4807(\mbox{Дж/моль})/RT)$ см²/с, $Sv = 1,47 \cdot 10^{17} \exp(32646(\mbox{Дж/моль})/RT)$ атомН/(см³Па^{0,5} [7], $P_{in} = 0,05$ МПа, $P_{out} = 0,00013$ МПа и Lv = 189 мкм.


Рис. 3. Температурная зависимость плотности потока, проникающего сквозь композитную мембрану Pd-V-Pd при постоянных входном и выходном давлениях (*P_{in}* = 0,05 МПа, *P_{out}* = 0,00013 МПа). ● – экспериментальные данные, — – расчет для ванадиевой (без покрытия) мембраны толщиной 189 мкм при пренебрежимом вкладе диссоциативно-ассоциативных процессов на границе

Как можно видеть (рис. 3), предположение о том, что транскристаллическая диффузия через основной материал мембраны (ванадий) является лимитирующей стадией, находится в очевидном несоответствии с экспериментальными данными. Указанное несоответствие означает, что, в отличие от типичных мембранных экспериментов, в данном случае существенную роль играет не только транскристаллическая диффузия через основной материал, но и другие процессы, участвующие в переносе водорода через мембрану Pd-V-Pd.

Поток водорода сквозь композитную мембрану Pd-V-Pd с учетом *диссоциативно-ассоциативных процессов* на входной и выходной поверхностях мембраны описывается уравнением [8, 9]:

$$P_{in} = \frac{j}{Z_{H2}} \left[\frac{1}{\alpha_{in}} + \left(\sqrt{\frac{1}{\alpha_{out}} + \frac{Z_{H2}}{j}} P_{out} + \sqrt{4Z_{H2}j} \left(\frac{2L_{Pd}}{S_{Pd}D_{Pd}} + \frac{L_{V}}{S_{V}D_{V}} \right) \right)^2 \right]$$
(2)

где P_{in} , P_{out} – давления на входной и выходной поверхностях мембраны, α_{in} , α_{out} – вероятности диссоциативного прилипания молекул H₂ к палладиевому покрытию на входной и выходной поверхностях мембраны, Z_{H2} – газокинетический коэффициент, j – поток водорода, S_V , D_V – константа растворимости и коэффицент диффузии водорода в ванадии, S_{Pd} , D_{Pd} – то же для палладия, L_V , L_{Pd} – толщины слоев V и Pd (последних два).



Рис. 4. Семейство *РСТ*-зависимостей для растворимости водорода в чистом ванадии при 300, 350, 400, 450 и 500 °C [7]

Ур-ие (2) справедливо для разбавленных растворов [8, 9], когда выполняется закон Сивертса и коэффициент диффузии H не зависит от концентрации. Применение ур-я (2) к нашему эксперименту с ванадиевой мембраной тем не менее представляется допустимым, поскольку в исследуемом диапазоне T ($T \ge 300$ °C) и P ($P_{in} = 0.05$ МПа) отступления от закона Сивертса невелики (рис. 4) и вплоть до H/M ≈ 0.5 не наблюдается существенной зависимости D_V от C [10] (дополнительные аргументы в пользу последнего приведены ниже).

Из уравнения (2) следует, что на плотность проникающего потока могут влиять три фактора:

а) вероятности диссоциативного прилипания α_{in} и α_{out} к входной и выходной поверхностям,

b) транскриталлическая диффузия через палладиевое покрытие входной и выходной поверхностей,

с) транскристаллическая диффузия через основной материал мембраны (ванадий).

Рассмотрим влияние каждого из этих факторов в отдельности и сравним с полученными экспериментальными данными (они еще раз представлены на рис. 5). Все расчеты будем приводить при тех же значениях входного и выходного давлений, что и в эксперименте.



Рис. 5. Температурная зависимость плотности проникающего потока H_2 при $P_{in} = 0,05$ МПа и $P_{out} = 0,00013$ МПа: • – экспериментальные значения для композитной мембраны Pd-V-Pd ($L_V = 189$ мкм, $L_{Pd} = 189$ мкм); расчет для ванадиевой мембраны толщиной 189 мкм без покрытия при пренебрежимом вкладе диссоциативноассоциативных процессов: — – в предположении о растворимости по закону Сивертса, \star – с учетом *PCT*-данных для системы H_2 -V; — – расчет для палладиевой мембраны толщиной 4 мкм (2×2 мкм) при пренебрежимом вкладе диссоциативноассоциативных процессов; — – расчет для композитной мембраны Pd-V-Pd ($L_V = 189$ мкм, $L_{Pd} = 2$ мкм) при пренебрежимом вкладе диссоциативных процессов

Прежде всего, на рис. 5 красной линией (см. рис. 3, красная линия) представлены результаты расчетов, соответствующих случаю, когда лимитирующим процессом является транскристаллическая диффузия через основной материал мембраны (ванадий). Но здесь представлены также и более точные значения (черные звездочки), которые получаются, если эти расчеты делаются *не на основании закона Сивертса* (т. е. по формуле (1)), а *на основании реальных РСТ-зависимостей* для растворимости водорода, которые все-таки отклоняются от закона Сивертса при $P_{in} = 0,05$ МПа и тем сильнее, чем ниже T (рис. 4). Соответственно, в этом случае j(T) находится непосредственно из закона Фика:

$$j = \frac{1}{2} \frac{C_{e in} - C_{e out}}{L_{V}} D_{V}$$
(3)

где $C_{e\,in}$ и $C_{e\,out}$ равновесные концентрации H на входной и выходной сторонах, которые находятся непосредственно из *PCT*-данных (рис. 4). Разность концентраций $C_{e\,in} - C_{e\,out}$ в единицах H/M дана на рис. 5 цифрами. В этих расчетах, как и прежде, мы, в соответствии с работами [10–12], полагали, что коэффициент диффузии водорода в ванадии D_V не изменяется заметно при повышении концентрации растворенного водорода (вплоть до значений H/M \approx 0,5) по сравнению с D_V для разбавленного раствора.

Если предположить, как мы это до сих пор делали, что вклад пограничных диссоциативно-ассоциативных процессов (п. А) в транспорт водорода через композитную мембрану пренебрежимо мал (т. е. если достаточно велики α_{in} и α_{out}), уравнение (2) можно упростить, и проникающий поток в этом случае может быть выражен в явном виде:

$$j_{V+Pd} = 0.5 \frac{\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}}{\frac{L_V}{S_V D_V} + 2\frac{L_{Pd}}{S_{Pd} D_{Pd}}} \approx \min \left\{ \begin{array}{l} j_V = \left(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}\right) \frac{S_V D_V}{L_V} \\ j_{Pd} = \left(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}\right) \frac{S_{Pd} D_{Pd}}{2L_{Pd}} \end{array} \right.$$
(4)

Если уравнение (4) справедливо, из того факта, что экспериментальная температурная зависимость j(T) столь сильно отличается от расчетной для ванадия (рис. 3, 5, красные линии), следует, что лимитирующей стадией процесса проникновения водорода через композитную мембрану является транскристаллическая диффузия через палладиевое покрытие. В таком случае, согласно соотношению (4), наблюдаемый проникающий поток должен быть близок к потоку через палладиевую мембрану, толщина которой равна $2L_{Pd}$ (нижняя строчка приближенного равенства в соотношении (4)):

$$j_{\rm Pd} \approx \left(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}\right) \frac{S_{\rm Pd} D_{\rm Pd}}{2L_{\rm Pd}}$$
(5)

Проверим, так ли это. Температурная зависимость плотности потока через палладиевую мембрану построена для $2L_{Pd} = 4$ мкм на (рис. 5) при $S_{Pd}D_{Pd} = 2,7 \cdot 10^{16} \cdot \exp\left(-\frac{14000}{RT}\right) \left[\frac{Д \pi}{\text{грамм-атом} \cdot RT}\right]$ [7]. Можно видеть, что плотность потока j_{Pd} через палладиевую мембрану (синяя линия), толщина которой равна толщине покрытия ($2L_{Pd} = 4$ мкм):

(A) существенно (при более низких *T* на порядок и более) превосходит экспериментальную величину для композитной мембраны Pd-V-Pd,

(Б) сравнима с плотностью потока через ванадиевую мембрану, толщина которой равна толщине слоя V (Lv = 189 мкм) в мембране Pd-V-Pd при пренебрежимом вкладе диссоциативно-ассоциативных процессов (красная линия).

На основании п. А мы должны заключить, что предположение о том, что лимитирующей стадией процесса проникновения водорода через композитную мембрану является транскристаллическая диффузия через палладиевое покрытие – не соответствует реальности. Однако из п. Б следует, что вкладом палладиевого покрытия отнюдь нельзя пренебрегать. Соответственно, на рис. 5 представлен поток j(T) через композитную мембрану Pd-V-Pd, рассчитанный по формуле (4), т. е. с учетом как транскристаллической диффузии через палладиевое покрытие, так и через основной материал (V), но попрежнему в предположении о пренебрежимой роли диссоциативно-ассоциативных процессов (пунктирная линия). Как и следовало ожидать, этот расчетный поток все-таки существенно превосходит экспериментально наблюдаемый поток и его температурная зависимость существенно иная. Из этого вы-

текает, что диссоциативно ассоциативными процессами на поверхности отнюдь нельзя пренебрегать в рамках данной задачи и это особенно касается зависимости проницаемости от *T*.

С другой стороны, тот факт, что диссоциативно-ассоциативные процессы на поверхности дают существенный вклад, означает, что кинетика этих процессов может быть исследована в рамках нашего мембранного эксперимента с достаточной точностью. Конкретно, из экспериментальных данных для потока, проникающего через композитную мембрану Pd-V-Pd с помощью ур-я (2), могут быть найдены температурные зависимости для коэффициентов прилипания α_{in} и α_{out} , что и является основной целью экспериментов с мембраной на основе чистого ванадия.

3.2. Зависимость проникающего потока от давления при 400 °С

Изотерма $j_{400 \ ^{0}\text{C}}$ наблюдалась в двух диапазонах входного давления H2:

0,001 МПа > $P_{in} < 0,1$ МПа и 0,1 МПа > $P_{in} < 1,15$ МПа. В первом случае выходное давление было $P_{out} = 0,001$ МПа, а на вход при давлении 0,1 МПа подавалась смесь N₂ + H₂, в которой доля H₂ регулировалась от 0 до 100 %. Во втором случае на вход подавался чистый водород, а выходное давление было $P_{out} \approx 0,1$ МПа. Результаты этого эксперимента представлены на рис. 6 в координатах $j_{400 \ ^{\circ}C} vs (\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}})$, спрямляющих изотерму проникающего потока

в том случае, когда несущественна роль процессов на поверхности (ур-ие (4)).

Экспериментальная изотерма дает еще одно наглядное свидетельство существенной роли диссоциативно-ассоциативных процессов в переносе водорода через мембрану Pd-V-Pd. Действительно, во-первых изотерма отнюдь не спрямляется в координатах $j_{400\ ^{\circ}C}vs(\sqrt{P_{in}}-\sqrt{P_{out}})$, по крайней мере, в области низких давлений (звездочки). Во-вторых, значения $j_{400\ ^{\circ}C}$ для одних и тех же значений разности $\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}$, полученные в разных диапазонах P_{in} , образуют две ветви, тогда как, если процессы на поверхности несущественны (ур-е (4)), эти значения должны совпадать. Такое поведение согласуется с теоретическими представлениями [7, 11]: при одном и том же значении разности $\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}$ диссоциативно-ассоциативные процессы на поверхности влияют на проникающий поток тем сильнее, чем ниже давление, что и приводит к разделению экспериментальной изотермы на две ветви.

Заметим также, что в области высоких давлений (верхняя ветвь на рис. 6) концентрация Н в V становится очень высокой: она ненамного ниже равновесной концентрации, которая при $P_{in} = 1,15$ МПа достигает H/M = 0,52 (рис. 4, 6). При этом достигаются весьма высокие плотности проникающего потока, которые не могли бы быть получены, если бы коэффициент диффузии Н в V существенно падал с ростом концентрации Н (как, например, в работе Юкавы и др [13, 19], где утверждается, что подвижность водорода с ростом его концентрации в Nb падает более, чем в 3 раза). Ниже мы еще вернемся к этому вопросу.



Рис. 6. Изотерма $j_{400 \ ^{\circ}C} \left(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}} \right)$. \star – 0,001 МПа > $P_{in} < 0,1$ МПа и $P_{out} \approx 0,1$ МПа, • – 0,1 МПа > $P_{in} < 1,15$ МПа, $P_{out} \approx 0,1$ МПа, — – аппроксимация ур-ем (6) при $\alpha 400 \ ^{\circ}C = 7 \cdot 10^{-5}$. — – – аппроксимация ур-ем (6) при значении $\alpha 400 \ ^{\circ}C = 1$. — – аппроксимация ур-ем (6) при значении $\alpha 400 \ ^{\circ}C = 1 \cdot 10^{-6}$. Указаны некоторые значения равновесных концентраций растворенного водорода в V, соответствующие входному ($C_{e \ in}$) и выходному ($C_{e \ out}$) давлениям H₂

3.3. Определение вероятности диссоциативного прилипания молекул H₂ к поверхности палладиевого покрытия в зависимости от T и P

Поскольку в нашем эксперименте обе поверхности мембраны контактируют с чистым водородом, естественно полагать, что вероятности прилипания молекул H₂ к входной и выходной поверхностям – одинаковые: $\alpha_{in} = \alpha_{out} = \alpha$. При этом ур-е (2) переходит в

$$P_{in} = \frac{j}{Z_{H2}} \left[\frac{1}{\alpha} + \left(\sqrt{\frac{1}{\alpha} + \frac{Z_{H2}}{j}} P_{out} + \sqrt{4Z_{H2}j} \left(\frac{2L_{Pd}}{S_{Pd}D_{Pd}} + \frac{L_{V}}{S_{V}D_{V}} \right) \right)^{2} \right]$$
(6)

Вероятность диссоциативного прилипания молекул H₂ к палладиевому покрытию α найдем следующим образом.

(A) Значения α *для каждой* температуры получим из экспериментального значения проникающего потока (рис. 5) с помощью уравнения (6). Найденные таким образом значения α даны в табл. 2 и представлены на рис. 7. В ур-ии (6) было принято $S_V = 1,47 \cdot 10^{17} \exp(32646(\mbox{Дж/моль})/RT)$ атомН/(см³Па^{0,5}) [7], $D_V = 3,5 \cdot 10^{-4} \exp(-20100(\mbox{Дж/моль})/RT)$ см²/с [7], $S_{Pd} = 4,45 \cdot 10^{17} \exp(10157(\mbox{Дж/моль})/RT)$ атомН/(см³Па^{0,5}) [3], $D_{Pd} = 5,25 \cdot 10^{-3} \exp(-24077(\mbox{Дж/моль})/RT)$ см²/с [7], $L_V = 189$ мкм, $L_{Pd} = 2$ мкм.



Рис. 7. Вероятность диссоциативного прилипания молекул H₂ к палладиевому покрытию в условиях эксперимента. Данные получены с помощью соотношения (6): \circ – из температурной зависимости проникающего потока j(T) (рис. 5); Δ – из изотермы проникающего потока $j_{400} \circ_{\rm C} \left(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}} \right)$ (рис. 6)

Таблица 2

<i>T</i> , ℃	<i>S</i> _V Н/см ³ /√Па	<i>D</i> _V см ² /сек	<i>S</i> _{Pd} Н/см ³ /√Па	<i>D</i> _{Pd} см ² /сек	α	C _{e in} H/M	C _{e out} H/M
500	$2,8 \cdot 10^{19}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{18}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,096	0,012
450	$3,97 \cdot 10^{19}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{18}$	9,4·10 ⁻⁵	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,12	0,014
400	5,97·10 ¹⁹	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{18}$	6,96·10 ⁻⁵	$\frac{7,4\cdot10^{-5}}{7\cdot10^{-5}*}$	0,21	0,022
350	9,6·10 ¹⁹	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{18}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	0,36	0,033
300	1,66·10 ¹⁹	$1,3.10^{-4}$	$4, 4.10^{18}$	$3,3.10^{-5}$	$1,5.10^{-5}$	0,49	0,066

Данные для композитной мембраны Pd-V-Pd. Второе значение для α при 400 °C (помечено звездочкой) получено из изотермы, представленной на рис. 6

(Б) Значение α при 400 °C найдем также из условия, что с этим значением уравнение (6) дает наилучшую аппроксимацию ветви экспериментальной изотермы (рис. 6), соответствующей низкому входному давлению (звездочки), где, как было сказано, диссоциативно-ассоциативные процессы на поверхности влияют наиболее сильно. Наилучшее приближение (сплошная линия, рис. 6) получается при значении α_{400} °C = $7 \cdot 10^{-5}$. На рис. 6 также дано приближение с α_{400} °C = 1 и α_{400} °C = $1 \cdot 10^{-6}$. Найденное значение α_{400} °C практически совпадает с полученным из температурной зависимости (табл. 2, рис. 7).

Заметим, что приближение ур-ем (6) с найденным значением α400 °С при <u>высоких</u> давлениях несколько отклоняется от экспериментальных данных. Это, как нам представляется, является следствием приближения концентраций растворенного водорода, *C*, (рис. 6) к их предельным значениям (рис. 4), когда рост *C* с ростом *P* становится слабее, чем по закону $C \propto \sqrt{P}$ (рис. 4).

Тем не менее, в рамках точности соотношения (6), предполагающего выполнение закона Сивертса, это соотношение удовлетворительно описывает экспериментальную изотерму $j_{400 \ ^{\circ}C} \left(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}} \right)$ (рис. 6) в широкой (несколько порядков) области давлений P_{in} с помощью одного и того же значения α , из чего можно заключить, что α не зависит от давления H₂ по крайней мере в первом приближении.

Как можно было ожидать, представленная на рис. 6 и в табл. 2 зависимость α от T описывается экспоненциальным законом

$$\alpha(T) = 0,6 \exp\left(-\frac{50200 \,\text{Дж/моль}}{RT}\right). \tag{7}$$

С таким $\alpha(T)$ уравнение (6) дает аппроксимацию экспериментальной температурной зависимости проникающего потока, представленную на рис. 8 (на котором еще раз в несколько расширенном температурном диапазоне представлены некоторые данные с рис. 5). Рис. 8 иллюстрирует, роль кинетики ассоциативно-диссоциативных процессов на поверхности палладиевого покрытия в переносе водорода через мембрану Pd-V-Pd. Как можно видеть, величина коэффициента прилипания – существенна при всех экспериментально исследованных температурах, а при T < 400 °C величина α определяет проникающий поток. И наоборот, рис. 8 демонстрирует, что в области более высоких температур проникающий поток практически полностью определялся бы транскристаллической диффузией через ванадиевую основу композитной



Рис. 8. Температурная зависимость плотности потока H₂, проникающего через мембрану при P_{in} = 0,05 МПа и P_{out} = 0,00013 МПа: ● – экспериментальные значения для композитной мембраны Pd-V-Pd (L_V = 189 мкм, L_{Pd} = 2 мкм), — — – расчет для той же мембраны с учетом диссоциативно-ассоциативных процессов на палладиевом покрытии (ур-ие (7)). — – расчет для ванадиевой мембраны толщиной 189 мкм без покрытия и — — с палладиевым покрытием каждой стороны толщиной 2 мкм при пренебрежимом вкладе диссоциативно-ассоциативных процессов

мембраны Pd-V-Pd (в реальности повышение температуры, однако, ограничено термостабильностью палладиевого покрытия).

3.4. Обсуждение результатов по кинетике диссоциативно-ассоциативного прилипания молекул Н₂ к поверхности палладиевого покрытия

Вероятность диссоциативной абсорбции молекул водорода к палладию α определялась в ряде специальных работ в условиях сверхвысокого вакуума и контролируемой поверхности [8, 14–19]. Как было сказано выше, абсорбция молекул Н₂ в поликристаллический палладий с атомно-чистой поверхностью происходит с вероятностью α , не зависящей от T и близкой к 1 [9, 17]. Наличие как «естественных» примесей на недоочищенной поверхности, так и монослойного покрытия неметаллическими примесями (S, C), контролируемо осажденными на предварительно очищенную поверхность, приводит к снижению α на порядки величины и появлению экспоненциальной зависимости α от T (рис. 9) [14–18]. Хотя условия нашего эксперимента существенно отличаются от условий специальных опытов в сверхвысоком вакууме, наблюдаемая кинетика диссоциативного прилипания Н2 к палладию (рис. 9) оказывается достаточно похожей как по масштабу величины α , так и по зависимости α от *T*. Соответственно, можно предполагать, что поверхность палладиевого покрытия, после ее очистки нагревом в О2 остается в условиях нашего эксперимента покрытой монослоем неметаллической примесей.



Рис. 9. Вероятность диссоциативного прилипания молекул H₂ к палладиевому покрытию. О, △ – в условиях данного эксперимента после активации в O₂ и в условиях сверхвысокого вакуума: ■ – в случае «естественной» поверхности, полученной нагревом до 500 °C (без использования O₂) [14–18], ■ – в случае поверхности покрытой монослоем S [14–18]

Относительно состава этих примесей можно уверенно утверждать, что среди них отсутствует О: на поверхности палладия кислород в имеющемся у нас огромном избытке H₂ немедленно образует H₂O и десорбируется [14–18]. Наиболее вероятным представляется, что основную роль играет углерод, ко-

торый, как правило, наблюдается при анализе химического состава недоочищенной металлической поверхности, а конкретно *в случае палладия* именно глубокая контролируемая декарбонизация нагревом в O₂ при 600 °C в условиях сверхвысокого вакуума приводит к получению чистой поверхности и $\alpha \approx 1$ [14– 18]. В нашем эксперименте первичная и повторная (например, после перерыва в работе) активация палладиевого покрытия (рост α) также достигается нагревом в атмосфере O₂, т. е. стандартным методом удаления углеродных загрязнений.

Заметим, что низкий (по сравнению с α ≈ 1) коэффициент прилипания, можно было бы связывать с водородом, который при нашем высоком давлении H2, казалось бы, мог образовывать плотный адсорбированный слой, блокирующий дальнейший процесс диссоциативной абсорбции H₂ из газовой фазы. Это именно так бы и было в случае атомно-чистой поверхности палладия, для которой энтальпия диссоцитивной хемосорбции водорода превосходит 83,6 кДж/моль (т. е. почти в 3 раза выше, чем энтальпия растворения водорода в ванадии при том, что концентрация абсорбированного водорода в ванадии достигает в наших экспериментах значений Н/М сравнимых с 1, рис. 8). Но в таком случае α должно было бы неизбежно зависеть от давления Н2, чего, согласно сказанному в предыдущем разделе, не наблюдается, при том, что в нашем эксперименте давление меняется на порядки величины. Из этого следует, что на поверхности металла, пассивированной неметаллическими примесями, радикально снижается также и энергия связи адсорбированных атомов Н (а не только коэффициент диссоциативного прилипания молекул H₂, α) [9, 14-16, 20]. С практической же точки зрения, только благодаря таким свойствам поверхности палладия, возможно достижение тех плотностей проникающего потока (несколько см³(н.у.)/(см²·сек)), которые наблюдаются в экспериментах с мембранами Pd-V-Pd (рис. 6, [9, 14, 15]).

Тот факт, что при очень разных условиях на реальной поверхности палладия α имеет значения, лежащие в пределах одного порядка величины (рис. 9), дает основания полагать, что найденный для наших условий коэффициент прилипания (рис. 7) имеет характерный масштаб, который сохранится и при других условиях. Этот масштаб в области рабочих температур композитных мембран (350-400 °C) имеет величину 10⁻⁴. Этот результат имеет важное значение с точки зрения применения композитных мембран на основе ванадия и его сплавов. Действительно, при α масштаба 10⁻⁴, пограничные процессы тормозят перенос водорода через мембрану Pd-V-Pd уже заметно, но еще не критично (рис. 6, 8). Соответственно, если бы оказалось, что пассивация поверхности палладия неметаллическими примесями (вероятнее всего углеродом), приводила бы к падению α не на 4 порядка, а на 5 или более, пограничные процессы уже практически полностью лимитировали бы транспорт водорода через мембрану Pd-V-Pd, и рекордная скорость транскристаллического переноса водорода в ванадии стала бы бесполезной (рис. 6). В случае сплавов ванадия скорость транскристаллического переноса водорода снижается, и, соответственно, требования к допустимой величине α несколько смягчаются. Как бы то ни было, надо считать «везением» то, что реальный масштаб а оказался не ниже допустимой величины.

Если говорить о специфике кинетики пограничных процессов, наблюдаемой в наших экспериментах, следует отметить весьма сильную зависимость α от T (рис. 9) и, как следствие, резкое усиление влияния пограничной кинетики на перенос водорода через мембрану Pd-V-Pd с понижением температуры (рис. 8). Это эффект усугубляется еще и тем, что скорость транскристаллического переноса Н с понижением температуры возрастает (рис. 8, красная линия). Соответственно, чем ниже температура, тем более проблематично «вытащить» из мембранного эксперимента интересующие нас параметры транскристаллического переноса водорода в сплавах. частности в коэффициент диффузии.

3.5. Зависимость коэффициента диффузии водорода в ванадии от концентрации растворенного водорода

Обратимся еще раз к изотерме $j_{400\,^{\circ}\text{C}} vs \left(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}} \right)$, представленной

на рис. 6 области высоких давлений (верхняя ветвь изотермы): концентрация Н в V становится очень высокой. Например, при максимальном входном давлении ($P_{in} = 1,15$ МПа) равновесная концентрация составляет H/M = 0,52 (рис. 4, 6). При этом достигаются весьма высокие плотности проникающего потока (рис. 6), которые не могли бы быть получены, если бы кэффициент диффузии H в V существенно падал с ростом концентрации H.

Наблюдаемая плотность потока, j, при высоких давлениях (верхняя ветвь изотермы) лишь немного ниже той, которую дает уравнение (6) (сплошная кривая, рис. 6) при том, что в уравнении (6) D_V (а также и S_V). считается независящим от концентрации растворенного водорода, C. При этом указанное небольшое снижение j полностью объясняется ослаблением роста C с ростом P (т. е. снижением растворимости) при давлениях выше 0,1 МПа в связи с приближением к предельным концентрациям Н в V (рис. 4, PC-кривая для 400 °C) и отнюдь не свидетельствует о радикальном падении D_V (например, Юкава и др [19] утверждают, что подвижность водорода с ростом его концентрации в Nb падает более, чем в 3 раза!).

Таким мы приходим к заключению, что коэффициент диффузии H в ванадии практически не падает с ростом концентраций H вплоть до очень высоких значений C (H/M \approx 0,5).

4. Эксперименты с композитными мембранами на основе сплавов V-Pd

Здесь мы представим результаты экспериментов с мембранами на основе разупорядоченных сплавов ванадия, в которых варьируются давление, температура и содержание Pd в сплаве. Имея *PCT* данные для этих сплавов [5, 7], а также полученные выше данные по кинетике процессов на поверхности палладиевого покрытия в условиях нашего эксперимента (зависимость α от *T*), мы попытаемся из экспериментальных зависимостей *j* от давления и температуры *найти коэффициент диффузии водорода D в сплавах V-Pd в зависимости от температуры и содержания палладия*. Три фактора осложняют определение *D* в указанных сплавах: (1) трудность корректного учета влияния поверхности из-за сомнений в полной идентичности состояния поверхности разных образцов, а также стабильности этого состояния в процессе эксперимента, (2) отступление от закона Сивертса и (3) возможная зависимость D от концентрации растворенного водорода. Факторы (2) и (3) связаны с высокими концентрациями растворенного водорода, которые имеют место в части наших экспериментов. Роль всех трех факторов тем менее существенна, чем сильнее легирован сплав. Причина этого в том, что с ростом концентрации Pd в сплаве снижается растворимость в нем водорода, а, следовательно, (А) снижается максимальная концентрация Н достижимая в данной области P_{in} и T и, соответственно, смягчаются проблемы, указанные в п. (2) и (3), (Б) увеличивается «сопротивление» основной части мембраны потоку водорода и как результат, именно она, а не процессы на поверхности в большей мере определяет проникающий поток, т. е. становится менее существенным фактор (1).

Мы оценим значение указанных факторов для каждого из сплавов и покажем, что для сплава V-14,8Pd они практически не играют роли при всех наших давлениях и температурах. Следовательно, для сплава V-14,8Pd коэффициент диффузии и его зависимость от T определяется из наших экспериментальных данных без указанных осложнений и, как результат, с хорошей точностью. Для других сплавов точность определения D(T) ниже, но знание Dдля двух крайних случаев (чистого V и самого высоко-лигированного сплава V-14,8Pd) предоставляет дополнительную возможность для оценки адекватности полученных результатов. Заметим также, что для каждого сплава мы имеем экспериментальную изотерму при 400 °C (подобную представленной на рис. 6 для V), которая предоставляет дополнительную возможность определить D для 400 °C.

4.1. Сплав V-14,8Pd

Экспериментальные зависимости *j* от *T* при $P_{in} = 0,58$ МПа и $P_{out} = 0,1$ МПа и *j* от $\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}$ при T = 400 °C представлены на рис. 10 (аррениусовский график) и 11.



Рис. 10. Температурная зависимость плотности потока (аррениусовский график), проникающего сквозь композитную мембрану на основе сплава V-14,8Pd при постоянных входном и выходном давлениях (*P_{in}* = 0,58 МПа; *P_{out}* = 0,1 МПа)



Рис. 11. Зависимость плотности потока, *j*, проникающего через мембрану Pd-(V-14,8Pd)-Pd от $\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}$. Выходное давление H₂, $P_{out} \approx 0,1$ МПа, входное давление P_{in} изменяется от 0,1 до 1,15 МПа. — – эксперимент, — – аппроксимация ур-ем (5) при $D_{V-14,8Pd} = 6,4 \cdot 10^{-5}$ см²/сек

Для данного сплава мы можем определить максимальную концентрацию Н в мембране, которая возможна при каждом значении T. Максимальная концентрация не превосходит равновесную концентрацию в сплаве C_e , которую при данных значениях P_{in} и T можно найти, воспользовавшись PCT данными [5, 7]. Найденные таким образом значения C_e даны в табл. 3. Как можно видеть, эти значения при всех T соответствуют разбавленному раствору, где заведомо выполняется закон Сивертса и Dv-14,8Pd не зависит от C, а, следовательно, без каких-либо оговорок применимо ур-е (5) и все его частные случаи.

Таблица 3

T, ⁰C	<i>j_{exp}</i> , см ³ (н.у.)/сек/см ²	<i>js</i> , см ³ (н.у.)/сек/см ²	$j_{\rm s}/j_{\rm exp}$	D _{V-14,8Pd} , см ² /сек	C _{e in} H/M	C _{e out} H/M
500	0,110	15	136	$1,18 \cdot 10^{-4}$	0,029	0,012
450	0,113	9	80	$0,99 \cdot 10^{-4}$	0,036	0,015
400	0,117	4,9	42	$8,1 \cdot 10^{-5}$	0,045	0,019
400	0,117	4,9	42	$6,4 \cdot 10^{-5}*$	0,045	0,019
350	0,118	2,5	21	6,3 10 ⁻⁵	0,059	0,025
300	0,109	1,1	10	$4,3 \cdot 10^{-5}$	0,082	0,034

Данные для композитной мембраны из сплава V-14,8Pd при $P_{in} = 0,58$ МПа, $P_{out} = 0,1$ МПа

Далее оценим роль процессов на поверхности. Обозначим как j_{exp} экспериментально измеренный поток, а j_s – поток, который бы проникал через мембрану, если бы перенос сквозь нее водорода полностью определялся диссоциативно-ассоциативными процессами на поверхности (в частности, j_s равен потоку через бесконечно тонкую мембрану). Как известно [6, 9] и как это следует непосредственно из ур-ия (5),

$$j_s = 0.5\alpha Z \left(P_{in} - P_{out} \right) \tag{8}$$

Если

$$j_s \gg j_{\exp}$$
, T. e. $0.5\alpha Z \left(P_{in} - P_{out} \right) \gg j_{\exp}$ (9)

то проникающий поток лимитируется транспортом через объем композитной мембраны и, следовательно, определяется ур-ем (5), которое не содержит никаких характеристик процессов на поверхности (нет α). Соответственно, D(T) может быть найден из экспериментальной зависимости $j_{\exp}(T)$ (рис. 10) с помощью ур-ия (5) как

$$D \approx \frac{1}{\left(\frac{\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}}{2j_{exp}} \frac{S_{al}}{L_{al}} - \frac{2}{D_{Pd}} \frac{L_{Pd}}{L_{al}} \frac{S_{al}}{S_{Pd}}\right)}$$
(10)

В табл. З представлены значения j_s , а также j_s / j_{exp} , найденные из ур-я (8) для каждой температуры при экспериментальных значениях P_{in} и P_{out} : 0,58 МПа и 0,1МПа, соответственно, полагая

$$\alpha = 0,6 \exp{-\frac{50200 \ \text{Дж/моль}}{RT}}$$
 и $Z = 1,5 \cdot 10^{21} \sqrt{300/T}$.

Как можно видеть, условие (9) выполняется даже при самой низкой температуре. Следовательно, в нашем эксперименте, процессы на поверхности практически не влияют на перенос водорода через мембрану из сплава V-14,8Pd. В соответствии с этим, а также с учетом низких концентраций растворенного водорода проникающий поток с хорошей точностью описывается ур-ем (5). Это в частности означает, что экспериментальная изотерма $j_{400 \ ^{\rm o}{\rm C}}$ vs $\left(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}\right)$ должна представлять собой прямую, проходящую через начало координат (что и наблюдается, согласно рис. 11), а Dv-14,8Pd может быть определена из экспериментальных значений потока $j_{\rm exp}$ (рис. 10) с помощью ур-ия (10). Для вычисления D_{V-14,8Pd} по формуле (10) принималось $S_{V-14,8Pd} = 4,7*10^{19} \exp(18800(Дж/моль)/RT)$ атом H/(см³Па^{0,5}), $D_{Pd} = 5,25*10^{-3}$ $\exp(-24077 \ (Дж/моль)/RT) \ cm^2/c \ [7], \ S_{Pd} = 4,45*10^{17} \exp(10157 \ (Дж/моль)/RT)$ атом Н/(см³ Па^{0,5}) [7], L_{Pd} = 1,74 мкм и L = 244 мкм. Найденные таким образом значения Dv-14,8Pd приведены в табл. 3 и представлены на рис. 12, a, б. В табл. 3 и на рис. 12, а, б приведено также значение Dv-14,8Pd при 400 °C, которое дает наилучшую аппроксимацию изотермы $j_{400 \text{ °C}} vs \left(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}} \right)$, представленной на рис. 11 (помечено звездочкой). Полученную зависимость (рис. 12) можно представить в виде:

$$D_{\rm V-14,8Pd} = 2 \cdot 10^{-3} \exp{-\frac{17900 \,\text{Дж/моль}}{RT}} \,\text{сm}^2 \,\text{/c}$$



Рис. 12. Температурная (аррениусовская) зависимость *D*_{V-14,8Pd}(*T*) в области разбавленного раствора H в сплаве и сравнение с *D*_V(*T*). Δ – найдено из данных, представленных на рис. 10; ■ – найдено из данных, представленных на рис. 11

Таким образом $D_{V-14,8Pd}$ зависит от T существенно сильнее, чем D_V , но при этом, как обычно, более высокий барьер диффузии $(E_{D\ V-14,8Pd} =$ =17900 Дж/моль) сочетается с большим значением предэкспоненциального фактора $D_{0\ V-14,8Pd} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{c}$ (вместо $D_{0\ V} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{c}$). В результате $D_{V-14,8Pd}$ оказывается ниже, чем D_V во всем исследованном интервале T, но эта разница тем меньше, чем выше T (рис. 12) и, экстраполируя полученную зависимость на область более высоких температур, можно ожидать, что при $T \ge 600$ °C станет $D_{V-14,8Pd} \ge D_V$ (рис. 12, δ). К сожалению, ограниченная термостабильность палладиевого покрытия не позволяет держать рабочую температуру мембраны Pd-(V-14,8Pd)-Pd выше ≈ 400 °C и, таким образом, за существенное снижение растворимости, достигаемое легированием ванадия палладием, приходится платить заметным снижением коэффициента диффузии.

С другой стороны, сплав V-14,8Pd можно рассматривать в качестве материала для мембран *сверхпроницаемых к энергетическим водородным частицам* [14–19]. Эти мембраны предназначены для отделения D/T смеси от He в термоядерных реакторах [14–19]. Они *не имеют палладиевого покрытия*, и их рабочая температура, как правило, превышает 500 °C (типично \approx 700 °C). Соответственно, замена чистого V сплавом V-14,8Pd дает здесь не только возможность оптимизировать растворимость водорода и тем самым снизить накопление трития в мембране, но и сохранить (и даже увеличить) высокую подвижность растворенного водорода, характерную для V.

4.2. Сплав V-9,5Pd



Рис. 13. Температурная зависимость плотности потока, проникающего сквозь композитную мембрану на основе сплава V-9,5Pd при постоянных входном и выходном давлениях (*P_{in}* = 0,102 МПа, *P_{out}* = 0,00145 МПа)

Зависимости j_{exp} от T при $P_{in} = 0,1$ МПа и $P_{out} = 0,00145$ МПа и j_{exp} от $\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}$ при T = 400 °C представлены на рис. 13 и 14. В табл. 4 представлены данные для мембранного образца из сплава V-9,5Pd, аналогичные данным в табл. 3.



Рис. 14. Зависимость плотности потока, *j*, проникающего через мембрану Pd-(V-9,5Pd)-Pd от $\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}$. Выходное давление H₂, $P_{out} \approx 0,1$ МПа, входное давление P_{in} изменяется от 0,102 до 0,95 МПа. • – эксперимент, — – аппроксимация ур-ем (5) при $D_{V-9,5Pd} = 8 \cdot 10^{-5}$ см²/с

Прежде всего, можно видеть, что, как и в предыдущем случае, самая высокая возможная концентрация (она не превышает $C_{e\ in}$) во всем исследованном интервале T соответствует разбавленному раствору, где заведомо выполняется закон Сивертса, D не зависит от C, и, где, следовательно, без какихлибо оговорок, применимо ур-е (6). С другой стороны, в отличие от предыдущего случая, условие (9) удовлетворительно выполняется лишь при более высоких T (450, 500 и 550 °C), но и здесь далеко не с таким запасом, как для сплава V-14,8Pd. Соответственно, только при 450, 500 и 550 °C можно с допустимой погрешностью пренебречь влиянием процессов на поверхности и считать, что $D_{V-9,5Pd}$ может быть найдена из j_{exp} с помощью ур-я (10), в которое не входит α . Найденные таким образом значения $D_{V-9,5Pd}$ при 450, 500 и 550 °C выделены в табл. 4 и помечены звездочкой.

С учетом диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности, значение $D_{V-9,5Pd}$ при *каждой* температуре можно определить из j_{exp} (рис. 13) с помощью ур-я (6) и найденной выше вероятности диссоциативного прилипания молекул H₂ к палладиевому покрытию (ур-ие (7)).

Таблица 4

<i>T</i> , ⁰C	<i>j_{exp}</i> , см ³ (н.у.)/сек/см ²	<i>js</i> , см ³ (н.у.)/сек/см ²	js/jexp	C _{e in} H/M	D _{V-9,5Pd} , см ² /сек
550	0.16	3.0	10	<0.015	$1,46 \cdot 10^{-4} *$
550	0,10	5,0	19	≤0,015	$1,34 \cdot 10^{-4}$
500	0.17	1,8	10	0,026	$1,25 \cdot 10^{-4} *$
500	0,17				$1,16 \cdot 10^{-4}$
450	0.175	0,96	5,5	0,033	$1,01 \cdot 10^{-4}*$
450	0,175				$1,014 \cdot 10^{-4}*$
400	0,18	0,50	2,8	0,044	8,99·10 ⁻⁵
	0,15**	0,46**	3**	0,044**	$8 \cdot 10^{-5} * *$
350	0,17	0,2	1,2	0,06	$8,3 \cdot 10^{-5}$

Данные для композитной мембраны из сплава V-9,5Pd при $P_{in} = 0,102$ МПа, $P_{out} = 0,00145$ МПа

В табл. 4 представлено также значение $D_{V-9,5Pd}$ при 400 °C, которое дает наилучшую аппроксимацию изотермы $j_{400 \text{ °C}} vs \left(\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}\right)$, представленной на рис. 14 (помечено двумя звездочками). Заметим, что эта изотерма представляет собой прямую, проходящую через начало координат, что свидетельствует о несущественной роли процессов на поверхности и дает возможность найти $D_{V-9,5Pd}$ также и при 400 °C без использования а. Это не противоречит сказанному выше о непренебрежимой роли процессов на поверхности при 400 °C (табл. 4), поскольку это утверждение относилось к существенно более низкому давлению, при котором наблюдалась зависимость проникающего потока от T (рис. 13).

Из представленных в табл. 4 данных построена зависимость $D_{V-9,5Pd}$ от T для разбавленного раствора H (рис. 15, a, δ). Полученную зависимость можно представить в виде:



$$D_{\rm V-9,5Pd} = 7,9 \cdot 10^{-4} \exp{-\frac{11900 \, \text{Дж/моль}}{RT}} \, \text{см}^2 \, / \, \text{с}$$

Рис. 15. Температурная (аррениусовская) зависимость *D*_{V-9,5Pd} в области разбавленного раствора H и сравнение с *D*_V(*T*) (построено по данным табл. 4). О – найдено из данных, представленных на рис. 13 с помощью ур-й (6) и (7); △ – Найдено из данных, представленных на рис. 13 с помощью ур-я (10); □ – найдено из данных, представленных на рис. 14 с помощью ур-й (6) и (7)

5. Обобщение экспериментальных данных и их обсуждение

На рис. 16 и 17 собраны данные характеризующие транскристаллический перенос водорода в исследованных сплавах.



Рис. 16. Температурная зависимость *D*(*T*) для сплавов V-Pd. Для сравнения приведены графики *D*(*T*) для чистых ванадия [7] и палладия [7]

Прежде всего следует отметить, что в исследованном диапазоне T разница в абсолютной величине D для сплавов с разной степенью легирования невелика. Она тем больше, чем ниже температура (рис. 16), но даже при самой низкой температуре (300 °C) разница в величине D между чистым V и самым высоколегированным сплавом не превышает фактор 3, а на рабочей температуре (400 °C) – фактор 2 (рис. 16).



Рис. 17. Температурная зависимость *SD* для сплавов V-Pd. Для сравнения приведены графики зависимости *SD* от *T* для чистых ванадия [7] и палладия [7]

Далее обсудим представленные данные по D (рис. 16) с точки зрения их точности. Чем сильнее легирован сплав, тем в меньшей мере на определении этих данных сказывается пограничная кинетика и тем они, благодаря этому, достовернее определяются из непосредственно измеряемых величин (проникающего потока и константы растворимости). В случае наиболее высоко легированного сплава (V-14,8Pd) роль диссоциативно-ассоциативных процессов в нашем мембранном эксперименте пренебрежима и значения D(T) для этого сплава представляются вполне достоверными. Как можно видеть (рис. 16), в области температур, представляющих практический интерес (300-500 °C) аррениусовские прямые D(T) для сплава V-14,8Pd и для чистого ванадия образуют довольно узкий коридор. Значения D(T) для сплавов V-Pd с содержанием Pd ниже 14,8 ат. % должны лежать в этом «коридоре», и то, что они в него действительно попадают, дает дополнительную гарантию их достоверности. Дополнительным аргументом в пользу «разумности» полученных данных является и то, что они образуют правильную последовательность, а именно, найденный коэффициент диффузии может быть аппроксимирован формулой $D = D_0 \exp{-\frac{E_D}{RT}}$ (прямые линии на рис. 16), в которой, чем выше степень ле-

гирования сплава, тем ниже значение предэкспоненциального фактора *D*₀ и тем выше энергия активации диффузии *ED* [9, 10]:

$$D_{\rm V-9,5Pd} = 7,9 \cdot 10^{-4} \exp{-\frac{11900 \,\text{Дж/моль}}{RT}} \,\text{сm}^2 \,\text{/ c}$$
$$D_{\rm V-14,8Pd} = 2 \cdot 10^{-3} \exp{-\frac{17900 \,\text{Дж} \,\text{/ моль}}{RT}} \,\text{сm}^2 \,\text{/ c}.$$

В исследованном диапазоне температур (300–550 °C) более высокой степени легирования соответствует меньшая скорость диффузии (рис. 16). Однако, как уже отмечалось, экстраполяция полученных данных на область более высоких температур (рис. 16) указывает на то, что это положение может поменяться на обратное и, соответственно, диффузия в более легированных сплавах станет при более высоких T быстрее, чем в менее легированных и, в том числе, чем в чистом ванадии.

На рис. 17 представлены данные для произведения константы растворимости на коэффициент диффузии, SD, в зависимости от T для всех исследованных сплавов, а также чистых V и Pd. Произведение SD в соответствии с уравнением (2) отвечает за транскристаллический перенос водорода в данном материале в том диапазоне концентраций, H/M, где выполняется закон Сивертса. В случае сплавов в этот диапазон попадают и самые высокие концентрации (H/M \approx 0,2), допустимые при практическом использовании мембран.

Заключение

1. Экспериментально исследована зависимость плотности потока, j, проникающего через композитные мембраны Pd-(V-*x*Pd)-Pd, от температуры (в диапазоне 300–500 °C) при x = 0; 9,7 и 14,8 ат. %.

2. Продемонстрировано, что наблюдаемая зависимость j от T для всех исследованных сплавов, а также для чистого ванадия радикально отличается от ожидаемой для случая, когда за транспорт водорода отвечает транскристаллический перенос.

3. Показано, что наблюдаемые зависимости *j* от *T* обусловлены специфически высокой скоростью транскристаллического переноса водорода в ванадии и его сплавах и, как результат, существенным влиянием диссоциативноассоциативных процессов на поверхностях мембраны даже несмотря на то, что для ускорения этих процессов поверхности мембраны покрыты палладием.

4. Найдена вероятность диссоциативного прилипания молекул H₂ к поверхности палладиевого покрытия в зависимости от температуры, $\alpha(T)$ для условий данного эксперимента. Показано, что $\alpha(T)$ имеет характерную экспоненциальную зависимость от *T*, а также масштаб типичный для диссоциативного прилипания H₂ к поверхности палладия, покрытой неметаллическими примесями.

5. Показано, что торможение переноса водорода диссоциативно-ассоциативными процессами на палладированных поверхностях мембраны тем сильнее, чем ниже температура и ниже степень легирования сплава.

6. Найдены коэффициенты диффузии водорода D(T) в сплавах V-xPd при x = 9,7 и 14,8 ат. % в диапазоне температур 300–500 °С.

7. Показано, что в разупорядоченных сплавах замещения V-Pd.

а. D экспоненциально зависит от T и эта зависимость тем сильнее, чем выше степень легирования;

b. *D* снижается с ростом концентрации палладия в сплаве, но это снижение невелико: при самой низкой температуре (300 °C) и максимальном легировании (V-14,8 ат. % Pd) – не более, чем в 3 раза по сравнению с чистым ванадием (при том, что *D* в чистом ванадии имеет рекордное среди всех металлов значение);

с. *D* практически не зависит от концентрации абсорбированного водорода по крайней мере вплоть до концентраций $H/M \approx 0,5$.

8. Даны примеры расчета композитных мембран Pd-V-Pd-Pd, на которых продемонстрирована существенная специфика, обусловленная быстрым транскристаллическим переносом водорода в разупорядоченных сплавах замещения V-Pd и существенной ролью диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхностях мембран.

Список литературы

1. Shirasaki Y., Tsuneki T., Ota Y., Yasuda I., Tashibana D., Nakajima H., Kabayashi K. Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas, Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 4482–4487.

2. Peters T. A., Stange M., Klette H., Bredesen R. High pressure performance of thin Pd-23%Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux. J. Membr. Sci., 316 (2008) 119–127.

3. Islam M. S., Rahman M. M., Ilias S. Characterization of Pd–Cu membranes fabricated by surfactant induced electroless plating (SIEP) for hydrogen, Separation, Int. J. Hydrogen Energy, 37 (2012) 3477–3490.

4. Peters T. A., Tucho W. M., Ramachandran A., Stange M., Walmsley J. C., Holmestad R., Borg A., Bredesen R.. Thin Pd-23%Ag/stainless steel composite membranes: Long-term stability, life-time estimation and post-process characterization, J. Membr. Sci., 326 (2009) 572–581.

5. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E, Peredistov E. U., Livshits A. I. Substitutional_V-Pd alloys for the membranes permeable to hydrogen: hydrogen solubility at 150–400 °C, Int. J. Hydrogen Energy, 39 (2014) 19682–19690.

6. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Peredistov E. U., Livshits A. I. Hydrogentransportthrough V–Pd alloymembranes: Hydrogen solution, permeationanddiffusion, J. Membr. Sci., 481(2015)54–62.

7. Gase und Kohlenstoff in Metallen. Ed. by E. Fromm, E. Gebhardt, Berlin: Springer, (1976) 747.

8. Alimov V. N., Hatano Y., Busnyuk A. O., Livshits D. A., Notkin M. E., Livshits A. I. Hydrogen permeation through the Pd–Nb–Pd composite membrane: Surface effects and thermal degradation, Int. J. Hydrogen Energy, 36 (2011) 7737–7746.

9. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Livshits A. I. Pd–V–Pd composite membranes: hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability, J. Membrane Sci., 457 (2014) 103–112.

10. Peterson D. T., Nelson S. O. Isopestic solubility of Hydrogen in Vanadium alloys at low temperatures, Metallurgical Transactions, 16A (1985) 367–374.

11. Schober T. Vanadium-, Niobium- and Tantalum-Hydrogen, Solid State Phenomena, 49–50 (1996) 357–422.

12. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. V–W alloy membranes for hydrogen purification, J. Alloys Compd., 509 (2011) 881–884.

13. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y., Watanabe N., Zhang G., Morinaga M. Alloy Design of Nb-Based Hydrogen Permeable Membrane with Strong Resistance to Hydrogen Embrittlement, Materials Transactions, 49 (2008) 2202–2207.

14. Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A., Grigoriadi I. P. Large-Scale Effects of H₂O and O₂ on the Absorption and Permeation in Nb of Energetic Hydrogen Particles, J. Nucl. Mater., 178 (1991) 1.

15. Livshits A. I., Notkin M. E. Superpermeability of a Niobium Membrane with Respect to Hydrogen Atoms and Ions, Sov. Tech. Phys. Lett. 7 (1981) 605–608.

16. Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A. Physico-Chemical Origin of Superpermeability – Large-Scale Effects of Surface Chemistry on «Hot» Hydrogen Permeation and Absorption in Metals, J. Nucl. Mater., 170 (1990) 74–94.

17. Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A., Grigoriadi I. P. Large-Scale Effects of H₂O and O₂ on the Absorption and Permeation in Nb of Energetic Hydrogen Particles, J. Nucl. Mater., 178 (1991) 1.

18. Livshits A., Sube F., Notkin M., Soloviev M., Bacal M. Plasma riven Suprerpermeation of Hydrogen through Group Va Metals., J. Appl. Phys., 84 (1998) 2558–2564.

19. Zhang G. X., Yukawa H., Watanabe N., Saito Y., Fukaya H., Morinaga M., Nambu T., Matsumoto Y. Analysis of hydrogen diffusion coefficient during hydrogen permeation through pure niobium, international journal of hydrogen energy 33 (2008) 4419–4423.

20. Paglieri S. N., Pesiri D. R., Dye R. C., Tewell C. R., Snow R. C., Smith F. M., Birdsell S. A. Influence of surface coating on the performance of vanadium-copper, vanadium-titanium, and tantalum membranes for hydrogen separation, 8th International Conference on Inorganic Membranes, Cincinnati, Ohio, July 18–22, (2004).

21. Dolan M. D., Song G., McLennan K. G., Kellam M. E., Liang D. The effect of Ti on the microstructure, hydrogen absorption and diffusivity of V–Ni alloy membranes, Journal of Membrane Science, 415–416 (2012) 320–327.

22. Dolan M. D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation, Journal of Membrane Science, 362 (2010) 12–28.

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ СЕЧЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ³Н В АІ ОБРАЗЦАХ, ОБЛУЧЕННЫХ ПРОТОНАМИ С ЭНЕРГИЯМИ ОТ 40 ДО 2600 МэВ

Ю. Е. Титаренко¹, В. Ф. Батяев¹, С. В. Малиновский¹, К. В. Павлов¹, В. И. Рогов¹, А. Ю. Титаренко¹, М. В. Чаузова¹, В. М. Живун¹, П. Н. Алексеев², Я. И. Штромбах², А. Б. Сазонов³, <u>С. Г. Машник</u>, А. Ю. Станковский⁵, С. Лерэ⁶, Ж. -К. Давид⁶, Д. Манкузи⁶

 ¹НИЦ «Курчатовский Институт»,
 Институт Теоретической и Экспериментальной Физики, Москва, Россия,
 ²НИЦ «Курчатовский Институт», Москва, Россия,
 ³РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия,
 ⁴Лос-Аламоская Национальная лаборатория, США,
 ⁵Центр ядерных исследований Бельгии SCK/CEN, Мол, Бельгия,
 ⁶Комиссариат по атомной и альтернативным видам энергии CEA, Cакле, Франция

mar4a1@rambler.ru, yury.titarenko@itep.ru

Представлены интегральные сечения образования ³Н в ²⁷Al образцах-мониторах, облученных совместно с «тонкими» мишенями из ⁵⁶Fe, ^{nat}Cr, ^{nat}Ni, ⁹³Nb, ¹⁸¹Ta, ^{nat}W, ^{nat}Pb, ²⁰⁹Bi протонами с энергиями от 40 до 2600 МэВ. Образцы облучались на ускорителе НИЦ КИ ФГБУ «ГНЦ РФ ИТЭФ» У-10 в виде одинарных и двойных «сэндвичей» металлалюминий, помещенных в полиэтиленовые пакетики.

Полученные экспериментальные значения интегральных сечений реакции ${}^{27}\text{Al}(p, x){}^{3}\text{H}$ были использованы для оценки предсказательной способности программы MCNP6 с ядерными моделями CEM03.03 и INCL4.5.5. Установлено, что ядерная модель INCL4.5.5 дает на 37 % более точный прогноз по сравнению с ядерной моделью CEM03.03.

Введение

Тритий (³H) – один из продуктов ядерной реакции коалесценции, протекающей под воздействием протонов с мишенными и конструкционными материалами электро-ядерных установок. Его накопление помимо радиационных проблем также обуславливает и дополнительные экологические проблемы, связанные с его биогенностью и высокой миграционной способностью. Эти обстоятельства стимулируют интерес к изучению сечений образования ³H в различных материалах, применяемых в ядерно-энергетических установках. На рис. 1 представлены экспериментальные данные сечений реакции ${}^{27}\text{Al}(p, x){}^{3}\text{H}$, взятые из работ [1–15], в сравнении с расчетными данными, полученными в работе [16] с помощью программы MCNP6 (ядерная модель CEM03.03).



Рис. 1. Экспериментальные [1–15] и расчетные [16] значения сечения реакции ${}^{27}\text{Al}(p, x)^3\text{H}$

Для оценки предсказательной способности ядерных моделей используются фактор среднеквадратичного отклонения $\langle F \rangle$, рассчитанный с использованием стандартной формулы (1) [17]:

$$\langle F \rangle = 10^{\left(\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \left[\log\left(\frac{\sigma_i^{calc}}{\sigma_i^{exp}}\right)\right]^2\right)^{1/2}},$$
(1)

где σ_i^{calc} – расчетные значения; σ_i^{exp} – экспериментальные данные; N – число сечений используемых при сравнении.

Связь формулы (1) с критериями статистики выражается через формулы (2–4):

$$\langle F \rangle = 10^{\left(\left[\log(\overline{F}) \right]^2 + \left[\log(\Delta \overline{F}) \right]^2 \right)^{1/2}},$$
 (2)

где \overline{F} – среднее значение логнормального распределения $\sigma_i^{calc} / \sigma_i^{exp}$; $\Delta \overline{F}$ – зна-

чение дисперсии логнормального распределения σ_i^{cauc} / σ_i^{exp} .

$$\overline{F} = 10^{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \left\lfloor \log \left(\sigma_i^{calc} / \sigma_i^{exp} \right) \right\rfloor}, \qquad (3)$$

$$\Delta \overline{F} = 10^{\left(\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \left[\log\left(\sigma_{i}^{calc} \sigma_{i}^{exp}\right) - \log(\overline{F})\right]^{2}\right)^{1/2}},$$
(4)

Сравнение расчетных данных [16] с отдельными группами экспериментальных данных, представленными на рис. 1, показывает, что значения фактора $\langle F \rangle$, лежат в диапазоне от ~1 до ~5. Следует также отметить, что методы определения сечения образования ³H, используемые в работах [1–15], основаны на регистрации ³H, образующего в «тонких»³ (~1–10 мг/см²) и «толстых» (~400–25000 мг/см²) мишенях, с использованием, соответственно, $\Delta E - E$ телескопа и активационной методик. Значительный разброс значений фактора $\langle F \rangle$ обуславливают необходимость проведения уточняющих экспериментов.



Рис. 2. Схема облучения экспериментальных образцов. 1 – протонный пучок; 2, 5 – полиэтилен; 3 – металлическая мишень; 4 – ²⁷Al образец-монитор

Описание методики эксперимента

1. Облучение образцов

Исследуемые в данной работе ²⁷Al образцы (далее – ²⁷Al образцымониторы) использовались в качестве мониторов потока протонов при облучении «тонких» мишеней из металлов (⁵⁶Fe, ^{nat}Cr, ^{nat}Ni, ⁹³Nb, ¹⁸¹Ta, ^{nat}W, ^{nat}Pb, ²⁰⁹Bi) на ускорителе НИЦ КИ ФГБУ «ГНЦ РФ ИТЭФ» У-10 в 2002–2004 гг., в рамках проекта МНТЦ 2002, и в 2006–2009 гг., в рамках проекта МНТЦ 3266. Параметры облучения и результаты определения независимых и кумулятивных сечений образования продуктов протонных реакций в металлических мишенях приведены в [18–20].

³Под «тонкой» понимаем такую мишень, которая удовлетворяет двум критериям: (1) энергетические потери налетающей частицы после прохождения мишени пренебрежительно малы по сравнению с ее начальной энергией; (2) длина свободного пробега частицы значительно превышает толщину мишени.

Облучаемые образцы представляли собой «сэндвичи» из исследуемой «тонкой» металлической мишени и ²⁷Al образца-монитора, помещенные в пакетики из полиэтилена толщиной 175 мкм для геометрического совмещения. Облучение проводилось как в виде отдельных «сэндвичей» CH₂+Me+Al+CH₂, (схема такого «сэндвича» приведена на рис. 2) так и в виде парных «сэндвичей» CH2+Me1+Al1+CH2+CH2+Me2+Al2+CH2 (для мишеней из ⁵⁶Fe, ^{nat}Cr, ^{nat}Ni, ⁹³Nb, ¹⁸¹Ta, ^{*nat*}W при энергиях протонов от 40 до 1200 МэВ). Диаметр всех металлических мишеней и ²⁷Al образцов-мониторов был 10,5 мм, их характерные толщины приведены в табл. 1. Общее количество ²⁷Аl образцов-мониторов, облученных протонами с энергией от 40 до 2600 МэВ, составило 121.

Таблица 1

Мишеш	Толщина металл	ической мишени	Толщина ²⁷ Аl образца-монитора		
мишень	г/см ²	СМ	г/см ²	СМ	
⁵⁶ Fe	0,2825	0,0538	0,0602	0,0223	
^{nat} Cr	0,3899	0,0863	0,0583	0,0216	
^{nat} Ni	0,2376	0,0267	0,0602	0,0223	
⁹³ Nb	0,2187	0,0255	0,0626	0,0232	
¹⁸¹ Ta	0,4123	0,0248	0,0648	0,0240	
^{nat} W	0,3078	0,0159	0,0662	0,0245	
^{nat} Pb	0,2054	0,0181	0,1406	0,0520	
²⁰⁹ Bi	0,3462	0,0389	0,1509	0,0559	

Характерные толщины мишеней и ²⁷Аl образцов-мониторов

2. Определение активности ³Н в образцах Выделение ³Н из облученных ²⁷Аl образцов-мониторов проводилось с помощью системы автоматической пробоподготовки A307 Sample Oxidizer. Под действием высокой температуры в системе происходила десорбция ³Н из образца и его окисление током кислорода. Образующаяся при этом тритиевая вода собиралась в конденсаторе, а затем смешивалась с жидким сцинтиллятором Monophase S в низкофоновой полиэтиленовой виале. В качестве изотопного носителя для тритиевой воды использовалась обычная вода, образующаяся при окислении целлюлозной прокладки COMBUSTO-PAD, помещенной совместно с облученным образцом в систему Sample Oxidizer. Выделение ³Н проводилось последовательно с одним набором образцов-мониторов из «сэндвичей» одинакового состава, облученных протонами различных энергий, начиная с наименьшей. Помимо обязательных тестов по контролю выхода ³Н и возможного остаточного загрязнения им трактов системы Sample Oxidizer, были приготовлены фоновые образцы с использованием необлученных алюминиевых фольг, состав которых идентичен облученным образцам-мониторам.

Активность выделенного ³Н измерялась с использованием низкофонового жидкосцинтилляционного спектрометра Quantilus 1220. Время измерения каждого счетного образца, включая фоновые, составляло 12 часов. Обработка измеренных бета-спектров осуществлялась в программе RadSpectraDec, которая позволяет разделять непрерывный аппаратный спектр на элементарные спектры отдельных радионуклидов из предварительно подготовленной библиотеки [21–23]. В правой части рис. З представлен исходный измеренный (аппаратный) бета-спектр до обработки, на котором синим цветом представлен спектр измеряемого образца, красным – спектр фонового образца, зеленым – спектр, полученный после вычитания фона из спектра образца. Слева на рис. З приведен тот же бета-спектр, обработанный программой RadSpectraDec, на котором представлен спектр, относящийся непосредственно к бета-излучению ³H, и спектр люминесценции (Lum).



Рис. 3. Измеренный (аппаратный) и обработанный в программе RadSpectraDec бетаспектры ³H, выделенного из ²⁷Al образцов-мониторов, облученного протонами с энергией 1600 МэВ

3. Расчет сечений образования ³Н в образцах

Сечение образования³Н в ²⁷Аl образце-мониторе вычисляется из выражений

$$\sigma_{3_{\rm H}} = \frac{R_{3_{\rm H}}}{\hat{\Phi}} \quad , \tag{5}$$

где $\sigma_{3_{\rm H}}$ (барн) – сечение образования ³Н в образце; $R_{3_{\rm H}}$ (с⁻¹) – независимая скорость образования ³Н в образце; $\hat{\Phi}$ (см⁻²·с⁻¹) – плотность потока протонов, данные о которой приведены в работе [18].

Независимую скорость образования ³Н в образце рассчитывали по формуле

$$R_{3_{\rm H}} = \frac{A}{N_{\rm Al}\lambda k_{\beta}k_{\varepsilon}} \frac{1}{t_{irr}},\tag{6}$$

где A (Бк) – активность ³Н, приведенная к концу облучения; N_{Al} – число ядер ²⁷Al в образце-мониторе; λ (с⁻¹) – постоянная распада ³H; k_{β} – поправка, учитывающая потери за счет вылета ядер ³Н во время облучения; k_{ε} – поправка, учитывающая потери ³H из образца за счет его выхода в окружающую среду за время хранения; *tirr* (с) – время облучения (так как $t_{irr} \ll T_{1/2}^{3H} = 12,33$ года, поправкой на распад ³H за время облучения можно пренебречь).

Погрешность определения сечений образования ³Н в образцах рассчитывалась в соответствии с рекомендациями [24].

$$\Delta_{3H} \sigma =$$

$$= \sigma_{3H} \sqrt{\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^{2} + \left(\frac{\Delta N}{N}\right)^{2} + \left(\frac{\Delta}{\lambda}\right)^{2} + \left(\frac{\Delta k_{\beta}}{k_{\beta}}\right)^{2} + \left(\frac{\Delta k_{\varepsilon}}{k_{\varepsilon}}\right)^{2} + \left(\frac{\Delta t_{irr}}{t_{irr}}\right)^{2} + \left(\frac{\lambda}{\widehat{\Phi}}\right)^{2}}, (7)$$

Погрешность активности ³Н включает: статистическую погрешность определения площади пика с учетом активности фоновых образцов, погрешность определения эффективности регистрации излучения, определенная при калибровке, погрешность, возникающая при подготовке счетного образца (при выделении ³Н из образцов в системе A307 Sample Oxidizer).

4. Оценка потерь ³Н за счет его выхода из образца в окружающую среду за время хранения

Время, прошедшее от момента облучения образцов до момента выделения из них ³H, было достаточно длительным и составило от 5,9 до 13,6 года. В течение этого времени облученные образцы хранились при комнатной температуре в полиэтиленовых пакетиках, в которые они переупаковывались после облучения.

Расчет потерь ³Н за счет его выхода из образца в окружающую среду за время хранения был выполнен для каждого облученного ²⁷Al образцамонитора с использованием модели, рассматривающей три состояния водорода вблизи границы газовой фазы с поверхностью металла (газ – хемосорбированный монослой – твердый раствор) и описывающей переходы между состояниями аррениусовской кинетикой [25]. Для расчетов были использованы следующие параметры: частота колебаний атома ³Н в алюминии $v = 1,7 \cdot 10^{13}$ Гц; энергия хемосорбции водорода в алюминии $Q_c = -0,35$ эВ [26]; энергия растворения водорода в алюминии $Q_s = 0,173$ эВ [27]; энергия активации диффузии водорода в алюминии U = 0,5 эВ [28]; площадь поверхности газ – металл равна геометрической поверхности образца-монитора; адсорбционная емкость по водороду оценивалась по эмпирическому соотношение между атомным (металлическим) радиусом и величиной «посадочной площадки» для атома водорода, установленному для никеля [29].

Проведенные расчеты показали, что для ³H, растворенного в чистом алюминии, с течением времени характерен переход из объема образца на его поверхность и дальнейшее существование там в хемосорбированной форме. На рис. 4 показан начальный участок кинетических кривых распределения ³H по состояниям в алюминии, как видно, равновесие достигается за время менее 100 с, дальнейших изменений состояния атомов ³H не происходит. Наличие оксидной пленки на поверхности алюминиевых образцов дополнительно снижает выход ³H в газовую фазу за счет увеличения энергии активации хемосорбции.



Рис. 4. Изменение содержания ³Н в объеме и на поверхности алюминия при хранении образца в полиэтиленовом пакетике. 1 – хемосорбированный монослой, 2 – твердый раствор, 3 – газовая фаза

В табл. 2 представлены результаты расчета потерь 3 H в исследуемых 27 Al образцах-мониторах за счет его выхода из образца в окружающую среду за время хранения.

Таблица 2

Расчетные потери ³Н из ²⁷А1 образцов-мониторов за время хранения

Образцы (мишени, с которыми облучались образцы)	Время, прошедшее с момента облучения образцов до момента выделения ³ Н, лет	Потери ³ Н за время хранения, %
27 Al (⁵⁶ Fe, ^{<i>nat</i>} Cr)	от 5,9 до 8,1	$7,3 \cdot 10^{-7} \div 6,4 \cdot 10^{-5}$
²⁷ Al (^{<i>nat</i>} Ni, ⁹³ Nb)	от 6,8 до 8,5	$8,9 \cdot 10^{-8} \div 3,4 \cdot 10^{-5}$
27 Al (181 Ta, nat W)	от 6,9 до 8,5	$1,8 \cdot 10^{-6} \div 9,6 \cdot 10^{-5}$
²⁷ Al (^{<i>nat</i>} Pb, ²⁰⁹ Bi)	от 11,6 до 13,6	$3,3 \cdot 10^{-6} \div 2,3 \cdot 10^{-4}$

Как видно из табл. 2, расчетные потери ³Н за счет его выхода из образца в окружающую среду за время хранения не превышают $2,3 \cdot 10^{-4}$ % от его общего количества, присутствующего в образце на момент окончания облучения, что существенно ниже погрешности измерения активности ³Н. Реальные потери ³Н будут еще меньше за счет наличия дефектов в структуре и наличия оксидной пленки на поверхности образцов. Поправка на потери ³Н из образца за время хранения не вносит вклада в значения сечений образования ³Н в ²⁷Аl образцах-мониторах, при дальнейших расчетах ее не учитывали.

5. Оценка потерь ³Н за счет вылета во время облучения

Как указано в табл. 1, все ²⁷Al образцы-мониторы являются «тонкими» мишенями и имеют характерные толщины от 58 до 150 мг/см², что обуславливает потери образующихся высокоэнергетических ядер ³H за счет их вылета из облучаемого образца.

Для оценки возможных потерь ³Н в них во время облучения были вычислены дважды дифференциальные сечения образовавшихся ядер ³Н по углам и энергиям, а также построены спектры ядер ³Н в ²⁷Al образцах, металлических мишенях и ^{*nat*}C, который присутствует в полиэтилене. Для каждой из 11 энергии протонов в диапазоне от 40 до 2600 МэВ спектры ядер ³Н были рассчитаны под углами 167,5°±12,5°, 150,0°±5,0°, 130,0°±15,0°, 110,0°±5,0°, 100,0°±5,0°, 90,0°±5,0°, 70,0°±15,0°, 50,0°±5,0°, 20,0°±5,0° и 7,5°±7,5°, примеры таких спектров представлены на рис. 5–14.







Рис. 6. Спектры ядер ³Н, вылетевших из ²⁷Аl мишени под различными углами, облучаемой протонами с энергией 2600 МэВ



Рис. 7. Спектры ядер ³Н, вылетевших из *nat*Cr мишени под различными углами, облучаемой протонами с энергией 1600 МэВ



Рис. 9. Спектры ядер ³Н, вылетевших из *nat*Ni мишени под различными углами, облучаемой протонами с энергией 1200 МэВ



Рис. 11. Спектры ядер ³Н, вылетевших из *nat*Та мишени под различными углами, облучаемой протонами с энергией 800 МэВ



Рис. 8. Спектры ядер ³Н, вылетевших из ⁵⁶Fe мишени под различными углами, облучаемой протонами с энергией 1600 МэВ



Рис. 10. Спектры ядер ³Н, вылетевших из ⁹³Nb мишени под различными углами, облучаемой протонами с энергией 1200 МэВ



Рис. 12. Спектры ядер ³Н, вылетевших из ^{nat}W мишени под различными углами, облучаемой протонами с энергией 800 МэВ





Рис. 13. Спектры ядер ³Н, вылетевших из *nat* Рb мишени под различными углами, облучаемой протонами с энергией 2600 МэВ



Результаты расчетов показывают, что при облучении протонами с энергиями от 40 до 2600 МэВ образцов для всех материалов максимум спектра энергий образовавшихся ядер ³Н лежит в диапазоне от 10 до 20 МэВ, однако граничная энергия спектра, при которой в образце остается ~90 % всех ядер ³Н, достигает значения 60–65 МэВ.

Оценки возможных потерь ³H в образцах во время облучения были выполнены методом Монте-Карло на основании полученных спектров и зависимостей пробега ионов ³H в металле от их энергии, полученных с использованием программы SRIM [30]. Количественные оценки потерь ³H за счет вылета из образцов во время облучения с характерными для них размерами представлены в табл. 3.

Таблица 3

Облучаемые образцы	Потери ³ Н за счет вылета, %			
²⁷ Al	38÷75			
⁵⁶ Fe	$24 \div 50$			
^{nat} Cr	$16 \div 40$			
^{nat} Ni	$40 \div 64$			
⁹³ Nb	55 ÷ 69			
^{nat} Ta	$52 \div 71$			
^{nat} W	$55 \div 76$			
^{nat} Pb	53÷77			
²⁰⁹ Bi	58 ÷ 77			

Оценки потерь ³Н за счет вылета из образцов во время облучения

Из данных табл. З следует, что для реальной геометрии облучаемых образцов – «сэндвичей», из-за недостаточной толщины исследуемого алюминиевого слоя, кроме существенных потерь ³Н за счет его вылета, все предыдущие

слои служат дополнительными источником ядер ³Н, влетающих в алюминиевый слой образца при облучении.

Этим обстоятельством и определяется тот факт, что в данной работе определяются и приводятся не фундаментальные значения сечений образования ³H, а интегральные (т. е. сечения накопления ³H для «сэндвичей» в виде ячеек конкретного состава и геометрии), вычисляемые по формуле (6) без учета значений k_{ϵ} и k_{β} .

Экспериментальные результаты и их теоретическое моделирование

Полученные экспериментальные результаты были использованы для оценки предсказательной способности ядерных моделей [31]. Значения интегральных сечений образования ³Н в ²⁷Аl образцах-мониторах были промоделированы с учетом потерь ³Н с использованием программы МСNP6 (ядерные модели CEM03.03 и INCL4.5.5). В расчетах были заданы реальные параметры (толщина, диаметр, плотность, изотопный состав и последовательность слоевячеек) облучаемых «сэндвичей», включая толщину полиэтиленовых пакетиков, в соответствующих слоях-ячейках.

Тогда, если обозначить рассчитанные программой МСNP6 величины:

 P_i – количество ядер ³H, образовавшихся в соответствующей *i*-ой ячейке «сэндвича» (²⁷Al, ⁵⁶Fe, ^{nat}Cr, ^{nat}Ni, ⁹³Nb, ¹⁸¹Ta, ^{nat}W, ^{nat}Pb и ²⁰⁹Bi), нормализованное на 1 протон,

 M_i – количество ядер ³Н, влетевших в *i*-ую ячейку снаружи (через все поверхности),

 N_i – суммарное число ядер ³Н, пересекших поверхность *i*-ой ячейки (влетевшие + вылетевшие),

и ввести параметр R_i – количество ядер ³H, остановившихся в *i*-ой ячейке, то число ядер ³H X_i , которые при расчете историй были в *i*-ой ячейке, можно определить из двух выражений:

$$X_i = P_i + M_i \tag{8}$$

$$X_i = R_i + N_i - M_i \tag{9}$$

Выражения (8) и (9) позволяют вычислить величину R_i в виде

$$R_i = P_i + 2M_i - N_i, \tag{10}$$

Тогда интегральное сечение образования ³Н в каждом *i*-ой ячейке «сэндвича» можно представить в виде

$$\sigma_i = \frac{R_i S}{\rho_i V_i},\tag{11}$$

где σ_i (барн) – интегральное сечение образования ³Н в *i*-ой ячейке-образце; *S* (см²) – площадь образца; ρ_i (атом/см³) – атомная плотность *i*-го образца; *V_i* (см³) – объем *i*-ого образца.

Расчетные значения интегральных сечений образования ³Н в ²⁷Аl вместе с экспериментальными данными представлены на рис. 15–18.



Рис. 15. Экспериментальные и расчетные интегральные сечения образования ³Н в ²⁷Al образцах-мониторах в составе «сэндвичей» Fe-Al, Cr-Al



Рис. 17. Экспериментальные и расчетные интегральные сечения образования ³Н в ²⁷Al образцах-мониторах в составе «сэндвичей» Ta-Al, W-Al



Рис. 16. Экспериментальные и расчетные интегральные сечения образования ³Н в ²⁷Al образцах-мониторах в составе «сэндвичей» Ni-Al, Nb-Al



Рис. 18. Экспериментальные и расчетные интегральные сечения образования ³Н в ²⁷Al образцах-мониторах в составе «сэндвичей» ^{nat}Pb-Al, Bi-Al

Для определения предсказательной способности ядерных моделей использовались формулами (1–3)

Результаты вычислений $\langle F \rangle$, \overline{F} и $\Delta \overline{F}$ при сравнении экспериментальных данных с данными полученным при использовании ядерных моделей CEM03.03 и INCL4.5.5 представлены в табл. 4.

Из расчета факторов $\langle F \rangle$ видно, что для интегральных сечений образования ³Н в ²⁷Al образцах-мониторах программа МСNP6 с ядерной моделью INCL4.5.5 дает на 37 % более точный прогноз по сравнению с ядерной моделью CEM03.03.

Таблица 4

05	CEM03.03			INCL4.5.5		
Ооразец	$<\!\!F\!\!>$	\overline{F}	$\Delta \overline{F}$	<f></f>	\overline{F}	$\Delta \overline{F}$
²⁷ Al(⁵⁶ Fe)	1,79	1,57	1,51	1,23	0,87	1,22
$^{27}\text{Al}(^{nat}\text{Cr})$	2,14	1,78	1,69	1,17	0,98	1,18
$^{27}Al(^{93}Nb)$	4,31	3,12	2,68	2,64	1,76	2,34
²⁷ Al(^{nat} Ni)	5,21	3,79	2,78	2,78	2,16	2,02
$^{27}\text{Al}(^{nat}\text{W})$	2,74	2,57	1,45	1,73	1,37	1,62
27 Al(181 Ta)	2,62	2,43	1,47	1,71	1,27	1,66
$^{27}\text{Al}(^{nat}\text{Pb})$	2,26	2,17	1,29	1,63	1,17	1,62
²⁷ Al(²⁰⁹ Bi)	2,23	1,85	1,75	1,66	1,02	1,73
Суммарное значение для всех образцов ²⁷ Al	2,23	1,94	1,66	1,62	1,20	1,66

Расчетные значения фактора $\langle F \rangle$, \overline{F} и $\Delta \overline{F}$

Заключение

В представленной работе получены значения интегральных сечений реакции ${}^{27}\text{Al}(p, x){}^{3}\text{H}$ при энергиях протонов от 40 до 2600 МэВ, которые были использованы для оценки предсказательной способности программы МСNP6 с ядерными моделями СЕМ03.03 и INCL4.5.5. Показано, что ядерная модель INCL4.5.5 дает на 37 % более точный прогноз, чем СЕМ03.03, что связано с использованием в ней более совершенной модели деления.

Из полученных данных не представляется возможным сделать однозначные выводы о предсказательной способности ядерных моделей CEM03.03 и INCL4.5.5, поскольку существуют систематические погрешности эксперимента, обусловленные:

1) нестабильностью протонного пучка в плоскости облучения, что влияет на учет потерь ³Н во время облучения образцов;

2) потерями за счет вылета ³Н из облученных ²⁷Al образцов-мониторов за счет недостаточной толщины;

3) потерями ³Н из-за неплотного прилегания образцов друг к другу в «сэндвиче» во время облучения.

Благодарность

Авторы признательны за поддержку, оказанную Национальным Исследовательским Центром «Курчатовский институт», и частичную поддержку, полученную в ходе выполнения проектов МНТЦ и коллаборации с Лос-Аламосской лабораторией.

Список литературы

1. Currie L. A., Libby W. F., Woldgang R. L. Tritium Production by High-Energy Protons, Phys. Rev, 101, (1956), 1557–1563. 2. Goebel K., Schultes H., Zaehringer J. Production cross-sections of tritium and rare gases in various target elements, CERN Europ. Org. for Nuclear Res. Rep. # 64, (1964), 12–24.

3. Segel R. E., Chen T., RutledgeJr L. L., Maher J. V., Wiggins J., Singh P. P., Debevec P. T. Inclusive proton reactions at 164 MeV. Phys. Rev. C, 26, (1982) 2424–2432.

4. Mekhedov V. N. Formation of tritium in C, Al and Fe under the influence of protons with Ep = 130-660 MeV, Yad. Fiz. (1967), 5, 34–36.

5. Mekhedov B. N., Mekhedov V. N. Production of Tritium in Al, Sn, Pb, and Bi under the Influence of High-Energy Protons, Yad. Fiz., 11, (1970), 708–710.

6. Gonzalez-Vidal J., Wade W. H. Survey of Tritium-Producing Nuclear Reactions, Phys. Rev., 120, (1960), 1354–1359.

7. Merkel M., Munzel H. Formation of Tritons in Nuclear Reactions Induced by Protons up to 45 MeV. Radiochim. Acta 29 (1981) 173.

8. Lefort M., Simonoff G. N., Tarrago X. Tritium Production by High-Energy Protons, Nucl. Phys., 25, (1961), 216–247.

9. Alard J. P., Baldit A., Brun R., Costilhes J. P., Dhermain J., Fargeix J., Fraysse L., Pellet J., Roche G., Tamain J. C. Light-fragment production in P-nucleus interactions at 600 MeV. Astrophys. appl., Nuovo Cimento A, 30, (1975), 320–344.

10. Bogatin V. I., Litvin V. F., Lozhkin O. V., Perfilov N. A., Yakovlev Yu. P. Isotopic Effects in High-Energy Nuclear Reactions and Isospin Correlations of Fragmentation Cross Sections, Nucl. Phys. A, 260, (1976), 446–460.

11. Currie L. A. Tritium production by 6-Bev protons, Phys. Rev., 114, (1959), 878-880.

12. Brun P. C., Lefort M., Tarrago X. Contribution a l'etude du double pickup indirect mesure de la production de tritium par des protons de 82 et 105 MeV dans diverses cibles. Journal de Physique Vol. 23, p. 167–172, 1962.

13. Herbach a C.-M., Hilscher D., Jahnke U. et. al. Charged-particle evaporation and pre-equilibrium emission in 1,2 GeV proton-induced spallation reactions, Nucl. Phys. A, 765 (2006), 426–463.

14. Kuznetsov V. V., Mekhedov V. N. Formation of Tritium in Metals under the Action of 120–660 MeV Protons. JETP 35 (1958) 587.

15. Walton J. R., Yaniv A., Heymann D. et al. He and Ne Cross Sections in Natural Mg, Al, and Si Targets and Radionuclide Cross Sections in Natural Si, Ca, Ti, and Fe Targets Bombarded with 14- to 45-MeV Protons (1973).

16. Mashnik S. G., Kerby L. M. MCNP6 fragmentation of light nuclei at intermediate energies NIM A, 764(2014) 59–81.

17. Titarenko Yu. E., Batyaev V. F., Butko M. A. et. al. Verification of highenergy transport codes on the basis of activation data. Phys. Rev. C, 84, (2011), 064612–12011.

18. Titarenko Yu. E., Batyaev V. F., Belonozhenko A. A., Borovlev S. P. et. al. Experimental and Theoretical Study of the Residual Nuclide Production in 40–2600 MeV Proton-Irradiated Thin Targets of ADS Structure Materials, IAEA, IAEA Nuclear Data Section, Vienna International Centre, A-1400 Vienna, Austria, INDC(CCP)-0453, October 2011.
19. Titarenko Yu. E., Batyaev V. F., Titarenko A. Yu., Butko M. A. et. al. Measurement and simulation of the cross sections for nuclide production in ⁵⁶Fe and ^{nat}Cr targets irradiated with 0,04- to 2,6-GeV protons. Physics of atomic nuclei, 2011, Vol. 74, No. 4, p. 523–536.

20. Titarenko Yu. E., Batyaev V. F., Titarenko A. Yu., Butko M. A. et. al. Measurement and simulation of the cross sections for nuclide production in ⁹³Nb and ^{nat}Ni targets irradiated with 0,04- to 2,6-GeV protons. Physics of atomic nuclei, 2011, Vol. 74, No. 4, p. 537–550.

21. Belanov S. V., Kashirin I. A., Malinovskiy S. V., Egorova M. E. et. al. The method of identifying radionuclides with the use of a liquid scintillation counter. RF Patent 2 120 646, 1997;

22. Belanov S. V., Kashirin I. A., Malinovskiy S. V., Ermakov A. I. et. al. The method of identifying radionuclides with the use of a liquid scintillation counter. RF Patent 98 106 407, 1998;

23. Kashirin I. A., Ermakov A. I., Malinovskiy S. V., Belanov S. V. et. al. Liquid scintillation determination of low level components in complex mixtures of radionuclides. Applied Radiation and Isotopes, 53, 303–308 (2000).

24. JCGM 100:2008, GUM 1995 with minor corrections, GUM Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, First edition, September 2008.

25. Pisarev A. A., Ogorodnikova O. V. Elementary Processes near the Interface between Hydrogen Gas and Solid. – Journal of Nuclear Materials 248 (1997), 52–59.

26. Holden S. J., Rossington D. R. Hydrogen Adsorption on Silver, Gold, and Aluminum. Studies of Parahydrogen Conversion. – Journal of Physical Chemistry 68 (1964), 5, 1061–1067.

27. Никифоров Г. Д. Металлургия сварки плавлением алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1972. 264 с.

28. Денисов Е. А., Компаниец Т. Н., Курдюмов А. А., Димовасили Е., Иоанну П. Исследование водородопроницаемости алюминия методом концентрационных импульсов. – Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-04. Сборник докладов Второго международного семинара. – Саров, РФЯЦ ВНИИЭФ, 2005. С. 62–70.

29. Трепнел Б. Хемосорбция. – Пер. с. Англ. – М.: Изд-во иностр. литры, 1958. 328 с.

30. SRIM – The stopping and Range of Ions in Matter, http://www.srim.org.

31. Titarenko Yu. E., Batyaev V. F., Chauzova M. V., Kashirin I. A. et. al. Determination of integral cross sections of ³H in Al foils monitors irradiated by protons with energies ranging from 40 to 2600 MeV, 12th International Conference on Nucleus-Nucleus Collision (NN2015). June 21–26, 2015, Catania, Italy. EPJ Web of Conferences 117, 05009 (2016).

Т-С ДИАГРАММА ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ СИСТЕМЫ Рd-D

А. Н. Морозов

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина morozov@kipt.kharkov.ua

Представлена Т-С диаграмма фазовых состояний системы Pd-D и предложена кристаллическая структура гидридов палладия (β- и γ-фаз).

Введение

Сведения о равновесии в системах металл–водород довольно обширны [1–5]. Однако, большинство из имеющихся диаграмм системы металл–водород представляют собой проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура-состав. Эти диаграммы не во всех случаях, строго говоря, могут быть использованы для определения состава существующих в равновесии фаз. В монографии [6] подчеркнута существенная роль внешнего давления водорода на фазовое равновесие систем металл-газ. Так, в работе [7], для четырех различных давлений водорода (1 атм., 10^{-2} атм., 10^{-3} атм., 10^{-5} атм.) приведены диаграммы состояния системы Zr-H, показывающие наличие изменений на T-с диаграммах фазового состава системы в зависимости от внешнего давления водорода.

Помимо этого, в системах металл-водород необходимо различать два типа равновесия, обусловленных наличием либо отсутствием обмена между водородом, содержащимся в металле, и окружающим его молекулярным водородом. Второй тип равновесия реализуется при низких парциальных давлениях водорода либо при его отсутствии. В этом случае устойчивость фазовых состояний системы металл-водород определяет кристаллическая решетка металла. Именно такие диаграммы представляют значительный научный интерес для теории и практики гидридных технологий.

Для рассматриваемой системы Pd-H(D) влияние внешнего давления водорода (дейтерия) есть экспериментально установленным фактом. Так, например, при внешнем давлении водорода $P \sim 21$ бар область сосуществования α - и β -фаз простирается до температуры ~590 К [8–10], а при отсутствии внешнего давления – до температуры ~340 К [11]. Кроме того, для внешнего давления ~13 кбар атомное соотношение H(D)/Pd = 1 может быть достигнуто при температуре ~300 К [12], такая же концентрация при насыщении ионной имплантацией (в отсутствии внешнего давления) сохраняется в образце до температуры ~160 К [11].

Исследованиям, направленным на изучение местоположения атомов водорода (дейтерия) в кристаллической решетке палладия, посвящен ряд работ (например, [10, 13–16]). Ferguson [13] и Anderson [14] методом нейтронной дифракции зарегистрировали, что атомы водорода в решетке палладия при температурах ниже 50 К находятся как в октаэдрических, так и в тетраэдрических междоузлиях, а при температурах выше 50 К – только в октаэдрических междоузлиях. Это хорошо согласуется с результатами работ, в которых была достигнута максимальная концентрация H(D)/Pd = 1,0 при насыщении палладия водородом (дейтерием) из газовой фазы [12, 17–18] и ионной имплантацией [11]. Следует отметить, что в работе [19] получена концентрация $H/Pd \sim 1,2$ (имплантация ионов водорода при ~35 К).

Несмотря на то, что из всех систем металл-водород внимание исследователей раньше всего привлекла система Pd-H [20], которая в последующем интенсивно исследовалась, фазовая диаграмма этой системы не построена. В литературе [6, 10, 21–23] приводятся изотермы растворимости водорода в палладии для различных значений температуры и давления (см. рис. 1)

В настоящей работе на основе анализа литературных данных и наших экспериментальных результатов [11] построена Т-С диаграмма состояния системы Pd-D, а также предложена кристаллическая структура β-и γ-гидридов палладия.

Фазовая диаграмма

На современном этапе развития представлений о поведении водорода в палладии общепринято, что при наполнении палладия водородом вначале возникает α -фаза, твердый раствор водорода в палладии. Рост α -фазы прослеживался с помощью рентгеноструктурного анализа по плавному изменению параметра решетки палладия от 0,3890 до 0,3894 нм [24–27]. Предельно достижимая концентрация водорода в α -фазе составляет ~0,05 [4] и убывает с понижением температуры.

Дальнейшее увеличение концентрации водорода в палладии приводит к возникновению β -фазы (β -гидрида Pd), которую, например Левинский [6], назвал как богатый водородом β -твердый раствор. Это сопровождается появлением на рентгенограммах дифракционных линий с увеличенным параметром решетки а = 0,402 нм, при этом параметр решетки возрастает скачком и в дальнейшем остается неизменным вплоть до достижения концентрации H/Pd ~ 0,5 – 0,6 (H/Pd – атомное соотношение) [25–28]. На рис. 1 пунктиром обозначена область сосуществования α - и β -фаз.

В области концентраций 0,5–0,6 < H/Pd \leq 1 происходит очередной рост параметра решетки Pd [25–26, 29], который сопровождается изменением энергетического состояния атомов водорода в решетке металла и образованием γ фазы [11]. На рис. 2 представлены данные по изменению постоянной кристаллической решетки α -, β - и γ -фаз в зависимости от концентрации водорода в палладии. Из рисунка видно, что каждая фаза имеет постоянный параметр кристаллической решетки. При этом возникновение γ -фазы не проявляется отчетливой ступенькой в изменении параметра кристаллической решетки. Это можно объяснить предположив, что выделения γ -фазы представляют собой образования, в центре которых имеется ядро с локальной стехиометрией 1:1, окруженное облаком дейтерия, в пределах которого концентрация плавно



Рис. 1. Изотермы растворимости водорода в системе палладий-водород [6, 10, 22, 23, 24]

убывает от центра к периферии, изменяясь от величины D/Pd = 1 до 0,5 [11]. В пределах облака, окружающего ядро γ -фазы изменения параметра подрешетки металла варьируется в зависимости от концентрации дейтерия. Этим обстоятельством, по-видимому, и объясняется тот факт, что рентгеноструктурные исследования указывают на плавный рост параметра подрешетки палладия при повышении концентрации дейтерия от ~0,55 до 1,0 [29]. При общей концентрации дейтерия в образце близкой к 1,0 ядра γ -фазы почти полностью перекрываются, однако и в этом случае имеется некоторая доля атомов дейтерия в стадии непрерывной миграции.

Этот результат совместно с данными о линейном увеличении объема образца (см. рис. 3) по мере увеличения концентрации водорода в нем [27, 30–34], свидетельствуют, что β - и γ -фазы возникают в виде отдельных выделений, общий размер которых растет до полного фазового перехода во всем объеме. Это достигается при общей концентрации дейтерия в палладии H/Pd = 0,5, для β -фазы, и H/Pd = 1,0, для γ -фазы [11].

В работе [11] методом термодесорбционной спектроскопии определены как температурные диапазоны существования α-, β- и γ-фаз системы Pd-D так и концентрация дейтерия в образовавшися гидридных фазах. По результатам



Рис. 2. Параметры кристаллических решеток α-, β- и γ-фаз системы Pd-H в зависимости от концентрации водорода. ○ – Rosenhall [25];
Δ – Krüger and Gehm [26]; □ – Schirber and Morosin [29]; ∇ – Linde data [28]



Рис. 3. Относительное изменение объема палладия $\Delta V/V$ в зависимости от концентрации водорода: (1) – Ribaupierre and Manchester data [31]; (2) – Hanawalt data [32]; (3) – Yamada data [33]; (4) – Maeland and Flanagan data [34]; (5) – Aben and Burgers data [27]

исследований выделения дейтерия построены кривые отжига, приведенные на рис. 4. Ступенчатый характер кривых свидетельствует о фазовых переходах при отжиге. Горизонтальные участки на кривых соответствуют стабильным состояниям фаз, а крутоспадающие – области фазового перехода. О таком методе обнаружения новых фаз (путем построения кривых отжига) говорится, например, Фастом в монографии [8]). Кривые, приведенные на рис. 4, а, иллюстрируют поведение при отжиге β-фазы для различных концентраций дейтерия в палладии. Качественно одинаковый ход этих кривых при различных концентрациях согласуется с представлениями об образовании В-фазы в виде отдельных выделений, локальная концентрация дейтерия в которых соответствует стехиометрии В-фазы. С ростом концентрации дейтерия в палладии количество выделений β-фазы и их размер растет до тех пор, пока не заполнит весь объем образца. Это достигается при общей концентрации дейтерия в палладии 0,5. Дальнейшее, даже незначительное, увеличении концентрации приводит к появлению γ-фазы (см. рис. 4, b). Выделения γ-фазы возникают в объеме металла, в котором уже присутствует β-фаза. С ростом концентрации дейтерия в палладии возрастает количество выделений у-фазы (см. рис. 4, с). Появление у-фазы приводит, как мы уже отмечали выше, к увеличению параметра решетки металла в том объеме, где возникают выделения у-фазы. Именно это обстоятельство служит причиной модификации β-фазы в В'-фазу. При этом локальная концентрация дейтерия в β' -фазе остается такой же, как и в исходной β -фазе, т. е. 0,5. Насыщение в γ -фазе достигается при общей концентрации дейтерия в палладии равным 1,0. Соответственно, локальная концентрация дейтерия, приходящаяся на γ -фазу равна 1 – 0,5 = 0,5.



Рис. 4. Кривые отжига, иллюстрирующие изменение фазового состава в системе Pd-D в зависимости от изменения концентрации имплантированного дейтерия: а – для D/Pd ~ 0,08, D/Pd ~ 0,33 and D/Pd ~ 0,48; b – for D/Pd ~ 0,54; с – for D/Pd ~ 0,84 [11]

На основе вышеизложенного построена Т-с диаграмма фазового состояния системы Pd-D при отсутствии внешнего давления дейтерия, которая представлена на рис. 5 (*T* – температура, с – концентрация дейтерия/водорода, *P* – внешнее давление дейтерия/водорода $\leq 10^{-4}$ Па). При построении диаграммы в качестве верхней границы существования фаз приняты температуры максимумов пиков в спектрах термодесорбции дейтерия из палладия [11]. В соответствии с этим, α -фаза существует до температуры ~400 К, β -фаза – ~320 К; γ -фаза – ~160 К. Согласно результатам работы [11] β '-фазе следовало бы приписать температура распада ~220 К. Однако, учитывая генетическую связь образования γ - и β '-фаз, разумно предположить, что при изохронном отжиге после распада γ -фазе, имеющую температуру распада ~320 К. Изложенные выше рассуждения учтены в представленной фазовой диаграмме системы Pd-D.

Из рис. 5 видно, что концентрация дейтерия в α -фазе с ростом температуры возрастает и достигает максимального значения ~0,05 при температуре ~320 К. Дальнейший рост температуры приводит к уменьшению концентрации дейтерия в палладии, вплоть до полного выделения его при температуре ~400 К. Область сосуществования α - и β -фаз простирается до общей концентрации дейтерия в палладии 0,5, при которой весь объем образца переходит в β -фазу.

Диапазон концентраций 0,5–1,0 является областью сосуществования β -, β '- и γ -фаз. При концентрации 1,0 в объеме образца сосуществуют только γ - и β '-фазы. Экспериментальные результаты работы [11] позволяют записать соотношение для этих фаз:

$$n_{\gamma} = n_{\beta}, \tag{1}$$

где n_{γ} и n_{β} – общие концентрации дейтерия, выделившегося в γ - и β '-фазах, соответственно. Т. к. β '-фаза представляет собой модифицированную β -фазу, имеет место соотношение:

$$n_{\beta} + n_{\beta'} = 0,5, \qquad (2)$$

где n_{β} и $n_{\beta'}$ – общие концентрации дейтерия, выделившегося в β - и β' -фазах, соответственно. Приведенные уравнения (1) и (2) позволяют рассчитать, зная общую концентрацию дейтерия в палладии, вклад каждой фазовой компоненты.



Рис. 5. Т-С диаграмма фазовых состояний системы Pd-D (при внешнем давлении водорода $P \le 10^{-4}$ Па)

Кристаллическая структура

В работе [11] показано, что β-фаза имеет стехиометрию Pd₂D и дейтерий образует устойчивую подрешетку в палладии. Исходя из представления, что атомы дейтерия в палладии находятся в заряженном состоянии, только в октаэдрических междоузлиях и на одинаковом расстоянии друг от друга, можно представить как кинетику процесса заполнения ГЦК-решетки палладия дейтерием, так и окончательное размещение атомов дейтерия в β-фазе (гидрид палладия Pd₂D). На рис. 6 представлена кристаллическая структура β-фазы. Подрешетка дейтерия в β-фазе представляет собой структуру алмаза, что согласуется с результатами нейтронографических исследований работы [13]. В спектрах, приведенных на рис. 7 отчетливо видно изменение дифракционной картины гидрида палладия по сравнению с палладием, что проявляется в изменении интенсивности дифракционных линий. Наиболее интенсивной стала первая линия, которая является результатом наложения дифракции нейтронов как от решетки палладия, так и подрешетки водорода (наиболее интенсивная линия структуры алмаза). Эти данные являются дополнительным аргументом о представлении, что кристаллическая структура подрешетки дейтерия в гидриде палладия – алмазная.

При неупорядоченном (хаотическом) заполнении дейтерием октаэдрических междоузлий при образовании В-фазы, как утверждает ряд авторов [8, 24, 35], следует ожидать такого же неупорядоченного размещения дейтерия, связанного с у-фазой. В этом случае, в связи с неразличимостью атомов дейтерия, принадлежащих разным фазам, следовало бы ожидать и исчезновения различия между фазами, т. е. возникновение единой фазы, свойства которой, в принципе, могут отличаться от свойств составляющих фаз. Однако, как видно из рис. 4 смешивания γ- и β-фаз не происходит. Поведение γ- и β(β')-фаз свидетельствует о том, что мы имеем дело со смесью двух независимых фаз, каждая из которых обладает собственными термодинамическими параметрами. Такое поведение, возможно только в том случае, если β-фаза с самого начала имеет упорядоченное расположение атомов дейтерия в кристаллической решетке, т. е. дейтерий образует устойчивую подрешетку в металле. В этом случае, как следствие, дейтерий у-фазы образует собственную подрешетку в палладии. Структура этой решетки должна представлять собой разность между решеткой, образованной всеми октаэдрическими междоузлиями в палладии минус октаэдрические междоузлия, занятые подрешеткой дейтерия в β-фазе. На рис. 8 приведена кристаллическая структура гидрида палладия



Рис. 6. Кристаллическая структура дейтерида палладия Pd₂D (β-фаза)



Рис. 7. Спектры дифракции нейтронов для системы PdH_{0,657} и чистого палладия при комнатной температуре [13]



Рис. 8. Кристаллическая структура дейтерида палладия PdD (γ-фаза)

со стехиометрией PdD, где отчетливо видны кристаллические структуры подрешеток палладия и дейтерия в β' - и γ -фазах. Следует подчеркнуть, что эти две кристаллические структуры (β' - и γ -фазы), образующие две устойчивые подрешетки дейтерия в палладии не смешиваются, о чем свидетельствуют различные термодинамические характеристики (температурные диапазоны устойчивости, энергии активации развала) этих фаз [11].

Выводы

При насыщении палладия водородом вначале образуется твердый раствор водорода в палладии (α-фаза): ГЦК-структура с параметром решетки 0,3894 нм.

Увеличение концентрации внедренного дейтерия/водорода сопровождается образованием β-гидрида палладия со стехиометрией Pd₂D. Параметр решетки ГЦК структуры β-гидрида палладия а = 0,402 нм. Подрешетка дейтерия в β-фазе представляет собой структуру алмаза.

При дальнейшем увеличении концентрации внедренного дейтерия/водорода образуется γ -гидрид палладия со стехиометрией PdD. Этот гидрид имеет структуру типа NaCl с параметром решетки а ~ 0,408 нм.

При отсутствии внешнего давления дейтерия ($P \le 10^{-4}$ Па) распад твердого раствора водорода в палладии (α -фаза) происходит при температуре ~400 K, гидрида Pd₂D (β -фаза) при ~320 K, гидрида Pd₂D (γ -фаза) при ~160 K.

На основе данных о температурных диапазонах существования гидридных фаз в палладии построена Т-с диаграмма фазового состояния системы Pd-D.

Список литературы

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. т. 1. М.: Металлургиздат, 1962, 608 с.; т. 2. М.: Металлургиздат, 1962, 609 с.

2. Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов. т. 1. М.: Металлургия, 1970, 456 с.; т. 2. М.: Металлургия, 1970, 472 с.

3. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. т. 2. М.: Металлургиздат, 1962.

4. Лякишев Н. П. (Ред.) Диаграммы состояния двойных металлических систем. т. 2. М.: Машиностроение, 1997, 1024 с.

5. Manchester F. D. (Ed) Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys, ASM Internation, Materials Park, OH, 2000.

6. Левинский Ю. В. р-Т-х- Диаграммы состояния двойных металлических систем. т. 1. М.: Металлургия, 1990, 400 с.; т. 2. М.: Металлургия, 1990, 400 с.; Левинский Ю. В. Диаграммы состояния металлов с газами. М.: Металлургия, 1975, 295 с.

7. Левинский Ю. В., Андриевский Р. А., Бойко Е. Б. Металлы, т. 1, с. 182 (1975).

8. Fast J. D. Interaction of Metals and Gases. Vol. 2, New York, Academic Press, c. 289 (1971).

9. Gillespie L. J., Downs, J. Am. Chem. Soc. Vol. 61, c. 2496 (1939).

10. Lewis F. A., Alodejem A. (Eds.) Solid State Phenomena, Vol. 73–75, Hydrogen in Metal System II, Switzerland, 2000; F. A. Lewis, The Palladium Hydrogen System, London, New York, Academic Press. 1967.

11. Rybalko V. F., Morozov A. N., Neklyudov I. M., Kulish V. G. Observation of new phases in Pd-D systems. Phys. Lett., Vol. 287A, p. 175 (2001).

12. Baranowski B. in: Hydrogen in Metals II, Alefeld G., Völkl J. (Eds.). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.

13. Ferguson G. A., Schindler A. I., Tanaka T., Morita T. Neutron Diffraction Study of Temperature-Dependent Properties of Palladium Containing Absorbed Hydrogen. Phys. Rev., Vol. 137, p. 483 (1965).

14. Anderson I. S., Ross D. K., Carlile C. J. The structure of the γ phase of palladium deuteride. Physics Letters A, Vol. 68, N 2, p. 249 (1978).

15. Bugeat J. P., Ligeon E. Lattice location and trapping of hydrogen implanted in FCC metals. Physics Letters A, Vol. 71, N 1, p. 93 (1979).

16. Jacobs J. K., Manchester F. D. Thermal and motional aspects of the 50 K transition in PdH and PdD. Journal of the Less Common Metals, Vol. 49, p. 67 (1976).

17. Tkacz M., Baranowski B. Roczn. Chemii. Vol. 50, p. 2159 (1976).

18. Skoskiewicz T., Szafranski A. W., Bujnowski W., Baranowski B. J. Phys. C. Vol. 7, p. 2670 (1974).

19. Möller W., Besenbacher F., Bottiger J. Saturation and isotope mixing during low-temperature implantations of hydrogen into metals. Applied Physics A, Vol. 27, N 1, p. 19 (1982).

20. Graham T. Phil. Trans. Roy. Soc. Vol. 156, p. 415 (1866).

21. Gillespie L. J., Galstaun L. S. The Palladium-Hydrogen Equilibrium and New Palladium Hydrides. J. Amer. Chem. Soc., Vol. 58, N 12, p. 2565 (1936).

22. Levine P. L., Weale K. E. Trans. Farad. Soc. Vol. 56, p. 357 (1960).

23. Перминов П. С., Орлов А. А., Фрумкин А. Н. ДАН СССР, т. 84, с. 749 (1952).

24. Wicke E., Brodowsky H. in: Hydrogen in Metals II. Alefeld G., Völkl J. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.

25. Rosenhall G. Ann. Phys. Vol. 18, p.150 (1933).

26. Kr ger F., Gehm G. Ann. Phys. Vol. 16, p. 174 (1933).

27. Aben P. C., Burgers W. G. Trans. Faradey Soc. Vol. 58, p. 1989 (1962).

28. Galaktionova N. A. Hydrogen in Metals, Moscow, 1959 (in Russian).

29. Schirber J. E., Morosin B. Phys. Rev. B. Vol. 12, p. 117 (1975).

30. Peisl H. in: Hydrogen in Metals I. Alefeld G., Völkl J. (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.

31. Ribaupierre Y., Manchester F. D. J. Phys. C: Solid State Phys. Vol. 7, p. 2126 (1974).

32. Hanawalt J. D. Phys. Rev. Vol. 33, p. 444 (1929).

33. Yamada M. Phil. Mag. Vol. 45, p. 241 (1923).

34. Maeland A. J., Flanagan T. B. J. Phys. Chem. Vol. 68, p. 1419 (1964).

35. Андриевский Р. А, Уманский Я. С. Фазы внедрения. М.: Наука, с. 240 (1977).

СЕКЦИЯ 2

ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА НА СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ, СВЯЗАННЫЕ С ПРИСУТСТВИЕМ ВОДОРОДА В РЕАКТОРНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

И. И. Чернов, М. С. Стальцов, Б. А. Калин, И. А. Богачев, Л. Ю. Гусева, Ю. М. Гаспарян, В. С. Ефимов, А. А. Писарев

> НИЯУ МИФИ, Москва *E-mail: i_chernov@mail.ru*

Освещены некоторые проблемы водорода в основных реакторных конструкционных материалах активных зон. Рассмотрены циркониевые сплавы, стали, ванадиевые сплавы, а также синергетическое действие водорода и гелия на радиационную стойкость. Отдельное внимание уделено собственным экспериментальным результатам по исследованию влияния химического состава и структурно-фазового состояния реакторных сталей и ванадиевых сплавов на захват и удержание водорода.

Введение

Водород является одной из причин деградации свойств конструкционных материалов ядерных реакторов и термоядерных реакторов будущего (ТЯР), приводя к сокращению срока службы их конструктивных элементов [1–6]. Наряду с водородом в реакторных конструкционных материалах накапливается значительное количество гелия, который совместно с водородом ухудшает эксплуатационные свойства материалов, при этом часто проявляется эффект синергизма [6–8].

Водород неизбежно присутствует во многих технологических и эксплуатационных процессах и значительно влияет на работоспособность конструктивных элементов. За редким исключением, водород всегда ухудшает механические свойства металлов, вызывая «водородную хрупкость». Отрицательный эффект от присутствия водорода сказывается при невысоких температурах, когда растворимость его в металлах мала; с ростом температуры влияние водорода, как правило, снижается за счет увеличения растворимости, хотя в некоторых случаях водородная хрупкость наблюдается и при высоких температурах.

Влияние водорода на различные свойства металлов и сплавов условно можно разделить на три основные группы проявлений [9].

• Обратимое водородное охрупчивание.

• Образование в сплавах новых водородосодержащих соединений (гидридов, СН4 и др.), которые, во многих случаях приводят к *необратимому* водородному охрупчиванию. • Образование в материалах несплошностей (включая отрицательную роль водорода в радиационном распухании реакторных конструкционных материалов).

Особенность поведения водорода в материалах – *стремление его к локализации*, что может привести к серьезным последствиям в поведении материалов в эксплуатационных условиях даже при *ничтожных* концентрациях водорода. Существуют две природы локализации водорода:

• даже в совершенной кристаллической структуре металла энергетически не выгодно равномерное распределение растворенного водорода, а выгодно образование локализаций (комплексов, кластеров и т. п.);

сегрегация водорода в дефектах кристаллической структуры.

Отсюда следует *первый* практически важный вывод. Значимость *локали*зации для поведения материалов при наличии водорода обусловлена тем, что именно дефекты кристаллов, их тип и свойства контролируют поведение конструкционных материалов в эксплуатационных условиях. Локальная концентрация водорода в дефектах структуры может превышать среднее значение до 10⁴ раз, достигая в атомных пропорциях соотношения 1 ат. Ме / 1 ат. Н.

Адсорбция и абсорбция водорода на поверхности и в объеме материалов происходит *избирательно*, а именно – преимущественно в местах с *макси-мальной свободной энергией*: на дефектах структуры, участках выхода дислокаций и самих дислокациях, межкристаллитных границах, в плоскостях скольжения, в порах и пузырьках, на границах вторых фаз и других видов включений и т. п.

Второй практически важный вывод. В действительности, поведение материалов определяет водород, локализованный в дефектах кристаллической структуры, а его интегральная концентрация в металле (макроконцентрация) в общем случае ни о чем не свидетельствует, т. е. по макроконцентрации невозможно предсказать меру опасности водородной деградации.

В настоящее время основными реакторными конструкционными материалами являются циркониевые сплавы, стали различного класса, перспективными являются ванадиевые сплавы. Основными каналами накопления изотопов водорода в реакторных материалах являются [9]:

• водород, выделившийся при коррозионном взаимодействии металла с водой (ВВЭР);

• радиолиз воды (ВВЭР);

• окисление циркония (ВВЭР);

• водород, специально вводимый в первый контур для нейтрализации окисляющих радикалов (ВВЭР);

• разложение аммиака и гидразин нитрата, используемых на российских АЭС для обеспечения необходимого качества теплоносителя;

• диссоциация водорода, содержащегося в металле в молекулярном виде или в виде метана (CH4);

• коррозия корпуса и других материалов первого контура по реакции 3Fe + 4H2O = Fe3O4 + 4H2;

• трансмутационные реакции типа (*n*, *p*) (БР и ТЯР);

• излучение из плазмы (ТЯР).

В материалах реакторов на быстрых нейтронах и ТЯР наряду с водородом всегда присутствует гелий [1].

1. Водород в циркониевых сплавах

Водород в β -Zr растворяется в большом количестве (рис. 1); растворимость водорода в α -Zr при эвтектоидной температуре достигает 6,1 ат. %, а затем резко снижается и при комнатной температуре уже при содержании 0,0015 ат. % Н наблюдаются гидриды циркония. Система Zr-H характеризуется наличием трех гидридов: γ -ZrH (ГЦТ), δ -ZrH₂ (ГЦК) и ϵ -ZrH₂ (ГЦТ). Равновесной (стабильной) фазой является δ -фаза.

Водород резко снижает пластичность циркониевых сплавов, причем с увеличением его концентрации снижение пластичности начинается при бо́льших температурах (рис. 2).



Рис. 1. Диаграмма состояния Zr-H [1]



Рис. 2. Влияние температуры и содержания H₂ на пластичность при растяжении образцов циркалоя [1, 4]

Наибольшее охрупчивание циркониевых сплавов вызывают пластинчатые выделения гидридов, ориентированные перпендикулярно направлению действия растягивающих напряжений. В связи с этим был введен критерий отбраковки труб [1, 4]: $f_n = f_{45}/f_{oбщ}$, где f_{45} – число гидридных пластин с нормалями, ориентированными к радиусу трубы под углом более 45° , $f_{oбщ}$ – общее количество гидридов. У разных производителей $f_n = 0, 1...0, 3$.

Наличие остаточной влаги внутри твэльной трубки вызывает локальное гидрирование, которое может привести к образованию сквозной трещины в оболочке (рис. 3).





100 мкм

б

Рис. 3. Образование гидрида типа «солнечный взрыв» (sunburst) на внутренней поверхности оболочки твэла [1, 4]: начальный этап формирования гидрида (а), гидрид типа «солнечный взрыв» (б), образование сквозной трещины в оболочке твэла, вызванной гидридом (в)

Еще одно неприятное последствие наличия водорода в цирконии – замедленное гидридное растрескивание (ЗГР), схема развития которого представлено на рис. 4. Водород накапливается в вершине дефекта и при превышении его растворимости в цирконии образуется гидрид (рис. 4, *a*). Под действием действующих напряжений σ происходит формирование трещины в хрупком гидриде (рис. 4, *б*), однако затем она останавливается в вязком металле. Далее гидрид перерастворяется и водород вновь накапливается в вершине трещины (рис. 4, *в*), и этот процесс продолжается до образования сквозной трещины. Эффект ЗГР ускоряется при термоциклировании [1].



Рис. 4. Схема распространения трещины при ЗГР [1, 10, 11]: накопление водорода (а); растрескивание (б) и перерастворение гидрида (в)



Рис. 5. Зависимость скорости развития трещины *v* от коэффициента интенсивности напряжения K_l в сплаве Zr–2,5 % Nb ($C_{\rm H} = 0,01$ %): 1 – обычное состояние;

2 - повышенное «загрязнение» [1, 12]

Развитие гидридной трещины носит пороговый характер (рис. 5). Начиная с некоторой величины коэффициента интенсивности напряжения *K1* скорость роста трещины резко возрастает. Эта величина может быть названа критическим коэффициентом интенсивности напряжений для гидридного растрескивания Кп.

Из результатов, представленных на рис. 5, видно, что *Кл*н может существенно зависеть от состояния материала, в частности, от степени его чистоты. Если принять, что при производстве канальных труб *CANDU* и РБМК могут быть пропущены дефекты размером до l = 100 мкм, то, используя формулу $l = 0.39(K_{IH}/\sigma)^2$ и данные рис. 5, можно вычислить, что для развития трещины нужны окружные напряжения

~600 МПа. Обычно такие напряжения редко встречаются в канальных трубах. Для развития трещины в материале с повышенным содержанием примесей σ составляет около 300 МПа. Именно такие условия могут возникнуть при изготовлении канальных труб в процессе холодного передела и, особенно, при заключительной операции правки. Нейтронное облучение еще больше уменьшает значение *Ки* (см. рис. 5).

Таким образом, ЗГР возможно при незначительных концентрациях водорода, но высоких напряжениях. Поэтому оно чаще происходит в начальный период эксплуатации, когда остаточные напряжения еще не прорелаксировали. После длительной эксплуатации, когда напряжения уже недостаточны для продвижения трещин, существует другая опасность – дальнейшее понижение трещиностойкости за счет накопления водорода и переориентации гидридов [1, 2, 4].

В связи с этим в настоящее время полагают, что охрупчивание за счет совместного действия облучения и накопленного водорода может стать *одним* из факторов, ограничивающих ресурс технологических каналов в реакторах типа *CANDU* и PБМК [1].

2. Водород в реакторных сталях

Охрупчивание перлитных сталей, используемых для корпусов реакторов, возможно не только под действием нейтронного облучения, но также и в результате наводороживания (рис. 6). Этот процесс может быть особенно заметным для корпусов без защитной плакировки из коррозионно-стойкой стали (некоторые корпуса реакторов ВВЭР-440) [9, 13]. Количество водорода, поглощаемого сталью, зависит от температуры облучения и возрастает с увеличением флюенса нейтронов [1]. *Радиационно-водородное охрупчивание* перлитных сталей наблюдается при $T_{\rm oбл} < 200$ °C и при концентрациях водорода более 4,5 ppm. Рабочие температуры корпусных сталей реакторов ВВЭР и др. лежат в интервале 250–340 °C. При этих температурах водород в основном выделяется из стали.



Рис. 6. Влияние температуры облучения и содержания водорода на прочность (\Box , \blacksquare , \triangle) и пластичность (O, \bullet , \blacktriangle) стали 15X2MФА [1]: O, \Box – без облучения; \bullet , \blacksquare – $T_{0 \delta \pi} = 100 \div 150$ °C, $\Phi_{\rm H} = 2,5 \cdot 10^{24} \,{\rm m}^{-2}$; \triangle , \blacktriangle – $T_{0 \delta \pi} = 300 \div 350$ °C, $\Phi_{\rm H} = 1,5 \cdot 10^{24} \,{\rm m}^{-2}$



Рис. 7. Кинетика выделения при 300 °C «радиационного» (1) [$\Phi = 2,7\cdot 10^{24}$ м⁻², $T_{\rm oбл} = 125$ °C] и электролитически введенного (2) водорода из стали 15Х2МФА [9]

Водород в стали может находиться в двух различных состояниях [14]: остаточный (решеточный или «радиационный»: Н2 или H⁰ и H⁺); диффузионно-подвижный (насыщение H⁺ или H⁻). Радиационный водород менее подвижен, чем электролитический (рис. 7), поскольку находится в более глубоких ловушках.

Наиболее опасным с точки зрения изменения свойств материала является более подвижный водород H⁻. Он имеет устойчивую электронную (двух электронную) оболочку (как гелий). Распределение электронной плотности имеет форму гантели, легко «перетекающей» даже через сравнительно высокие потенциальные барьеры. Наличие в металле свободного электронного газа обеспечивает этому иону длительное существование [14]. Как и в сплавах циркония, в сталях водород диффундирует в области растягивающих напряжений и пониженных температур.

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

Наряду с традиционными ловушками (дислокации, межфазные границы и т. п.) для водорода, в облученной стали ловушками являются [15–21]: ради-

ационные дефекты (вакансии, вакансионные кластеры и дислокационные петли, вакансионные поры):

– вакансии и мелкие каскадные вакансионные кластеры (КВК),

– водород, препятствуя диссоциации КВК, может увеличить время их жизни в *десятки* раз,

– доля водорода, удерживаемая кластерами, может существенно (на *два порядка*) превосходить долю, удерживаемую петлями Франка и дислокациями (на уровне 1000 *аррт*);

– гелий (гелий-вакансионные кластеры типа He_mV_n, пузырки и/или гелий-наполненные поры) – за 40 лет в стали X18H10T выгородки BBЭP-1000 накапливается ~1000 *аррт* гелия.

Кроме этого, накопление водорода в стали существенно зависит от типа кристаллической решетки, наличия легирующих и примесных (углерод, азот и др.) элементов, структурно-фазового состояния стали. Примеры, приведенные на рис. 8 и 9, подтверждают последнее.



Рис. 8. ТДС спектры образцов, имплантированных ионами $\rm D_2^+$ с энергией 15 кэВ при 100 К до дозы $\rm 10^{19}~m^{-2}$ [22]

При низкотемпературном обучении (100 К) наличие растворенного углерода сдвигает температуру пиков ТДС в область более высоких температур, причем количество захваченных частиц изменяется незначительно (см. рис. 8). При облучении при комнатной температуре (280 К) количество захваченного дейтерия существенно возрастает при добавлении углерода в Ni и Fe, причем максимальное количество газа захватывается в конструкционных сталях (см. рис. 9). При этом как влияние углерода в Ni и Fe, так и легирующих элементов в конструкционных сталях, на положение пиков ТДС незначительно. У ГЦК материалов спектры простые, в то время как в ОЦК сплавах наблюдаются спектры ТДС со множеством пиков. По известной методике вычислено [22], что в системе Ni-C повышение содержания углерода $N_{\rm C}$ от 0,01 до 0,1 % приводит к увеличению энергии активации газовыделения от 0,45 до 0,55 эВ, а в сплавах Fe-C изменение $N_{\rm C}$ от 0,004 до 0,4 % почти не влияет на энергию активации газовыделения ($E \approx 0,68$ эВ).



Рис. 9. ТДС спектры образцов, имплантированных ионами D_2^+ с энергией 15 кэВ при 280 К до дозы 3,7 $\cdot 10^{21}$ м⁻² [22]

Что касается хромистых сталей, следует отметить четыре важных положения [9, 23, 24].

• Диффузионная подвижность водорода в феррите (по тетраэдрическим пустотам) на порядки больше подвижности в аустените (по октаэдрическим пустотам).

• Водорода инициирует зарождение усталостных трещин *на границах* мартенситных пластин, снижает сопротивление росту трещины.

• Для охрупчивания (междузеренного разрушения) дисперсноупрочненных оксидами (ДУО) сталей требуется большая концентрация водорода (10–12 *wppm*) по сравнению с матричной сталью (1–2 *wppm*) [24].

• С ростом температуры испытаний влияние водорода снижается, но водород удерживается в стали даже после испытаний при 350 °С.





Рис. 10. Влияние водорода и гелия на распухание 9 и 12 %-ных хромистых, облученных ионами Fe³⁺-10,5 МэВ, He⁺-1,05 МэВ, H⁺-0,38 МэВ до 50 сна при 510 °C [8]

Рис. 11. Температурная зависимость распухания аустенитной стали X18H10T, облученной ионами Cr³⁺-1,8 МэВ, Не⁺-40 кэВ, H⁺-20 кэВ до 50 сна [25]

Водород и гелий проявляют синергетический эффект в радиационной стойкости сталей, в частности, в радиационном распухании. Если гелий и водород по отдельности незначительно влияют на распухание, то их совместное введение приводит к катастрофическому возрастанию радиационного распухания хромистых сталей (рис. 10). При этом минимальное распухание в области температурного максимума распухания установлено для ДУО стали (менее 0,01 % при 510 °C) [8].

В аустенитной стали X18H10T влияние водорода и совместное влияние водорода и гелия на радиационное распухание не столь катастрофично, однако гелий и водород как отдельно, так и совместно расширяют температурный интервал распухания (рис. 11).

3. Водород в ванадиевых сплавах

Ванадиевые малоактивируемые сплавы системы V-Ti-Cr являются перспективными конструкционными материалами будущих термоядерных реакторов типа *DEMO*. Снижение относительного удлинения сплавов системы V-Ti-Cr в атмосфере водорода (P = 0,1 кПа) начинается при концентрации 360 *wppm* H₂ [26]. Одним из механизмов охрупчивания ванадия и его сплавов при высоких концентрациях водорода (от 4 до 12 %) является образование хрупких гидридов в тройных точках стыка зерен на фоне водородного упрочнения матрицы [27]. Охрупчивание усиливается при совместном действии водорода и кислорода (синергетический эффект) [28]. Неприятным является тот факт, что водород распределяется весьма неравномерно вследствие неоднородностей в структурно-фазовом состоянии. Это способствует локальному образованию гидридов [29].

При нейтронном облучении поведение H₂ в сплавах ванадия зависит от их состава. Легирующие элементы усиливают эффект упрочнения, но снижают эффективность влияния водорода на механические свойства сплава [9]. Предварительное облучение ионами гелия приводит к увеличению величины захвата водорода при последующей его имплантации (насыщении) [30, 31]. Тройное облучение Ni⁺ (12 MэB) + He⁺ (1 MэB) + H⁺ (350 кэB) вызывает наиболее сильное распухание (рост пор), что свидетельствует об усилении захвата водорода в порах в присутствии гелия (рис. 12). При этом, как видно на рис. 12, δ , хром с титаном существенно снижают распухание ванадиевых сплавов.



Рис. 12. Влияние водорода и гелия на радиационное распухание чистого ванадия (а) и ванадия и его сплавов (б), облученных ионами Ni³⁺-12 MэB, He⁺-1 MэB, H⁺-0,35 MэB до 30 сна при 600 °C [7]

4. Влияние химического состава и структурно-фазового состояния материалов на удержание водорода

Таким образом, с точки зрения отрицательного влияния водорода на свойства реакторных конструкционных материалов важное значение имеет образование, захват и удержание водорода в них. Как показано выше, это во многом определяется видом кристаллической структуры, химическим составов и структурно-фазовым состоянием материалов. В связи с этим нами проведен цикл работ по исследованию влияния указанных факторов на удержание водорода, введенного разными способами в реакторные ОЦК и ГЦК стали и модельные ванадиевые сплавы.

Изучены ферритно-мартенситные стали ЭП-450, ЭП-450-ДУО, ЭП-900, аустенитные стали ЧС-68 и Х18Н10Т, ванадиевые сплавы V–(0,5÷10)Тi, V–4W, V–1Zr (в мас. %). Стали были после штатных термообработок, ванадиевые сплавы – после отжига при 1000 °С, 1 ч. Электрополированные образцы насыщались водородом двумя способами: в автоклаве в течение 2000 ч при 350 °С и давлении подаваемого водорода 16,8 МПа; облучением ионами H⁺ с энергией E = 40 кэВ при $T_{0бл} = 20$ °С до $D = 5 \cdot 10^{20}$ H⁺/м², а также последовательно (He⁺ c E = 40 кэВ, $T_{0бл} = 20$ °С и 650 °С, $D = 5 \cdot 10^{20}$ H⁺/м²) + H⁺ с E = 25 кэВ при $T_{0бл} = 20$ °С до $D = 5 \cdot 10^{20}$ H⁺/м². Часть образцов имплантирована ионами D³⁺ с E = 10 кэВ при 20 °С до $D = 1 \cdot 10^{21}$ D/м².

Закономерности захвата, удержания и выделения водорода изучались методом термодесорбционной спектрометрии (ТДС) при равномерном нагреве со скоростью 2 К/с. Абсолютное количество водорода в образцах определялось методом восстановительного плавления в газоанализаторе модели *RHEN*-602.

Как видно на рис. 13, *a*, в ферритно-мартенситной ДУО стали, изготовленной горячей экструзией (ГЭ), накапливается в два раза больше водорода (интегральное накопление $\sim 10^{21} \text{ м}^{-2}$), чем в стали, полученной прокаткой

(~4,6 · 10²⁰ м⁻²). В стали ЭП-450, изготовленной спарк-плазменным спеканием (СПС) без добавки Y₂O₃, содержание водорода составляет около 7,7 · 10²⁰ м⁻², т. е. в 1,7 раз выше, чем в прокатанной стали, а добавка Y₂O₃ увеличивает содержание водорода до ~ 9,5 · 10²⁰ м⁻² (рис. 13, δ). Таким образом, структурнофазовое состояние стали и наличие дисперсных наночастиц Y₂O₃ существенно влияют на количество удерживаемого водорода.



Рис. 13. ТДС спектры водорода из образцов стали ЭП-450, изготовленной разными способами, облученных ионами D³⁺ с энергией 10 кэВ (3,3 кэВ/D) до 10²⁵ D⁺/м² при комнатной температуре

Измерение абсолютного количества водорода в сталях в газоанализаторе *RHEN*-602 показало, что, как и при ТДС исследованиях, максимальное количество водорода удерживается в стали ЭП-450-ДУО, изготовленной горячей экструзией (табл. 1). Видно также, что в аустенитной стали ЧС-68 удерживается значительно больше водорода, чем в ферритно-мартенситных сталях ЭП-450 и ЭП-450-ДУО (СПС).

Таблица 1

Содержание водорода в ферритно-мартенситной стали ЭП-450, изготовленной по разной технологии, и аустенитной стали ЧС-68, облученных ионами H⁺-40 кэВ при 20 °C до 5·10²⁰ H⁺/м²

Сталь	ЭП-450	ЭП-450-ДУО (ГЭ)	ЭП-450-ДУО (СПС)	ЧС-68
Массовая доля водорода, 10 ⁻⁴ %	2,5	26,9	4,1	14,4

В табл. 2 приведены данные по удержанию водорода в ферритномартенситной стали ЭП-900 и аустентной стали X18H10T при последовательном облучении ионами He⁺ и H⁺. Обращает на себя внимание несколько обстоятельств. В обеих сталях при облучении только ионами H⁺ содержание водорода примерно одинаково. В ОЦК стали гелий-вакансионные комплексы являются сильными ловушками для водорода, а образовавшиеся при больших температурах гелиевые пузырьки менее эффективны как ловушки водорода. В ГЦК стали с уменьшением давления в гелиевых пузырьках (с образованием все более крупных пузырьков с увеличением $T_{\text{обл}}$) количество захваченного водорода непрерывно возрастает, и максимальное количество водорода захватывается в структуре с крупными доравновесными пузырьками.

Таблица 2

Содержание водорода в ферритно-мартенситной стали ЭП-900 и аустенитной стали X18H10T, облученных ионами He⁺-40 кэВ при 300–650 °C до $5 \cdot 10^{20}$ He⁺/м² + H⁺-25 кэВ при 20 °C до $5 \cdot 10^{20}$ H⁺/м² (газоанализатор *RHEN*-602)

Материал $\begin{bmatrix} T_{\text{обл}} \text{ ионами} \\ \text{He}^+, ^{\circ}\text{C} \end{bmatrix}$ Характер гелие		Характер гелиевых пузырьков	Массовая доля водорода, 10 ⁻⁴ %	
	Без облучения	Пузырьков нет	8,9	
	300	Гелий-вакансионные типа He _m V _n	14,0	
ЭП-900	420	Возможно мельчайшие сверх- равновесные пузырьки	7,7	
	500	Сверхравновесные пузырьки	8,2	
	650	Доравновесные пузырьки	9,8	
X18H10T	Без облучения	Пузырьков нет	8,3	
	300 Гелий-вакансионные типа $\operatorname{He}_m V_n$		18,9	
	420	Мельчайшие сверхравновесные пузырьки	20,5	
	500	Сверхравновесные пузырьки	23,4	
	650	Доравновесные пузырьки	38,8	

При изучении методом ТДС сплавов V–Ті, насыщенных водородом в автоклаве, установлено, что в спектрах ТДС присутствуют два пика: низкотемпературный пик I в интервале 780÷790 К, высота которого зависит, а положение по температурной шкале не зависит от состава сплава; высокотемпературный пик II при 870÷880 К, интенсивность и положение на температурной шкале которого определяются составом сплава (рис. 14).



Рис. 14. ТДС спектры ванадия и его сплавов в титаном, насыщенных водородом в автоклаве. Скорость равномерного нагрева 2 К/с

Увеличение содержания Ті приводит к изменению интенсивностей пиков. Титан в количестве 0,5 мас. % практически не изменяет соотношение высот пиков I и II; 1 % Ті увеличивает высоту пика I и подавляет интенсивность пика II; 5 и 10 % Ті наоборот – уменьшают высоту пика I и увеличивают интенсивность пика II, причем с изменением содержания Ті от 5 до 10 % этот эффект более заметен. Таким образом, можно заключить, что влияние Ті на интенсивности пиков ТДС и положение пика II немонотонное.

Наличие двух пиков газовыделения в спектрах ТДС свидетельствует о существовании двух типов основных ловушек для водорода, введенного в образцы в автоклаве *без радиационного повреждения структуры*. Поскольку положение пика *I* на температурной шкале не зависит от химического состава материала, в интервале 780÷790 К ловушками для водорода являются такие дефекты, на энергию связи которых с водородом и их водородоемкость не влияет присутствие атомов легирующих элементов в твердом растворе. Так как гидриды ванадия растворяются уже с температур ~270 К [32], такими ловушками могут быть термические вакансии [33], дислокации, границы зерен и двойников, несплошности и другие дефекты, с которыми атомы водорода имеют положительную энергию связи (табл. 3).

Таблица 3

H-V	$\operatorname{H-}V_m(m>4)$	Н-дислокация	Н-пора	Н-гелиевый пузырек
0,45–0,53	0,71–0,90	0,24–0,62	0,78	0,75–0,78

Энергия связи водорода с различными дефектами, эВ [34]

То, что интенсивность (высота) пика *I* зависит от содержания Ti, может свидетельствовать о том, что атомы Ti изменяют концентрацию данного типа ловушек и/или энергию связи их с атомами водорода. Ловушки второго типа являются более эффективными ловушками для водорода. При этом как интенсивность, так и положение на температурной шкале пика *II* определяются концентрацией Ti, причем влияние на них содержания Ti, как и влияние на количество удерживаемого водорода (рис. 15), немонотонное. Можно предположить, что наряду с захватом водорода в ловушках первого типа, он удерживается в гидридах титана или комплексных гидридах типа Ti1- $_xV_xH_y$, либо в γ -гидридах титана TiH₂, поскольку стандартная энтальпия образования гидрида Ti *значительно меньше* (-144,4 кДж/моль), чем гидридов ванадия (-39,9 кДж/моль) [35, 36], температура распада γ -гидрида (~870 K [32]) *совпа- дает* с температурой пика *II*.

На рис. 15 видно, что наличие в сплаве 0,5 % Ті почти в 3 раза уменьшает содержание водорода по сравнению с захватом его в ванадии; при 1 % Ті восстанавливается количество захваченного водорода; при 5 % Ті наблюдается максимальное содержание водорода; при 10 % Ті количество удерживаемого водорода снижается. При этом зависимость абсолютного количества захваченного водорода от содержания Ті, определенное в *RHEN*-602, в точности повторяет зависимость, полученную методом ТДС. Такую зависимость можно объяснить следующим образом. Титан в количестве 0,5 мас. % (0,53 ат. %) *не участвует* в формировании гидридов, а *расходуется на связывание кислорода и азота*, содержание которых в ванадии в сумме составили 0,58 ат. %, т. к. стандартные энтальпия образования γ-гидрида TiH₂ существенно (в разы) выше, а энтропия образования меньше, чем оксидов и нитрида титана [37].



Рис. 15. Зависимость количества захваченного водорода от содержания титана, определенное методом ТДС (а) и в газоанализаторе *RHEN*-602 (б)

С увеличением содержания Ti до 1 и 5 % количество удерживаемого водорода снова возрастает, поскольку лишь часть Ti участвует в образовании оксидов и нитридов, а остальная часть Ti формирует гидриды, температура распада которых ~870 К. При содержании ~10 % Ti ванадий начинает отбирать часть электронной плотности у Ti [38]. Следовательно, снижение электронной плотности атомов титана приводит к меньшему количеству формируемых им гидридов и соответственному снижению количества удерживаемого сплавом V-10 % Ti водорода.

Точно такие же закономерности удержания водорода в зависимости от концентрации Ті в V наблюдаются и при ионном внедрении водорода: минимальная концентрация водорода в сплаве V–0,5% Ті, максимальная – в сплаве V–5% Ті независимо от комбинирования вида ионов (табл. 4). При этом предварительное облучение ионами He⁺ при 20 °C при увеличивает, а создание гелиевой пористости облучением ионами He⁺ при 650 °C еще больше увеличивает (в направлениях стрелок в табл. 4) количество захваченного водорода.

Таблица 4

M	Облучение					
материал	H^{+}	$He^{+} (20 \circ C) + H^{+} (20 \circ C)$	He^{+} (650 °C) + H^{+} (20 °C)			
V	11 ± 2	13 ± 2 ⇒	16 ± 3			
V–0,5%Ti	$2,0 \pm 0,4$	$4,0\pm0,8\Rightarrow$	9 ± 2			
V-1%Ti	12 ± 2	$16 \pm 3 \Rightarrow$	18 ± 4			
V–5%Ti	16 ± 3	$20 \pm 4 \Rightarrow$	29 ± 6			
V-10%Ti	14 ± 3	18±4 ⇒	20 ± 4			

Содержание водорода в ванадии и сплавах V-Ti, ppm (RHEN-602)

В отличие от диффузионного насыщения водородом в автоклаве (см. рис. 14), при ионном внедрении водорода низкотемпературный пик при ~785 К отсутствует (рис. 16), но присутствуют высокотемпературные пики в интервале 880–1090 К (табл. 5). Расчет площадей спектров ТДС показал, что при облучении в последовательности $\text{He}^+ + \text{H}^+$ в сплаве V–4% W в 1,4 раза, а в сплаве V–1% Zr в 2,2 раза удерживается больше водорода, чем в ванадии.



Рис. 16. Спетры ТДС водорода из V и его сплавов. Гелий имплантирован при 650 °С

Таблица 5

Температуры пиков ТДС водорода V и его сплавов, насыщенных водородом разными способами, К

Пик		V	V–4W		V-1Ti		V-1Zr	
Автоклавное насыщение								
Ι		785 ± 5	-	_	785 ± 5		_	-
Ш	875 ± 5		_	_	875 ± 5		-	Ι
III		-	_	_	_		-	I
IV	-	-	_	_	_	-	-	-
Ионное облучение								
	H^+	$He^+ + H^+$	H^{+}	$He^+ + H^+$	-	-	H^+	$\mathrm{He}^{+} + \mathrm{H}^{+}$
Ι	-	_		-	-	1	-	I
Π	-	880 ± 10	850 ± 10	860 ± 10	-	1	850 ± 10	860 ± 10
III	_	_	900 ± 10	940 ± 10	_	_	_	905 ± 10
IV		1050 ± 10	1070 ± 10	1090 ± 10	_	١	1050 ± 10	1050 ± 10

В табл. 6 приведены энергии активации десорбции водорода в пиках ТДС, рассчитанные с использованием формулы Редхеда [39]:

$$E = RT_p \left(\ln \frac{T_p v_1}{\beta} + \ln \frac{1}{\ln \frac{T_p v_1}{2\beta}} \right),$$

Влияние изотопов водорода на свойства конструкционных материалов

где T_p – температура пика, К; v_1 – частота, принятая равной 10^{13} с⁻¹; β – скорость равномерного нагрева.

Таблица б

Пик		V	V–4W		V-1Ti		V-1Zr	
Автоклавное насыщение								
Ι	$2,2 \pm 0,1$		-	_	$2,2 \pm 0,1$		_	_
Π	2	$,5 \pm 0,1$	-	_	2,5 ±	: 0,1	_	-
III	-	-	-	_	-	_	-	-
IV	_	-	-	_	_	_	-	-
Ионно	Ионное облучение							
	H^+	$He^+ + H^+$	H^+	$He^+ + H^+$	-	-	H^+	$He^+ + H^+$
Ι	-	-	-	_	-	-	-	-
Π	-	$2,5\pm0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	-	-	$2,4 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$
III	_	_	$2,5 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	_	_	_	$2,5 \pm 0,1$
IV	_	3.0 ± 0.2	3.0 ± 0.2	3.4 ± 0.2	_	-	3.0 ± 0.2	3.0 ± 0.2

Энергия активации десорбции водорода в пиках ТДС, эВ

В целом, как видно в табл. 6, энергия активации радиационновведенного водорода (решеточный) выше, чем введенного в автоклаве (диффузионно-подвижный)

Выводы

На основе приведенных экспериментальных данных по влиянию водорода на некоторые эксплуатационные свойства реакторных конструкционных материалов, а также данных по влиянию химического состава и структурнофазового состояния реакторных сталей и ванадиевых сплавов на захват и удержание водорода можно сделать следующие выводы

1. В реакторных материалах поведение водорода обусловлено накоплением радиационных дефектов и трансмутационных элементов, особенно гелия. Во многих случаях водород в присутствии гелия ведет себя как газ, усиливающий радиационное воздействие на микроструктуру и свойства материалов.

2. При относительно невысоких температурах водород вызывает охрупчивание циркониевых сплавов (гидридное охрупчивание) и корпусных сталей (ослабление сил межатомной связи, стабилизация радиационных дефектов).

3. Повреждающее облучение с одновременным введением гелия и водорода вызывает катастрофическое распухание хромистых сталей и ванадиевых сплавов (ОЦК материалы). Эффект менее заметен для аустенитной стали.

4. Показано, что в ферритно-мартенситной ЭП-450-ДУО стали захватывается и удерживается значительно больше водорода, чем в матричной стали ЭП-450.

5. Установлено, что на количество удерживаемого водорода существенное влияние оказывает тип кристаллической решетки материала: при идентичных условиях введения водорода в аустенитных сталях аккумулируется значительно больше водорода, чем в ферритно-мартенситных сталях.

Секция 2

7. Легирование ванадия вольфрамом, цирконием, титаном увеличивает количество удерживаемого водорода, внедренного в сплавы ионным облучением.

8. Установлено, что концентрация титана в ванадии немонотонно влияет на удержание водорода, введенного в сплавы ванадия как в автоклаве, так и ионной имплантацией. Минимальное количество водорода захватывается в сплаве с 0,5 % Ті, максимальное в сплаве с 5 % Ті, а в сплаве с 10 % Ті количество удерживаемого водорода снова снижается. Дано физическое объяснение такой немонотонной зависимости удерживаемого водорода от содержания титана в ванадиевых сплавах.

6. Энергия активации выделения радиационно-введенного водорода (решеточный водород) выше, чем введенного в автоклаве без радиационного повреждения структуры (диффузионно-подвижный водород).

Список литературы

1. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. / Под общей ред. Б. А. Калина. Том 6. Конструкционные материалы ядерной техники / Б. А. Калин, П. А. Платонов, Ю. В. Тузов и др. – М.: НИЯУ МИФИ, 2012. 736 с.

2. Koutsky J., Kocik J. Radiation Damage of Structural Materials (Materials Science Monographs, v. 79). – Amsterdam: Elsevier, 1994. 361 pp.

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

4. Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. – М.: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.

5. Шмаков А. А. Атомная техника за рубежом, 2000, № 8, с. 16–20.

6. Неклюдов И. М., Толстолуцкая Г. Д. ВАНТ. Серия ФРП и РМ, 2003, № 3, с. 3–14.

7. Sekimura N., Iwai Y., Arai Y. et al. J. Nucl. Mater., 2000, v. 283–287, p. 224–228.

8. Tanaka T., Oka K., Ohnuki S. et al. J. Nucl. Mater., 2004, v. 329–333, p. 294–298.

9. Калин Б. А., Калашников А. Н., Чернов И. И., Шмаков А. А. В сб.: Докл. 7-й Междунар. школы молодых ученых и специалистов IHISM'11 JUNIOR (г. Звенигород, 24–26 октября 2011 г.). – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2012, с. 10–54.

10. Кобылянский Г. П., Новоселов А. Е. Радиационная стойкость циркония и сплавов на его основе. Справочные материалы по реакторному материаловедению. – Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 1996. 175 с.

11. Никулин С. А., Маркелов В. А., Фатеев Б. М. и др. Цирконий в атомной промышленности. М.: ЦНИИатоминформ, 1989. Вып. 17. 36 с.

12. Шмаков А. А., Калин Б. А., Иолтуховский А. Г. Металловедение и термическая обработка металлов, 2003, № 8, с. 35–40.

13. Krasikov E. J. Nucl. Mater., 2000, v. 283–287, part 1, p. 846–848.

14. Вайнман А. Б., Мелехов Р. К., Смиян О. Д. Водородное охрупчивание элементов котлов высокого давления. – Киев: Наук. думка, 1991. 272 с.

15. Wilson K. L., Baskes M. I. J. Nucl. Mater., 1978, v. 76&77, p. 291–295.

16. Wilson K. L., Pontau A. E., Haggmark L. G. et al. J. Nucl. Mater., 1981, v. 103–104, p. 493–497.

17. Неклюдов И. М., Ожигов Л. С., Шиляев Б. А. и др. ВАНТ. Серия ФРП и РМ, 2003, № 3, с. 47–50.

18. Zaluzhnyi A. G., Suvorov A. L., Uspenski D. M. In: Abstracts of 10th Internat. Conf. on Fusion Reactor Materials, October14–19, 2001, Baden-Baden, Germany, p. 335.

19. Ружицкий В. В., Карпов С. А., Неклюдов И. М. и др. ВАНТ. Сер.: ФРП и РМ, 2003, № 3, с. 167–169.

20. Неклюдов И. М., Шиляев Б. А., Воеводин В. Н., Шепелев А. Г. В сб.: Труды XVI Междунар. конф. по физике радиационных повреждений (сентябрь 2004 г., Алушта), 2004, с. 381–383.

21. Толстолуцкая Г. Д., Ружицкий В. В., Копанец И. Е. ВАНТ. Сер.: ФРП и РМ, 2004, № 3, с. 3–9.

22. Бандурко В. В., Писарев А. А., Чернов И. И. Изв. АН СССР. Сер.: Физическая, 1990, т. 54, № 7, с. 1411–1413.

23. Beghini M., Benamati G., Bertini L., Valentini R. J. Nucl. Mater., 1998, v. 258–263, p. 1295–1299.

24. Lee J. S., Kimura A., Ukai S., Fujiwara M. J. Nucl. Mater., 2004, v. 329–333, p. 1122–1126.

25. Borodin O. V., Bryk V. V., Kalchenko A. S. et al. J. Nucl. Mater., 2013, v. 442, p. S817–S820.

26. Natesan K., Soppet W. K. J. Nucl. Mater., 2000, v. 283–287, p. 1316–1321.

27. Aoyagi K., Torres E. P., Suda T., Ohnuki S. J. Nucl. Mater., 2000, v. 283–287, p. 876–879.

28. Chen Jiming, Xu Zengyu, Yang Lin. J. Nucl. Mater., 2002, v. 307–311, p. 566–570.

29. Torres P., Aoyagi K., Suda T. et al. J. Nucl. Mater., 2002, v. 307-311, p. 625-629.

30. Pickraux S. T., Bottiger J., Rud N. J. Nucl. Mater., 1976, v. 63, p. 110–114.

31. Yuji Hatano, Yoshiyasu Nanjo, Ryo Hayakawa, Kuniaki Watanabe. J. Nucl. Mater., 2000, v. 283–287, p. 868–871.

32. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов: Кристаллическая структура металлов и сплавов / Справочник. – Киев: Наукова думка, 1986. 598 с.

33. Li-Jiang Gui, Yue-Lin Liu, Wei-Tian Wang et al. J. Nucl. Mater., 2013, v. 442, p. S688–S693.

34. Чернов И. И., Калин Б. А., Стальцов М. С. В сб.: Докл. 4-й Междунар. конф. и 6-й Междунар. школы молодых ученых и специалистов IHISM'10 (г. Воронеж, 24–26 июля 2010 г.). – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2011, с. 109–112.

35. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. – Weincheim: VCH Verlags Gesellshaft, 1995. 1885 pp.

36. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A. In: Proc. of NATO Advanced Research Workshop on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides (Katsiveli, Yalta, Ukraine, 2–8 September 1999) (NATO Science Series II). – Kluwer Academic Publishers, 2002, p. 255–264.

37. Рузинов Л. П., Гуляницкий Б. С. Равновесные превращения металлургических реакций: Справочник. – М.: Металлургия, 1975. 416 с.

38. Вотинов С. Н., Колотушкин В. П., Парфенов А. А. Атомная наука и промышленность (http://bus.znate.ru/docs/index-27154.html?page=3).

39. Oku D., Yamada T., Hirohata Y. et al. J. Nucl. Mater., 2007, v. 367–370, p. 864–868.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ЭНЕРГИЮ МЕЖФАЗНЫХ БЕТА/АЛЬФА ГРАНИЦ В ТИТАНЕ

М. А. Мурзинова

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия *mma@imsp.ru*

Важной характеристикой многофазных систем, к которым относятся многие конструкционные сплавы, является удельная энергия межфазных границ. В лекции приводятся: 1) краткое описание моделей строения границ между кристаллами с разным типом решетки Браве и модели строения ступенчатой полукогерентной межфазной границы, на которой несоответствия межатомных расстояний компенсируются дислокациями несоответствия и структурными ступеньками, 2) пояснения к алгоритму расчета энергии дислокационной и ступенчатой межфазной границ, предложенным ван дер Мерве и Шифлетом; 3) литературные данные о влиянии концентрации водорода и температуры на параметры решеток и упругие характеристики равновесных α- и β-фаз титана; 4) результаты расчетов, иллюстрирующие влияние содержания водорода в фазах при температурах β/α превращения на расстояния между краевыми дислокациями, структурными ступеньками и дислокациями наклона, которые компенсируют несоответствия межатомных расстояний на межфазной границе.

Показано, что удельная энергия межфазной β/α границы, содержащей структурные ступеньки и дислокации несоответствия, в сплавах титана с водородом изменяется немонотонно с повышением температуры β/α превращения: энергия уменьшается от 0,14 Дж/м² при 300 °C до 0,02 Дж/м² при 600 °C, и затем возрастает до 0,09 Дж/м² при 882 °C. Минимальная величина удельной энергии границы достигается при равенстве межатомных расстояний в ОЦК и ГПУ решетках в направлении [0001]_{α} || [110]_{β}. При этом на межфазной границе (в указанном направлении) отсутствуют упругие напряжения и дислокации несоответствия. Энергия межфазной β/α границы в титане, легированном водородом, существенно меньше, чем в сплавах титана с β -стабилизаторами замещения.

1. Краткое описание и классификация межфазных границ в поликристаллических материалах

Большинство конструкционных сплавов является поликристаллическими многофазными системами, т. е. состоит из различных кристаллов, между которыми существуют границы раздела. Протяженность границ между кристаллами и их строение во многом определяют свойства материалов: прочность, трещиностойкость, способность сопротивляться коррозии, а при повышенных температурах эксплуатации – ползучести и др. [1–3]. Поэтому строение границ интересовало исследователей давно. Первые модельные представления о строении границ были предложены более 100 лет назад (модель Осмонда, в которой границы представляли аморфный слой между кристаллами, появилась в 1911 г.). Модели строения границ совершенствовались, и во второй половине 20-го века был опубликован ряд обзоров, посвященных этой теме, например, [4–6]. Однако «увидеть» атомное строение границ между кристаллами, и подтвердить или опровергнуть справедливость предложенных моделей, удалось после появления микроскопов высокого разрешения [7–12].

Сегодня не вызывает сомнений, что граница раздела между твердыми кристаллами представляет собой слой, толщиной от 1 до 3 межатомных расстояний, в пределах которого нарушено упорядоченное расположение атомов, характерное для каждого кристалла. Т. к. толщина этого слоя на порядки меньше размера кристаллов, границы относят к двумерным или поверхностным дефектам кристаллического строения.

Существуют различные способы классификации границ раздела между кристаллами в сплавах. Две наиболее крупные группы – это внутрифазные и межфазные границы. При переходе через внутрифазную границу изменяется только ориентировка кристалла в пространстве (тип решетки и химический состав кристаллов остаются неизменными). При переходе через межфазную границу кристаллов изменяется либо химический состав фаз (например, γ и γ '-фазы в сплавах никеля), либо тип кристаллической решетки (например, кристаллы мартенсита и аустенита в сталях), либо и состав, и решетка (аустенит – феррит, α и β -фазы в сплавах титана, циркония и т. д.). В данной лекции речь пойдет только о межфазных границах.

Межфазные границы делят на три группы в зависимости от «качества связанности» атомов на границе: когерентные, полукогерентные и некогерентные (рис. 1). Название дано от латинского слова cohaerens – находящийся в связи [1–6].

1) На когерентной межфазной границе атомные плоскости в решетках обеих фаз не прерываются. Различия межатомных расстояний на когерентной границе компенсируется за счет упругих деформаций решеток обеих фаз, без релаксации упругих напряжений за счет возникновения дефектов кристаллического строения (т. е. без появления «оборванных связей» на границе). Упругая деформация на когерентной границе возрастает с увеличением ее площади, поэтому площадь участков когерентного сопряжения обычно невелика. В английском языке, когда говорят о когерентной границе, используют термины: fully coherent interface (полностью когерентная граница), unrelaxed interface (нерелаксированная граница) and commensurate interface (соразмерная граница). Схемы строения когерентных границ показаны на рис. 1, a, δ .



Рис.1. Схемы строения межфазных границ [1–6]: когерентные границы (а, б); полукогерентные границы (в, г), на которых различия межатомных расстояний компенсируются дислокациями несоответствия (в) и структурными ступеньками (г) [16]; некогерентные границы (д, е)

2) На полукогерентной границе присутствуют участки когерентного сопряжения, разделенные периодически расположенными дислокациями или структурными ступеньками (рис. 1, в, г). Дислокации на межфазной границе называют межфазными дислокациями несоответствия или просто, дислокациями несоответствия. Дислокации несоответствия и структурные ступеньки обеспечивают релаксацию упругих напряжений, накопленных на когерентном участке, и дополнительно компенсируют разницу межатомных расстояний в плоскости сопряжения двух решеток. Появление каждой дислокации несоответствия приводит образованию цепочки «оборванных связей» на межфазной границе. Наиболее часто на плоских межфазных границах встречаются пересекающиеся ряды (сетки) краевых или винтовых дислокаций несоответствия, но эти дислокации могут быть и смешанными. Структурные ступеньки соседствуют с дислокациями несоответствия наклона [11]. В английском языке плоские полукогерентные границы также называют relaxed interface (релаксированными границами) и discommensurate interface (рассогласованными границами).

Важной особенностью сопряжения кристаллов по полукогерентным и когерентным границам, которая вытекает из их строения, является параллельность определенных кристаллографических плоскостей и направлений в двух разных решетках. Говорят, что между фазами существует ориентационное соотношение. В большинстве случаев параллельными оказываются наиболее плотно упакованные направления и плоскости кристаллов, хотя возможны и другие варианты.

3) На некогерентной границе совпадает положение только отдельных атомов (рис. 1, ∂ , e). Межатомные расстояния в плоскости сопряжения решеток граничащих фаз отличаются значительно. Несоответствия между ними могут быть скомпенсированы упруго только на нескольких межатомных расстояниях. В этом случае для компенсации несоответствия необходимо «ввести» в границу так много дислокаций, что в результате взаимодействия дислокации потеряют свою индивидуальность и доля «оборванных связей» будет очень большой. Такие границы в английской литературе также называют incommensurate interface (несоразмерные границы).

В настоящее время описанные модели строения межфазных границ блестяще подтверждены методами высокоразрешающей электронной микроскопии. На рис. 2 представлено несколько примеров атомного строения границ между фазами.



Рис. 2. Атомное строение межфазных границ. Когерентная граница между ГЦК и ГПУ кристаллами в сплаве Co-Ni [7] (а). Краевые дислокации несоответствия на полукогерентной границе между кристаллами Cu и Ag с ГЦК решеткой [8] (б). Структурные ступеньки на полукогерентной границе между ОЦК и ГПУ решетками в сплаве Ti-7Cr [12] (в). Некогерентная граница между ОЦК и ГПУ кристаллами в сплаве Zr-1%Nb [9] (г)

Возможность образования границы того или иного типа зависит от разницы межатомных расстояний в кристаллах, причем не в одном, как было показано на схемах, а, как минимум, в двух пространственных направлениях (не обязательно взаимно перпендикулярных). Эту разницу принято оценивать величиной несоответствия f_i [1–6]:

$$f_{i} = \frac{2|a_{i} - b_{i}|}{a_{i} + b_{i}},$$
(1)

где *a_i* и *b_i* межатомные расстояния в сопрягающихся решетках в направлении *i*.

Величины несоответствий во многом определяют и значение удельной энергии межфазной границы, от которой зависят: а) размер критического зародыша новой фазы при фазовом превращении; б) скорость развития фазового превращения; в) форма кристаллов растущей фазы; г) взаимодействие межфазной границы с примесями, легирующими элементами и дислокациями и др. Алгоритмы оценки энергии межфазных границ с различными дефектами строения были разработаны в [4, 13, 14]. Появление новых экспериментальных данных и развитие методов математического моделирования структурных изменений в сплавах возродили интерес к оценкам величины энергии межфазных границ [1, 15–17].

2. Алгоритмы оценки энергии межфазных границ с различными дефектами строения

Рассмотрим эти алгоритмы на примере оценки удельной энергии границы между β - и α -пластинами в сплавах титана, которые формируются в ходе полиморфного β/α превращения и при распаде метастабильных фаз в титановых сплавах с β -стабилизаторами.

2.1. На первом этапе необходимо предложить/выбрать модель строения границы, которая удовлетворительно описывает результаты экспериментальных исследований сопряжения фаз, и описать геометрические параметры этого сопряжения.

В настоящее время показано [1, 10–12, 15, 16], что кристаллические решетки смежных α и β -пластин ориентированы в пространстве так, что их плотноупакованные плоскости и направления параллельны: $(0001)_{\Gamma\Pi Y} || \{110\}_{OUK}$ и $<11\overline{2}0>_{\Gamma\Pi Y} || <1\overline{1}1>_{OUK}$. Такая взаимная ориентировка ГПУ и ОЦК кристаллов получила название ориентационного соотношения Бюргерса. Один из возможных вариантов расположения ОЦК и ГПУ решеток в пространстве, который обеспечивает выполнение этого соотношения, показан на рис. 3, *а*. Форма записи ориентационного соотношения задает параллельность только одной пары плоскостей и направлений. Но при этом в обоих кристаллах обязательно будет еще две пары взаимно параллельных плоскостей, которые перпендикулярны заданным: это плоскости $(01\overline{10})_{\alpha} || (1\overline{12})_{\beta}$ и

 $(10\overline{10})_{\alpha} \| (\overline{111})_{\beta}$ (взаимно параллельные плоскости на рис. 3, *а* заштрихованы одинаково). Заметим, что расположение атомов в плотноупакованных плоскостях ОЦК и ГПУ решеток близкое, но не одинаковое. Поэтому, если одна пара плотноупакованных направлений действительно параллельна (на рис. 3, *а* это
направления $[\overline{2}110]_{\alpha} || [\overline{1}11]_{\beta}$), то между другими плотноупакованными направлениями в этих же плоскостях ($[\overline{1}2\overline{1}0]_{\alpha}$ и $[\overline{1}1\overline{1}]_{\beta}$) появляется угол близкий к 10,5°.

Методами высокоразрешающей электронной микроскопии показано, что граница сопряжения α и β пластин полукогерентная и содержит как структурные ступеньки (рис. 2, *в*), так и межфазные дислокации несоответствия [9–12]. Трехмерная схема такой границы, и система координат, использованная при расчете геометрических параметров сопряжения, показана на рис. 3, *б* [5, 11]. Схема предполагает, что межфазная граница схожа с террасой, которая состоит из небольших плоских участков/площадок/сегментов (terrace patch), смещенных относительно друг друга в направлении нормали к площадке на расстояния, соизмеримые с межатомными. Сегменты террасы образованы плоскостями $(010)_{\alpha} \parallel (112)_{\beta}$, и содержат краевые «у»-дислокации

с вектором Бюргерса, параллельным оси *y* (и оси *c* в ГПУ решетке). Сопряжение решеток на этих площадках между «*y*»-дислокациями – когерентное. Такое строение межфазной границы обеспечивает как выполнение ориентационного соотношения Бюргерса, так и удовлетворительное соответствие вытекающих из модели и выявленных экспериментально направлений роста α-пластин в β-матрице и иррациональных индексов Миллера «макроплоскости» сопряжения пластин [11].

Схема атомного строения «ступенчатой» границы показана на рис. 3, *в*. Если на такой границе в точке **A** положение атомов в обеих решетках совпадает «идеально», тогда слева и справа от точки **A** атомы будут смещены из равновесных положений из-за различия межатомных расстояний в решетках в направлении *x*. Эти различия нетрудно определить, зная положение атомов в плоскостях $(0001)_{\alpha} \parallel (110)_{\beta}$ и параметры решеток фаз a_{α} , c_{α} и a_{β} (рис. 3, *a*, *г*). При некоторой величине смещения (или несоответствия, «накопленного» в направлении *x*), по схеме – в точке **B**, образуется ступенька, и межфазная граница продолжится по линии **CD**. Заметим, что в точке **D** положение атомов в сопрягающихся решетках совпадает уже не «идеально»: относительного смещения атомов нет только в направлении *x*, тогда как в направлении *z* такое смещение (δ_z) возникает из-за разницы величин a_z и b_z (рис. 3, *г*). При переходе к каждому следующему сегменту террасы несоответствие в направлении *z*

будет увеличиваться, и при некоторой его величине компенсация осуществляется за счет образования дислокаций несоответствия наклона (tilt misfit dislocation – TMD) (рис. 3, δ) [13, 14].









Рис. 3. Взаимное расположение ОЦК и ГПУ решеток, обеспечивающее выполнение ориентационного соотношения Бюргерса (а). Трехмерная схема строения ступенчатой межфазной границы в (α+β)-сплавах титана (б). Двумерная модель атомного строения структурной ступеньки на границе между ОЦК и ГПУ кристаллами (в). Геометрические параметры сопряжения ОЦК и ГПУ решеток при образовании структурной ступеньки (г)

Таким образом, структурные ступеньки и дислокации наклона компенсируют несоответствия на поверхности сопряжения ОЦК и ГПУ решеток в направлениях x ($\begin{bmatrix} \overline{2}110 \end{bmatrix}_{\alpha} || \begin{bmatrix} \overline{1}11 \end{bmatrix}_{\beta}$) и z ($\begin{bmatrix} 01\overline{1}0 \end{bmatrix}_{\alpha} || \begin{bmatrix} 1\overline{1}2 \end{bmatrix}_{\beta}$). В направлении y $([0001]_{\alpha} || [110]_{\beta})$ несоответствия межатомных расстояний компенсируют краевые «у»-дислокации. Удельная энергия межфазной границы будет тем больше, чем меньше ширина структурных ступенек и расстояния между дислокациями (как краевых, так и наклона).

В работах [1–6, 13, 14] показано, что расстояние между межфазными дислокациями несоответствия p_i в направлении *i* на плоском участке границы определяется по (2):

$$p_{i} = \frac{c_{i}}{f_{i}} = \frac{a_{i}b_{i}}{|a_{i} - b_{i}|},$$
(2)

где $c_i = \frac{2a_ib_i}{a_i + b_i}$ – средняя гармоническая величина межатомных расстояний

аі и bi.

Протяженность плоского сегмента террасы (ширину ступеньки) в направлении x и расстояние между дислокациями наклона рассчитывают по выражениям (3) и (4) [13, 14], соответственно, в которых все величины обозначены так же, как и на рис. 3, c:

$$l_x = \frac{c_x}{f_x} \left(\frac{\delta_x^a}{a_x} - \frac{\delta_x^b}{b_x} \right) = \frac{c_x}{6f_x} = \frac{1}{6} p_x$$
(3)

$$\overline{p}_x = \frac{c_x c_z}{f_x f_z b_z} \left(\frac{\delta_x^a}{a_x} - \frac{\delta_x^b}{b_x} \right) + \frac{c_x}{f_x} \frac{\delta_x^a}{a_x} = \frac{p_x p_z}{6b_z} + \frac{p_x}{2}.$$
(4)

2.2. Ван дер Мерве и Шифлет [4, 13, 14] разработали алгоритм оценки удельной энергии межфазной границы, которая необходима для компенсации несоответствий межатомных расстояний в трех пространственных направлениях и учитывает смещения атомов на различных участках границы, показанной на рис. 3, б. Согласно [13, 14] энергия такой межфазной границы описывается выражением (5):

$$E_{\Sigma} = E_x^T + E_x^Z + \Gamma + \overline{E}_y^P.$$
⁽⁵⁾

В выражении (5) составляющая энергии E_x^T учитывает упругую компенсацию несоответствия в направлении *x* на когерентном участке границы и вклад упругой релаксации напряжений в направлении *z*, и вычисляется по формуле (6) [13, 14]:

$$E_x^T = \frac{\mu U_0^2}{\pi^2 c_z} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n(n+n_0)},$$
(6)

где μ – средний модуль сдвига сопрягающихся фаз, $\mu = (\mu_{\alpha} + \mu_{\beta})/2$, μ_{α} и μ_{β} – зависящие от температуры модули сдвига α и β -фаз, $U_0 = \frac{1}{2}\delta_x$ – максимальное относительное смещение атомов сопрягающихся решеток в направлении *x*, которое достигается к моменту образования ступеньки (точки **B** и **C** на

рис. 3, *в*), c_z – средняя гармоническая величина межплоскостных расстояний в a_z и b_z (рис. 3, *г*),

$$n_0 = \frac{\mu l_x}{2\pi c_z \lambda}, \ \frac{1}{\lambda} = \frac{1 - \nu_\alpha}{\mu_\alpha} + \frac{1 - \nu_\beta}{\mu_\beta},$$

 v_{α} и v_{β} – зависящие от температуры коэффициенты Пуассона α и β -фаз.

Составляющая E_x^Z в уравнении (5) учитывает вклад в энергию межфазной границы наклонных дислокаций несоответствия, которые компенсируют несоответствие межплоскостных расстояний в направлении *z* и расположены на расстояниях \overline{p}_x . Величина E_x^Z определяется по выражениям (7–9) [13, 14].

$$E_x^Z = \left\lfloor \frac{\mu c_z}{2\pi^2 (1 - 2\nu)} \right\rfloor F(\overline{\beta}_x), \qquad (7)$$

где $v = (v_{\alpha} + v_{\beta})/2 -$ усредненный коэффициент Пуассона,

$$F\left(\overline{\beta}_{x}\right) = 1 + \overline{\beta}_{x} - \left(1 + \overline{\beta}_{x}^{2}\right)^{1/2} - \overline{\beta}_{x} \ln\left[2\overline{\beta}_{x}\left(1 + \overline{\beta}_{x}^{2}\right)^{1/2} - 2\overline{\beta}_{x}^{2}\right],\tag{8}$$

$$\overline{\beta}_{x} = \frac{\pi c_{z} (1 - 2\nu) \lambda}{3 \overline{p}_{x} \mu}.$$
(9)

Составляющая энергии Γ в уравнении (5) обусловлена переходом «у»-дислокации в плоскость смежной террасы, и поэтому зависит от \overline{E}_y^P – удельной энергии «плоского» участка границы (параллельного координатной плоскости *xz* на рис. 3, δ), содержащего межфазные «у»-дислокации, которые компенсируют несоответствие межатомных расстояний в направлении у и расположены на расстоянии p_y друг от друга. Величины \overline{E}_y^P и Γ вычисляются по формулам (10–13) [4, 13, 14]

$$\overline{E}_{y}^{P} = \frac{\mu c_{y}^{2}}{4\pi^{2}c_{z}}F(\beta_{y}), \qquad (10)$$

$$F(\beta_{y}) = 1 + \beta_{y} - (1 + \beta_{y}^{2})^{1/2} - \beta_{y} \ln \left[2\beta_{y} (1 + \beta_{y}^{2})^{1/2} - 2\beta_{y}^{2} \right],$$
(11)

$$\beta_y = \frac{2\pi c_y \lambda}{\mu p_y} = f_y \frac{2\pi \lambda}{\mu}, \qquad (12)$$

$$\Gamma = \overline{E}_{y}^{P} \left(\beta_{y}\right) \frac{c_{x}}{l_{x}}.$$
(13)



Рис. 4. Изменение функции $F(\beta)$ с увеличением несоответствия f_i

В выражениях (7) и (10) функция $F(\beta)$ (рис. 4) описывает возрастание энергии границы при уменьшении расстояния p_i между дислокациями несоответствия на границе. Это расстояние тем меньше, чем больше величина несоответствия f_i . При $0 < f_i < 0.2 F(\beta)$ возрастает быстро, а при $f_i > 0.2$ – медленно. Часто принимают [1–3, 6], что межфазная граница становится некогерентной, т. е. межфазные дислокации теряют свою индивидуальность, (упру-

гие поля ядер дислокаций перекрываются), когда расстояние между дислокациями p_i близко к 10 межатомным, или $f_i \approx 0,1$. Однако есть мнение, что дислокационное строение межфазной границы может сохраняться до $f_i \approx 0,25$, пока $p_i > 4c_i$ [1].

Из зависимостей (1–13) следует, что для вычисления удельной энергии межфазной границы необходимо знать параметры решеток, которые однозначно определяют межатомные и межплоскостные расстояния, и упругие свойства сопрягающихся фаз: модули сдвига и коэффициенты Пуассона.

3. Влияние водорода на параметры решеток и упругие свойства фаз титана при температурах развития β/α превращения.

3.1. Параметры решеток фаз могут изменяться в широких пределах в зависимости от температуры развития фазового превращения и предельной растворимости легирующих элементов в фазах. Этот факт подтвержден экспериментально и вытекает из анализа двойных диаграмм состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. В качестве примера рассмотрим систему титан – водород [18, 19] (рис. 5).



Рис. 5. Диаграмма состояния системы Ti-H, построенная по данным [18, 19]

В сплавах этой системы две фазы – β , с ОЦК решеткой, и α , с ГПУ решеткой, – могут находиться в равновесии при температурах от 882 до 300 °С. Линия АВ на рисунке 5 указывает равновесное содержание водорода в α -фазе титана, линия АС – равновесное содержание водорода в β -фазе титана при различных температурах. Видно, что с повышением температуры от 300 до 882 °С содержание водорода в α -фазе уменьшается от 8 до 0 ат. %, а в β -фазе – от 40 до 0 ат. %. Экспериментально полученные линии АВ и АС были аппроксимированы полиномами для удобства выполнения последующих расчетов. Водород является элементом внедрения и увеличивает параметры решеток обеих фаз [20-22]. Очевидно, что столь существенная разница в растворимости водорода в соседствующих фазах приведет к разному изменению параметров решеток, обусловленному концентрационным расширением. Кроме того, разные кристаллические решетки имеют различный коэффициент термического расширения [1-3, 23]. Если при каждой температуре существования (α+β)-области по диаграмме состояния определить равновесное содержание водорода в соседствующих фазах, и воспользоваться экспериментальными данными о величинах концентрационного и термического расширения α и β фаз [20–23], можно построить зависимости параметров решеток этих фаз от температуры (рис. 6). Видно, что повышение температуры от 300 до 600 °С (при котором содержание водорода в α-фазе меняется слабо и составляет около 7 ат. %) приводит почти к линейному увеличению параметров решетки α -фазы (рис. 6, *a*, *б*). В интервале температур 600-882 °C содержание водорода в α-фазе уменьшается, но параметры решетки продолжают возрастать: a_{α} до 740 °C, c_{α} до 780 °C, а при более высоких температурах – начинают уменьшаться. Параметр решетки β-фазы сильно уменьшается при нагреве во всем интервале температур развития β/α





Рис. 6. Параметры решеток равновесных α- (а, б) и β-фаз (в) в сплавах титана с водородом при температурах двухфазной области (по данным [20–23])

превращения (рис. 6, *в*). Это объясняется быстрым снижением растворимости водорода в β-фазе, которое происходит при повышении температуры, т. к. концентрационное расширение, вызванное водородом, существенно превосходит тепловое.

По известным зависимостям параметров решеток фаз равновесного состава от температуры легко рассчитать межатомные и межплоскостные расстояния в сопрягающихся решетках (рис. 3, *a*, *г*), величины несоответствий *fi* по выражению (1) в интересующих направлениях, а также расстояния между дислокациями на межфазной границе и ширину структурных ступенек по выражениям (2–4) при каждой температуре существования двухфазной (α + β)-области. Результаты этих расчетов входят в выражения для оценки удельной энергии границы, поэтому приведены и описаны в разделе 4.

3.2. Влияние водорода и температуры на упругие свойства α - и β -фаз титана экспериментально определены в работе [24]. Авторы [24] показали, что водород, растворенный в α -фазе титана, уменьшает ее модуль сдвига (μ_{α}) и увеличивает коэффициент Пуассона (ν_{α}). При постоянной концентрации водорода в α -фазе μ_{α} уменьшается, а ν_{α} – увеличивается с повышением температуры так же, как и в чистом титане. Водород, растворенный в β -фазе титана, напротив, увеличивает ее модуль сдвига (μ_{β}) и уменьшает коэффициент Пуассона (ν_{β}). При постоянном содержании водорода в β -фазе изменение температуры не приводило к значимым изменениям величин μ_{β} и ν_{β} . Отметим, что и в других экспериментальных исследованиях [25–27] не было обнаружено значимого влияния температуры на модуль сдвига β -фазы титана. Если учесть, что при каждой температуре существования (α + β)-области содержание водорода в фазах соответствует равновесному, по данным [24] можно получить значения модулей сдвига и коэффициентов Пуассона для α - и β -фаз сплавов титана с водородом при любой температуре двухфазной области (рис. 7).



Рис. 7. Модули сдвига (а) и коэффициенты Пуассона (б) равновесных α- и β-фаз в сплавах титана с водородом при температурах существования двухфазной области

Данных, представленных на рис. 6 и 7, достаточно для оценки энергии межфазных β/α границ в сплавах титана с водородом в интервале температур 300–882 °C по выражениям (1–13).

4. Удельная энергия межфазных β/α границ в сплавах титана с водородом

Результаты оценки удельной энергии межфазных β/α границ E_{Σ} в сплавах титана с водородом и ее компонент E_x^T , E_x^Z , Γ и \overline{E}_y^P при температурах 300–882 °C представлены на рис. 8. На зависимости E_{Σ} от температуры при 600 °C наблюдается острый минимум. E_{Σ} уменьшается от 0,14 Дж/м² при 300 °C до 0,02 Дж/м² при 600 °C, и затем возрастает до 0,09 Дж/м² при 882 °C. При 600 °C равна нулю энергия \overline{E}_y^P , которая связана с присутствием на границе краевых «у»-дислокаций, компенсирующих несоответствие межатомных расстояний в направлении [0001]_{α} ||[110]_{β} (рис. 3, δ). В температурных интервалах 300–500 °C и 700–882 °C энергия \overline{E}_y^P вносит основной вклад в общую энергию границы. Величина \overline{E}_y^P почти в 10 раз больше, чем E_x^T и E_x^Z



Рис. 8. Влияние температуры на величину удельной энергии межфазной β/α границы E_{Σ} и ее составляющих E_x^T , E_x^Z , Γ и \overline{E}_y^P в сплавах титана с водородом

и в 100 раз больше чем Г. Составляющие E_r^T и E_r^Z , которые характеризуют энергию структурных ступенек и дислокаций наклона, обеспечивающих ком- $(\overline{2}110]_{\alpha} \| \overline{1}11 \|_{\beta})$ направлениях в x пенсанию несоответствия и 7 $([01\overline{10}]_{\alpha} || [1\overline{12}]_{\beta})$, слабо изменяются во всем интервале температур существования (α+β)-области. Чтобы понять причины такого изменения составляющих удельной энергии межфазной границы, рассмотрим, как влияет температура (и, следовательно, изменение концентрации водорода в фазах) на величины несоответствий f_i (рис. 9, *a*), ширину ступенек и расстояния между дислокациями несоответствия (рис. 9, б).

Несоответствия f_i в трех рассмотренных направлениях при всех температурах двухфазной области остаются меньше 0,1, следовательно, межфазная граница имеет полукогерентное строение. Повышение температуры от 300 до 882 °C приводит к монотонному уменьшению f_z и увеличению f_x . При этом ширина структурных ступенек l_x и расстояния между дислокациями несоответствия наклона $p_x(TMD)$ слабо уменьшаются: l_x от 2,9 ($\approx 10c_x$) до 1,3 нм ($\approx 5c_x$) и $p_x(TMD)$ от 50 до 31 нм. Несоответствие f_y уменьшается от 0,01 до 0 в интервале температур 300–600 °C и затем возрастает до 0,01 при температурах 600–882°C. Т. е. при температуре около 600 °C межатомные расстояния в направлении y ([0001]_{α} ||[110]_{β}) в ОЦК и ГПУ решетках одинаковы, поэтому на межфазной границе в этом направлении не возникают упругие напряжения, и не образуются дислокации несоответствия. Следовательно, $p_y \rightarrow \infty$, \overline{E}_y^P и $\Gamma \rightarrow 0$, а $E_{\Sigma} \rightarrow E_x^T + E_x^Z$.



Рис. 9. Влияние температуры на величину несоответствия межатомных/межплоскостных расстояний в направлениях *x*, *y* и *z* (а), и на расстояния между дислокациями и ступеньками, компенсирующими несоответствия на межфазной β/α границе (б)

Необходимо отметить, что температурная зависимость удельной энергии межфазной β/α границы в сплавах титана с водородом качественно отличается от таковой для сплава ВТ6 [17]. В сплаве ВТ6 α - и β -фазы содержат элементы замещения, которые уменьшают параметры решеток фаз. С повышением температуры содержание β -стабилизатора ванадия в β -фазе быстро уменьшается, что приводит к монотонному уменьшению несоответствий в направлениях *x* и *y* и вклада всех составляющих в энергию межфазной границы. Суммарная величина энергии межфазной β/α границы в сплаве ВТ6 уменьшается от 0,24 до 0,15 Дж/м² в интервале температур 600–975 °C и при 600 °C в 10 раз больше, а при 882 °C в 2 раза больше, чем в титане с водородом.

Рассмотренный подход к оценке удельной энергии β/α границы в сплавах титана имеет ряд ограничений. В частности, этот подход а) не учитывает анизотропию упругих свойств ОЦК и ГПУ решеток; б) не учитывает вклад атомов «второго слоя» в решетках сопрягающихся фаз в компенсацию несоответствия на дислокационных межфазных границах.

Выводы

Удельная энергия межфазной β/α границы, содержащей структурные ступеньки и дислокации несоответствия, в сплавах титана с водородом изменяется немонотонно в интервале температур β/α превращения: энергия уменьшается от 0,14 Дж/м² при 300 °C до 0,02 Дж/м² при 600 °C, и затем возрастает до 0,09 Дж/м² при 882 °C.

Минимальная величина удельной энергии границы достигается при равенстве межатомных расстояний в ОЦК и ГПУ решетках в направлении $[0001]_{\alpha} || [110]_{\beta}$. При этом на межфазной границе (в указанном направлении) отсутствуют упругие напряжения и дислокации несоответствия.

Энергия межфазной β/α границы в титане, легированном водородом, существенно меньше, чем в сплавах титана с β-стабилизаторами замещения.

Список литературы

1. Laughlin D. E., Hono K. eds. Physical Metallurgy: 3-Volume Set, 5th edition. Elsevier Science. 2014, 2960 p.

2. Cahn R. W., Haasen P. eds. Physical metallurgy: 3-Volume Set, 4th revised and enhanced edition. Vol. 2. Elsevier Science BV, North-Holland. 1996, 994 p.

3. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. Пер. с англ. С. Н. Горина, О. М. Кугаенко, В. С. Савченко, под ред. М. П. Шаскольской. Москва, Мир. 1974, 504 с.

4. Van der Merwe J. H. On the Stresses and Energies associated with Inter-Crystalline Boundaries. Proc. Phys. Soc. A 63, p. 616 (1950).

5. Shiflet G. J. Low energy dislocation structures caused by phase transformations. Mater. Sci. Eng. 81, p. 61 (1986).

Секция 2

6. Косевич В. М., Иевлев В. М., Палатник Л. С., Федоренко А. И. Структура межкристаллитных и межфазных границ. Москва, Металлургия. 1980, 256 с.

7. Howe J. M., 1993b. In: Wayman C. M., Perkins J. (Eds.), Proc. of the International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT-92). Monterey Institute of Advanced Studies, Carmel, CA, p. 185 (1992).

8. Rao G., Howe J. M., Wynblatt P. Scr. Metall. Mater. 30, 731. Rao G., 1994. Ph.D. Thesis. Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA.

9. Neogy S., Srivastava D., Chakravartty J. K., Dey G. K., Banerjee S. Microstructural evolution in Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe alloys. Metallurgical and Materials Transactions A., v. 38A, N 3, p. 485 (2007).

10. Furuhara T., Howe J. M., Aaronson H. I. Interphase boundary structures of intragranular proeutectoid α plates in a hypoeutectoid Ti-Cr alloy. Acta Metallurgica et Materialia, V. 39, Issue 11, p. 2873 (1991).

11. Furuhara T., Ogawa T., Maki T. Atomic structure of interphase boundary of an a precipitate plate in a β Ti–Cr alloy. Phil. Mag. Lett. 72, p.175 (1995).

12. Nag S., Banerjee R., Srinivasan R., Hwang J. Y., Harper M., Fraser H. L. ω -Assisted nucleation and growth of α precipitates in the Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr– 0.5Fe β titanium alloy. Acta Materialia 57, p. 2136 (2009).

13. Van der Merwe J. H., Shiflet G. J., Stoop P. M. Structural Ledges in Interphase Boundaries. Metall. Trans. A 22, p. 1165 (1991).

14. Van der Merwe J. H., Shiflet G. J. The role of structural ledges at phase boundaries – I. Interfaces with rectangular atomic nets. Acta metal. mater., Vol. 42, N 4, p. 1173 (1994).

15. Shi R., Ma N., Wang Y. Predicting equilibrium shape of precipitates as function of coherency state. Acta Materialia 60, p. 4172 (2012).

16. Teixeira J., Appolaire B., Aeby-Gautier E., Denis S., Bruneseaux F. Modeling of the effect of thebphase deformation on the α phase precipitation in near- β titanium alloys. Acta Materialia 54, p. 4261 (2006).

17. Мурзинова М. А., Жеребцов С. В., Салищев Г. А. Зависимость удельной энергии межфазной β/α-границы в титановом сплаве ВТ6 от температуры нагрева в интервале 600–975 °C. ЖЭТФ, т. 149, вып. 4, с. 815 (2016).

18. San-Martin A., Manchester F. D. The H-Ti (Hydrogen-Titanium) System. Bulletin of Alloy Phase Diagrams. Vol. 8, N 1, p. 30 (1987).

19. Senkov O. N., Jonas J. J. Effect of Phase Composition and Hydrogen Level on the Deformation Behavior of Titanium-Hydrogen Alloys. Metallurgical and Materials Transactions A. V. 27A, p. 1869 (1996).

20. Kirchheim R., Pundt A. Hydrogen in Metals. In book D. E. Laughlin, K. Hono eds. Physical Metallurgy: 3-Volume Set, fifth edition, Newnes. p. 2597–2705 (2014).

21. Beaudry B. J., Spedding F. H. The Solubility of RH_{2-x} in Gd, Er, Tm, Lu and Y from Ambient to 850 °C. Metallurgical Transactions B. V. 6B, p.419 (1975).

22. Senkov O. N., Chakoumakos B. C., Jonas J. J., Froes F. H. Effect of temperature and hydrogen concentration on the lattice parameter of beta titanium Materials Research Bulletin 36, p. 1431 (2001).

23. Цвиккер У. Титан и его сплавы, Берлин – Нью-Йорк, (1974). Пер. с нем. Москва, Металлургия, 1979, 512 с.

24. Senkov O. N., Dubois M., Jonas J. J. Elastic moduli of titanium-hydrogen alloys in the temperature range 20°C to 1100°C. Metall. Mater. Trans. A, V. 27A, p. 3963 (1996).

25. Ogi H., Kai S., Ledbetter H., Tarumi R., Hirao M., Takashima K. Titanium's high-temperature elastic constants through the hcp-bcc phase transformation. Acta Mater 52, p. 2075 (2004).

26. Ledbetter H., Ogi H., Kai S., Kim S., Hirao M. Elastic constants of bodycentered-cubic titanium monocrystals. J. Appl. Phys. 95, p. 4642 (2004).

27. Petry W., Heimig A., Trampenau J., Alba M., Herzig C., Schrober H, Voglet G. Phonon dispersion of the bcc phase of group-IV metals. I. bcc titanium. Phys Rev B; 43, p. 10933 (1991).

ИНДУЦИРОВАННОЕ ВОДОРОДОМ ФОРМОИЗМЕНЕНИЕ ПЛАСТИНЫ ИЗ α-PdH_n ПРИ ЕЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ НАСЫЩЕНИИ

Е. Н. Любименко

Донецкий национальной технический университет, г. Покровск, Донецкая область, Украина Lyubimenko@inbox.ru

Экспериментально исследовано влияние исходного содержания водорода на формоизменение пластины из твердого раствора водорода в α -палладии составом PdH_{0,0077} и PdH_{0,0147} при ее дополнительном одностороннем насыщении водородом при 240 °C. Установлено, что при 240 °C исходное содержание водорода в палладии влияет на величину максимального изгиба, на время достижения максимума, на кинетику распрямления пластины и на величину остаточного стационарного формоизменения. Обнаружено, что на достигаемый максимальный изгиб для палладиевой пластины насыщенной водородом исходное содержание водорода в пластины насыщенной водородом исходное содержание водорода в пластины насыщенной водородом исходное содержание водорода в пластины, изначально не содержащей водород.

Ключевые слова: система палладий-водород, формоизменения, водородные концентрационные напряжения, градиентный твердый раствор водорода в палладии.

Введение

При использовании диффузионных фильтров водорода в различных условиях для их изготовления необходимы сплавы, обладающие рядом специальных свойств. Модельным объектом для исследований процессов происходящих при взаимодействии водорода с металлами, служит система Pd-H.

В условиях эксплуатации диффузионных фильтров, когда палладий многократно подвергается водородному воздействию, в нем возникают водородные концентрационные напряжения [1], и если они не превышают предела пропорциональности металла, то в этой системе имеет место обратимое формоизменение образца, т.е. явление водородоупругости. Для системы Pd-H при температурах (100–150 °C) и давлении водорода (до $1,1\times10^4$ Па) описано водородоупругое формоизменение пластины при одностороннем насыщении водородом [2]. Однако, нет информации об особенностях формоизменения твердого раствора водорода в палладии при дополнительном одностороннем насыщении водородом в области твердых растворов водорода в α-палладии при более высоких температурах.

Цель и задачи работы: выполнить и описать экспериментальное исследование для установления наиболее общих закономерностей индуцированного

водородом формоизменения твердого раствора водорода в палладии в виде пластины при дополнительном насыщении водородом в более широком интервале давлений и при более высокой температуре.

Материалы и методы исследования

Образец в виде тонкой пластины размерами (68×5,5×0,27 мм) из чистого палладия (99,98 %) был отожжен при 700 °С в течение 60 мин и был охлажден с печью до ~20 °С. Одну сторону отожженного образца электролитически покрывали медью и закрепляли в держатель рабочей камеры водородовакуумной установки BBV– 4 [3] одним торцом так, чтобы вверху была сторона образца с медным покрытием.

Эксперименты проводили в следующем порядке. Образец медленно со скоростью 3 °С/мин. нагревали до 240 °С и выдерживали при этой температуре 20 мин. После этого в изотермических условиях в рабочую камеру подавали диффузионно очищенный водород до заданного давления, таким образом насыщая пластину до состава α -PdH0,0077, выдерживали в таких условиях пока пластина вернется в стационарное состояние и повторно насыщали водородом. От начала подачи водорода (t = 0 с) с помощью катетометра и видеокамеры Samsung записывали изменения стрелы прогиба образца через кварцевое окно в рабочей камере. Полученные видеозаписи затем анализировали кадр за кадром с использованием программы SONY VEGAS, что позволяло получить зависимость стрелы прогиба образца от времени. Ошибка измерения положения свободного конца пластины составляла ± 0,03 мм.

Результаты и их обсуждение

Влияние исходно растворенного водорода на формоизменение палладиевой пластины в соответствии с поставленной задачей было изучено при температуре 240 °C. На рис. 1 представлена характерная временная зависимость формоизменения пластины. По методике, описанной в работе [3] насыщали образец составом α -PdH_{0,0077} до состава α -PdH_{0,0147}, когда давление водорода в рабочей камере установки BBУ-4 было увеличено от 0,02 до 0,057 МПа.



Рис. 1. Временная зависимость формоизменения пластины при увеличении концентрации водорода на $\Delta n = 0,007$ H/Pd при насыщении образца: α -PdH_{0,0077} (кривая 1) и образца α -PdH_{0,0147} (кривая 2)

Экспериментальная кривая (1) (рис. 1) описывает изменение величины стрелы прогиба (У) пластины во времени при напуске диффузионно-очищенного водорода до 0,057 МПа в рабочую камеру за 6 с вовремя насыщении образца α-PdH0,0077 до состава α-PdH0,0147.

Как видим, формоизменение пластины осуществляется в два временных этапа. На первом этапе пластина быстро изгибается и достигает максимального изгиба. Непосредственно уже в процессе открытия вентиля на установке при скорости подаче водорода 0,006 МПа/с в рабочую камеру пластина начинает изгибаться. При этом в момент достижения заданного давления $P_{H2} = 0,057 \text{ M}\Pi a \ (t = 6 \text{ c})$ изгиб пластины уже достигает заметной величины. В последующем при постоянном давлении водорода Рн2, образец продолжал насыщаться водородом и интенсивно изгибаться, и стрела прогиба достигла максимума $y_{\text{max}} = 2,34$ мм через промежуток времени $\Delta \tau_{\text{max}} = 9$ с от начала подачи водорода. После достижения максимального изгиба (точка d), т. е. в начале второго этапа пластина первоначально в течение 2 с (рис. 1, кривая 1, интервал *d-h*) «удерживала» максимальный изгиб. На втором, более длительном этапе, чем первый этап, образец стал медленно постепенно распрямляться, что свидетельствовало о постепенном уменьшении напряжений в образце в результате выравнивания градиента концентрации водорода по сечению образца. Через 240 с от начала эксперимента образец вернулся в исходное стационарное состояние, которое составило $y_{min} = 0,0$ мм и в последующем в течении 1020 с до завершения эксперимента оставалось неизменным.

Результаты второй части эксперимента, когда насыщали образец составом α -PdH_{0,0147} до состава α -PdH_{0,0217} и давление водорода в рабочей камере установки BBУ-4 увеличивали от 0,057 до 0,112 МПа за 4 с, представлены на рис. 1, кривая 2. Скорость роста давления водорода в этом эксперименте составляла $\upsilon = 0,0138$ МПа/с. Увеличение давления водорода не привело к существенному изменению кинетики формоизменения пластины, как на первом, так и на втором этапе ее насыщения водородом. Первый этап насыщения водородом, когда пластина достигает максимального изгиба $y_{max} = 2,22$ мм (отмечен точкой *e*), составил 5 с, и оказался менее длинным, чем в первом эксперименте (рис. 1, кривая 2). Однако в начале второго этапа время «удерживания» максимального изгиба увеличилось (рис. 1, кривая 2, интервал *e-p*) и составило 5 с, а через 480 с после начала напуска водорода образец достиг исходного стационарного состояния ($y_{min} = 0,0$ мм). После выдержки в течении 300 с образец находился в одном положении.

Результаты этих экспериментов интересны тем, что более сильного влияния исходно содержащегося водорода в пластинке, на достигаемый максимальный изгиб обнаружено не было (рис. 1.) по сравнению с теми значениями изгиба, которые наблюдаются при насыщении Pd-пластины, исходно не содержащей водород, описанными в экспериментах в работах [4–6], которые обобщены на рис. 2. вместе с результатами расчетов равновесной растворимости водорода в палладии (прямая 1) при 240°С.



Рис. 2. Зависимость равновесной растворимости водорода в палладии (1) и максимального изгиба пластины (2) от давления водорода при 240°С [4–6]

В описанных в данной работе в экспериментальных условиях максимальный изгиб пластины, в соответствии с развиваемой феноменологической моделью в работе [5, 6], определяется параметрами сформировавшегося к этому моменту градиентного самолокализованного упруго напряженного слоя в когерентном твердом растворе α -палладия составом PdH_n (слой 1) толщиной (*h*) и удлинением (Δl). Насыщаемую водородом и претерпевающую изгиб пластину можно рассматривать как состоящую из двух разнородных слоев (пластинок). Из них одна (пластинка 1), прилегающая к входной поверхности, представляет собой самолокализованный слой градиентного твердого раствора водорода в α -палладии составом PdH_n толщиной *h*₁, которая возрастает со временем. Этот слой насыщен водородом до концентрации, близкой к равновесной концентрации *n*₀ при данных *T* и Pн₂. Другая (пластинка 2) практически не содержит водорода. Ее толщина равна *h*₂ = *h* – *h*₁, где *h* = 0,27 мм – это толщина исследуемой пластины.

Толщины пластинок 1 и 2 в момент достижения максимального изгиба можно оценить, используя экспериментальные данные настоящей работы и, в частности, данные, представленные на рис. 3. В качестве примера вернемся к результатам эксперимента, представленного на рис. 1. Принимаем время формирования самолокализованного слоя градиентного твердого раствора водорода в α -палладии составом PdH_n (пластинка 1) равным времени t = 9 с, за которое достигается максимальный изгиб пластины. Пластинка 1 моделируется кривой 1 на рис. 3 взятом, из монографии [8], где дан обзор решений данной диффузионной задачи для нескольких значений k (показателя степенной концентрационной зависимости).



Рис. 3. Приведенная концентрация *n*/*n*₀ в функции от *w* [8]: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – соответственно *k* = 4, 2, 1, 1/2, 1/4 и 0

Соответственно при $n/n_0 = 0$ для кривой 1 w = 0,36. Коэффициент диффузии водорода в палладии при 240 °C равен $D_0 = 1,85 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ [9]. Расчет по формуле:

$$h_1 = X = w = \sqrt{D_0 t} ,$$

дает для автолокализованного слоя градиентного твердого раствора состава α -PdH_n толщину $h_1 = 88$ мкм. Соответственно, для этого случая толщина пластинки 2, ненасыщенной водородом, составляет $h_2 = 182$ мкм. Как видим, толщина слоя (h_1) твердого раствора состава α -PdH_n в момент достижения $y_{\text{мах}}$ определяется коэффициентом диффузии водорода в палладии, который при T = const остается постоянным, (удлинение (Δl) слоя 1 градиентного твердого раствора составом α -PdH_n) определяется средним содержанием в нем водорода (n) при данных Ph₂ и T в момент достижения пластиной максимального изгиба.

Можно полагать, что концентрация водорода в слое 1 в момент достижения пластиной максимального изгиба вполне соизмерима с величиной равновесной растворимости водорода в палладии ($n \approx n_0$). Однако рост слоя 1 (α -PdH_n) в этот момент приостанавливается (тормозится) вследствие установления термо–баро–упруго–диффузионного (ТБУД) равновесия и удерживается в течение нескольких секунд (см. на рис. 1 наличие площадки, точки *e-p*, *d-h*). Это макроскопическое проявление ТБУД-равновесия есть равновесие между упруго-сжатым слоем 1 и упруго-растянутым слоем 2 максимально изогнутой пластины.

Масштабы и кинетика индуцированного водородом формоизменения металла определяются не только фундаментальными свойствами металл– водород, коэффициентом диффузии водорода в палладии и равновесной растворимостью водорода в палладии, но и специфическими особенностями развития изгиба пластины, односторонне насыщаемой водородом, которые регламентируют следующие взаимосвязанные и взаимообусловленные физические процессы:

-Первопричина изгиба – это обусловленный действием термодинамической движущей силы (давлением водорода (Рн2), температурой (*T*)) диффузионный поток водорода в металле, формирующий временный градиентный твердый раствор составом α -PdH_n и соответствующее поле градиентов концентрации водорода. Это обуславливает появление и нарастание в пластине нескомпенсированных макроскопических водородных концентрационных (BK–) напряжений (внутренние напряжения I рода), что вызывает изгиб пластины.

– Изгиб пластины – это релаксационный отклик металлического изделия на свое нескомпенсированно-напряженное состояние; в процессе изгиба пластины имеет место переформирование внутренних напряжений, что сопровождается перераспределением водорода (перестройкой водородного концентрационного (ВК–) поля).

–Изменения ВК–поля и поля ВК–напряжений, обусловленные изгибом пластины, трансформируют строение градиентного твердого раствора составом α -PdH_n и обуславливают корректировку внутренних условий диффузионного транспорта водорода. Это вызывает соответствующие изменения первопричины изгиба – величины диффузионного потока водорода, первоначально определяемого величиной, исходно обусловленной действующей термодинамической движущей силой (Ph2, T).

При смене условий и механизма диффузионного транспорта водорода в пластине слой 2 (палладий) начинает весьма медленно диффузионно насыщаться водородом с эффективным коэффициентом диффузии водорода, на много меньшим истинного коэффициента диффузии водорода в палладии (D* << D) и, как показывают эксперименты на рис. 1, пластина постепенно распрямляется с весьма малой скоростью (много меньшей скорости изгиба пластины) из-за «работы» сильного ТБУД-торможения (D* << D) и реализавременных ТБУД-равновесий между упруго-сжатыми шии и упругорастянутыми слоями пластины [10]. О чем свидетельствуют площадки на рис. 1, на которых изгиб прекращается, а затем очень медленно со временем изменяется. Из экспериментальной части работы, видно, что распрямление пластины осуществляется вплоть до достижения полной обратимости. После достижения стационарного состояния пластина обычно выдерживалась в водороде в течение дополнительного времени, что не приводило к изменению величины ее изгиба.

Понимание физических особенностей процесса проникновения водорода в металл, который многократно подвергается водородному воздействию и, в котором происходит постепенное накопление необратимых структурных изменений, накапливаются микротрещины и изменяются условия диффузионного транспорта водорода, требуется для совершенствования технологий использования металлических изделий в водородосодержащих средах.

Выводы

Экспериментальное проявление формоизменения пластины размерами $68 \times 5,5 \times 0,27$ мм из твердого раствора водорода в α -палладии составом PdH_n изучено при ее одностороннем насыщении водородом при температуре 240 °C и увеличении концентрации водорода в палладии на $\Delta n = 0,007$ H/Pd. Экспе-

риментально зафиксировано, что формоизменение пластины развивается в два этапа. На первом этапе весьма быстро достигается максимальное формоизменение (изгиб) пластины и его рост приостанавливается (тормозится) вследствие установления ТБУД-равновесия и удерживаться некоторое время. На втором, существенно более длительном этапе, происходит полное распрямление пластины до исходного стационарного состояния. Показано, что сильного влияния исходного содержания водорода в пластине на достигаемый максимальный изгиб не было обнаружено по сравнению с теми изгибами, которые наблюдаются при насыщении Pd-пластины, не содержащей водород.

Автор выражает благодарность профессору В. А. Гольцову за помощь в обсуждении экспериментов и доценту М. В. Гольцовой за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

1. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. Пер. с англ. М.: Мир, 1981. Т. 1. 475 с.; Т. 2. 430 с.

2. Progress in Hydrogen Treatment of Materials. – Donetsk-Coral Gables: Kassiopeya Ltd., 2001. P. 543.

3. Гольцов В. А. Установка, методика и результаты исследования водородоупругой деформации палладиевой пластины / В. А. Гольцов, Е. Н. Любименко, Ж. Л. Глухова // Физико-химическая механика материалов. 2009. Т. 45, № 5. С. 55–60.

4. Гольцова М. В. Особенности формирования градиентного сплава палладий–водород и формоизменение палладиевой пластины в процессе одностороннего насыщения водородом / М. В. Гольцова, Е. Н. Любименко // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 112, № 4. С. 393–403.

5. Гольцова М. В. Формоизменение палладиевой пластины при ее одностороннем насыщении водородом: влияние скорости роста давления газообразного водорода / М. В. Гольцова, Е. Н. Любименко // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113, № 11. С. 1073–1079.

6. Водородные концентрационные напряжения: термодинамическое описание и математическое моделирование / Ж. Л. Глухова, В. А. Гольцов, Т. А. Щеголева, Е. Н. Любименко // Металлофизика и новейшие технологии. 2009. Т. 31, № 3. С. 333–342.

7. Gol'cov V. A., Latyshev V. V., Smirnov L. I. Diffuzija i rastvorimost' vodoroda v metallah i uporjadochivajushhihsja splava // Vzaimodejstvie vodoroda s metallami / Pod red. A. P. Zaharova. M.: Nauka, 1987. P. 105–142.

8. Rajchenko A. I. Matematicheskaja teorija diffuzii v prilozhenijah. Kiev: Naukova dumka, 1981. P. 389.

9. Fromm E., Gebhardt E. Gazy i uglerod v metallah. M.: Metallurgiâ. 1980. P. 711.

10. Жиров Г. И. Экспериментальное подтверждение явления термо-бароупруго-диффузионного равновесия превращающихся фаз при гидридных превращениях / Г. И. Жиров, М. В. Гольцова // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 94, № 1. С. 70–74.

СЕКЦИЯ 3

ГИДРИДЫ И ГИДРИДНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

ГИДРИДНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ КОБАЛЬТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГИДРОЛИЗА БОРГИДРИДА НАТРИЯ В ИХ ПРИСУТСТВИИ

О. В. Нецкина, О. В. Комова, В. И. Симагина

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск netskina@catalysis.ru

Интерес к синтезу наноразмерных объектов, прежде всего, связан с получением материалов с заданными свойствами, которые могут существенно отличаться от характеристик массивных макроструктур. Особенно сильно это проявляется в катализе, т. к. каталитическая активность и селективность напрямую зависят от размера, морфологии, структуры и электронного состояния активного компонента катализатора. В настоящий момент предложено множество методов синтеза наноматериалов. Для получения наноразмерных металлических частиц часто используют химический способ синтеза с применением в качестве восстанавливающих агентов гидридных соединений (NaBH4, KBH4, NH3BH3, N2H4). Анализ публикаций последних лет показал, что контроль размера и морфологии металлических наночастиц осуществляется путем варьирования условий проведения процесса: концентрации и природы гидрида, типа растворителя, температуры синтеза, термической обработкой в различных средах, а также добавлением ПАВ/высокомолекулярных соединений или использованием темплатов. В этой работе рассмотрено влияние природы гидрида и металлсодержащего предшественника, а также pH среды на физико-химические и каталитические свойства наноразмерных частиц, образующихся в водном растворе гидридов из солей кобальта.

Введение

Для материалов характерна инвариантность физико-химических свойств относительно их размера. Однако теоретические и экспериментальные исследования термодинамики наночастиц показывают, что при уменьшении хотя бы одного из измерений протяженности объекта меньше 100 нм их размер становится активной термодинамической переменной. Так, переход размера частиц материала в наномасштаб приводит к снижению температуры фазовых превращений и теплопроводности, а также повышению теплоемкости, электросопротивления, диэлектрической проницаемости, предела текучести (сверхпластичности при высоких температурах), износостойкости, коэрцитивной силы (появление супермагнетизма), магнитосопротивления [1-3]. Качественно новые характеристики наноразмерных материалов позволят расширить области их применения в машиностроении, энергетике, оптике, электронике, медицине, химической промышленности, в том числе для проведения каталитических процессов, где скорость образования продуктов и их состав напрямую зависят от размера, морфологии, структуры и электронного состояния активного компонента катализаторов.

Использование в промышленности наноматериалов требует разработки стандартов на национальном и международном уровнях. В 2010 г. Техническим комитетом ИСО/ТК 229 Международной организации по стандартизации (ISO) опубликован Технический отчет 11360:2010 «Нанотехнологии – Методология классификации и категоризации наноматериалов», в котором представлен комплексный подход классификации наноматериалов – система «нано-дерево» (папо-tree) [4]. В основе этого стандарта лежит размер базового элемента, укладывающийся в нанодиапазон (<100 нм). Основные элементы классификации определены как иерархия «ветвей» (рис. 1): *мерность*—*состав/структура/тип*—*химическая природа*—*свойства/характеристики*.



Рис. 1. Классификация наноматериалов по мерности, составу/структуре/типу, согласно ISO/TR 11360:2010 [4]

Предложенный системный подход классификации охватывает широкий спектр известных наноматериалов различного размера и структуры, а также разнообразных физических, химических, механических и других свойств. Он позволяет легко интегрировать результаты будущих исследований и разработок.

Несмотря на универсальность классификационной системы «нанодерево», она не принимает во внимание способы получения наноматериалов. Этот важный фактор для активно развивающейся наноиндустрии был учтен при группировке наноматериалов по характеру их изготовления и проектирования (табл. 1).

Таблица 1

Виды наноматериалов по характеру изготовления и проектирования, согласно стандартам Международной организации по стандартизации [5]

l	ISO/TS 27628:2007			
Произведенный наноматериал	Спроектированный наноматериал	Случайно полученный наноматериал	Спроектированная наночастица	
Наноматериал, изго- товленный для со- здания в нем опре- деленных свойств или состава	Наноматериал, скон- струированный для специфической цели или функции	Наноматериал, произведенный как побочный продукт процесса	Наночастица с опре- деленными свой- ствами, спроектиро- ванная и произве- денная	

В результате большой работы, проделанной Международной организацией по стандартизации, не только были систематизированы многочисленные знания о наноматериалах, но и разработана общая концепция понятий, используемых в области нанотехнологий на международном уровне.

Пользуемых в области нанотехнологии на международном уровне. Толчком к развитию нанотехнологий послужила микроминиатюризация компонентов электронной техники во второй половине XX века. Основной технологический прием состоял в уменьшении размеров исходных заготовок путем их фрагментации в ходе механической или иной обработки. Этот подход обеспечивал требуемый размер, но контролировать их морфологию практически не удавалась. На рубеже XX–XXI веков сформировался новый технологический подход, который заключается в том, что создание наноизделий с требуемой конфигурацией происходит путем сборки непосредственно из отдельных атомов или молекул. На сегодняшний день направленный синтез наноматериалов с заданными свойствами может быть реализован физическими, химическими и механическими методами (рис. 2). В их основе лежит либо формирование наночастиц из отдельных атомов (принцип «снизу вверх» – *bottom-up*), либо измельчение материала до наноразмерных частиц (принцип «сверху вниз» – *top-down*).

Среди многообразия способов получения наноматериалов представляют интерес химические, осуществляемые в водной среде. Их преимуществами являются низкая температура проведения процесса и химическая однородность частиц, а также получение сплошных покрытий на объектах различной конфигурации и природы. Следует отметить, что образование наночастиц в жидкости протекает в неравновесных условиях, что позволяет добиться спонтанного зародышеобразования, избежать роста и агрегации сформировавшихся наночастиц путем контроля условий синтеза (температуры, концентрации реагентов, добавки стабилизаторов и др.). При этом можно управлять не только размером и морфологией, но и распределением элементов в объеме наночастиц. Это имеет большое значение для получения наноразмерных металлов без значительных затрат энергии и без использования дорогостоящего специального оборудования.



Рис. 2. Методы получения наноматериалов, реализуемые по принципам: «сверху вниз» за счет измельчения материала до наноразмерных частиц и «снизу вверх» за счет формирования наночастиц из отдельных атомов [6]

Образование металлических наночастиц в водных растворах при химическом восстановлении солей металлов зависит от подбора пары окислительвосстановитель. Часто для восстановления переходных металлов применяют боргидрид натрия (NaBH4), амминборан (NH3BH3) и гидразин (N2H4), т. к. эти гидриды имеют высокий окислительно-восстановительный потенциал [7], в то время как окислительно-восстановительные потенциалы большинства ионов переходных металлов находятся в интервале от -0,5 В до -1,0 В [8]. Вследствие этого процесс образования металлических наночастиц протекает быстро, нередко сопровождается выделением тепла.

Было показано, что скорость формирования наночастиц металла в среде гидрида, а также их размер, морфология, химический состав и структура зависят от параметров гидридного синтеза. Прежде всего, с увеличением окислительно-восстановительного потенциала металла наблюдается уменьшение размера частиц. Так, в водном растворе боргидрида натрия без каких-либо стабилизирующих добавок размер образующихся частиц серебра в несколько раз превышает размер частиц золота [9]. Окислительно-восстановительный потенциал гидрида также играет немаловажную роль в синтезе металлических наночастиц. Авторами [10] было продемонстрировано, что при добавлении боргидрида натрия к щелочному раствору H₂[Pt(OH)₆] образуются частицы со средним размером 6 нм, а в среде гидразина средний размер частиц платины составил 15 нм. Тем не менее, в случае восстановления палладиевых солей под действием этих же гидридов не было выявлено влияние их природы на размер формирующихся частиц [11]. Однако обнаружено, что чем больше размер аниона соли, тем дисперсность палладия выше. Эта закономерность характерна и для медных наночастиц [12], полученных в среде гидразина из хлорида, нитрата и ацетата меди. Их размер уменьшается в следующем ряду: $CuCl_2 > Cu(NO)_3 > (CH_3COO)_2Cu$. Кроме того, было отмечено, что не только размер частиц, но и их морфология может определяться природой аниона соли. Например, в работе [13] при восстановлении бромида свинца гидридом лития в тетрагидрофуране образуются тонкие волокна свинца. В этих же условиях из хлорида свинца формируются наночастицы металла в виде «морских ежей».

Активными инструментами контроля размера металлических наночастиц в гидридном синтезе выступают и условия проведения процесса. Важным параметром является соотношение восстанавливающего агента к металлу. Так, при увеличении концентрации боргидрида натрия в реакционной среде наблюдается уменьшение размера металлических частиц золота и меди [14, 15]. Осуществляя восстановления сульфата меди боргидридом натрия в воде при температуре около 6 °C, можно не только получить более мелкие частицы, но и достичь практически монодисперсного состояния металла [16]. Такой же эффект наблюдается и при снижении pH исходного раствора соли меди до 2 [17].

Как правило, наночастицы металлов нестабильны в водных растворах и со временем агрегируются, образуя крупные конгломераты [18]. Предотвратить этот процесс можно с помощью добавления стабилизаторов. Существует два основных типа стабилизации наночастиц: электростатическая и стерическая, возможна также их комбинация [19]. В первом случае сближению частиц препятствует возникновение поверхностного заряда за счет добавления электролита. Во втором случае крупные молекулы (обычно высокомолекулярных соединений), добавляемые в раствор, адсорбируются на поверхности наночастиц, не давая им слипнуться. В качестве стабилизаторов могут выступать и органические растворители, которые частично или полностью заменяют воду. В частности, если добавить в водный раствор платинохлористоводородной кислоты и хлорида никеля 29 об. % глицерина, то формируются биметаллические частицы размером 3,7 нм, которые образуют агрегаты из нескольких частиц [20]. При увеличение в растворе количества глицерина до 89 об. % размер частиц уменьшается до 2,5 нм, и они существуют в виде отдельных нанообъектов. В ряде работ [21, 22] показано, что полная замена воды на этиленгликоль приводит к существенному росту дисперсности металлических частиц кобальта и палладия при восстановлении боргидридом натрия. Однако в большинстве случаев отказаться от воды, как растворителя, невозможно изза низкой растворимости солей металлов и гидридов в органических жидкостях, поэтому в водные растворы вводят стабилизирующие агенты, например, крахмал [23], карбоксиметилцеллюлозу [24], поливинилпирролидон [25], меркаптосукциновую кислоту [26], додецилтиол, додециламин [27] и другие высокомолекулярные соединения. Авторами [28] установлено, что варьируя соотношение «поливинилпирролидон:серебро», можно получать наночастицы металла определенной величины и с узким распределением их по размеру.

Высокая степень монодисперсности синтезируемых металлических наночастиц достигается при гидридном синтезе в пространственно-ограни-

ченных коллоидных системах, так называемых нанореакторах [29]. К ним относятся микроэмульсии, обращенные мицеллы, жидкие кристаллы, пленки Лэнгмюра-Блоджетт, липосомные везикулы. В основе синтеза лежит обмен содержимого нанореакторов при их столкновения в результате броуновском движении. При этом внутри пространственно ограниченной реакционной зоны происходит восстановление металлсодержащего предшественника под действием гидрида. Очевидно, что форма синтезируемых наночастиц будет соответствовать форме нанореактора, а размер образующихся частиц не может превосходить величины самого нанореактора. Эти два обстоятельства обеспечивают монодисперсностное распределение частиц металла, редко достигаемое другими методами. Действительно, в работе [30] было продемонстрировано, что размер у большинства (90 %) медных частиц, восстановленных боргидридом натрия в водно-изооктановой эмульсии с концентрацией 10⁻² М додецилсульфата натрия, укладывается в диапазон от 2 до 4 нм. Аналогичное распределение по размеру наблюдали для медных частиц, образующихся под действием гидразина в водно-изооктановой эмульсии, содержащей 0,3 М бис-(2-этилгексил) сульфосукцината натрия [31].

Среди высокомолекулярных стабилизаторов наночастиц особое внимание привлекают дендримеры – разветвленные макромолекулы со сложной регулярной структурой и строго определенным химическим составом [32]. Контролируемый синтез дендримеров позволяет направленно изменять структуру макромолекулы, влияя на характеристики наночастиц. В зависимости от уровня генерации дендримеров можно получать наночастицы определенного размера. Чем больше число разветвлений, тем лучше инкапсуляция металла, предотвращающая его агрегацию [33]. Число ветвлений также влияет на форму образующихся частиц. Так, наночастицы палладия, полученные в сильно разветвленном дендримере на основе полиамидамина имеют форму сфер размеромр 2,9 (\pm 1,5) нм, тогда как для частиц, стабилизированных в слаборазветвленном дендримере такой же химической природы, характерно несколько морфологий – сфера и призма размером 5,4 (\pm 1,4) нм [18].

В гидридном синтезе успешно реализуется задача формирования наноматериалов заданной морфологии и размера с использованием темплатов. Шаблонами организации пространственной структуры могут служить природные объекты. В качестве исходной матрицы ячеистого каркаса из металлического золота были выбраны гифы чайного гриба, на которые осадили металл из раствора золотохлористоводородной кислоты боргидридом натрия [34]. Тем не менее, более широкое применение получили полимерные темплаты, легко удаляемые при термолизе. В работе [35] шарики из полиглицидилметакрилата погружали в водный раствор сульфата меди и добавляли боргидрид натрия. При этом наночастицы восстановленной меди образовывали сплошное покрытие на полимерной поверхности. После удаления темплата оставались полые металлические сферы. Следует отметить, что размер и форма нанообъектов зависят от степени взаимодействия «темплат-металл» с участием электростатических, водородных или Ван-дер-ваальсовых сил.

Формирующиеся под действием боргидрида натрия наноматериал нередко становится исходной матрицей для синтеза композиций сложной структуры [36]. Например, теллуровая нанопроволока, полученная восстановлением диоксида теллура в щелочном растворе гидразина, является основой для нанесения висмута [37]. Последовательное осаждение металлов в водных растворах гидридов может приводить к образованию наночастиц со структурой «ядро-оболочка». На сегодняшний день разработаны методики получения платиново-рутениевых [38] и рутениевых [39] покрытий до 4 нм на поверхности кобальтовых частиц со средним размером 20 нм. Более мелкие золотые частицы величиной около 5 нм, покрытые слоем палладия толщиной 1 нм, были синтезированы при добавлении поверхностно-активных соединений – тетраметиламмоний хлорида, производных имидазола и триэтиламина [40]. Иногда наночастицы со структурой «ядро-оболочка» подвергаются химическому травлению для удаления ядра из неблагородного металла. Так, обработка медно-платиновых частиц концентрированной серной кислотой позволила практически полностью удалить медь из образца, что обеспечило увеличение площади платины в 2 раза [41].

Проведенный анализ публикаций, посвященных разным аспектам гидридного синтеза наноматериалов, показал, что природа гидридного восстановителя, исходного металлсодержащего предшественника, растворителя и стабилизатора; концентрация реагентов, их соотношение и последовательность добавления в жидкую среду; температуры процесса; pH среды; времени синтеза; структурные особенности темплата существенно влияют на размер и морфологию нанообъектов, а также химические состав и распределение элементов в объеме наночастиц. В данной работе были изучены закономерности восстановления соединений кобальта в водных растворах гидридов, определена зависимость физико-химических свойств образующихся наночастиц от условий проведения процесса и установлена взаимосвязь между размером, составом кобальтсодержащих частиц и их каталитической активностью в гидролизе боргидрида натрия.

Экспериментальная часть

Кобальтсодержащие образцы были синтезированы из солей кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (ГОСТ 4525-77), $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (ГОСТ ГОСТ 4462-78), $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (ГОСТ 5861-79) в водных растворах NH₃BH₃ или NaBH₄. Для этого соль добавляли в 0,12 M раствор NaBH₄ (ОАО «АВИАБОР», 98 мас. %) или NH₃BH₃ (ОАО «АВИАБОР», 99 мас. %) при 40 °C при постоянном перемешивании. Мольное соотношение гидридом:Со составляло 25:1. Для получения растворов хлорида кобальта с рH 1,82 в раствор добавляли соляную кислоту (ГОСТ 14261-77), а с рH 8,14 добавляли гидроксид натрия (ГОСТ 4328-77). После завершения газовыделения полученный осадок отделяли от маточного раствора с помощью магнита, тщательно промывали ацетоном (ГОСТ 2603-79), высушивали в вакууме при 60 °C в течение 2 ч и хранили в атмосфере Ar.

Каталитическую активность синтезированных образцов изучали при температуре 40 °C в стеклянном термостатированном реакторе внутреннего перемешивания, снабженном магнитной мешалкой, вращающейся со скоро-

стью 800 об/мин. В качестве катализаторов использовали высушенные образцы (0,0117 г), к которому добавляли свежеприготовленный водный раствор NaBH₄ (1,2 ммоль, 10 мл). Объем выделяющегося водорода измеряли газовой бюреткой объемом 100 мл и приводили к нормальным условиям. Каталитическую активность рассчитывали по формуле

$$A = \frac{\overline{W}_{\rm H_2}}{m_{\rm \kappa at-p}},$$

где A – активность катализатора в мл с⁻¹ · г⁻¹, \overline{W}_{H_2} – средняя скорость реакции в мл с⁻¹, $m_{\text{кат-р}}$ – масса образца в граммах.

Содержание кобальта и бора в образцах определяли методом атомноэмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе «Optima 4300V» (Германия).

Снимки ПЭМ ВР получали на электронном микроскопе JEM-2010 (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 0,14 нм). Элементный анализ состава образцов проводили методом рентгеновского микроанализа (EDX), используя энерго-дисперсионный EDAX-спектрометр «Phoenix» с Si(Li) детектором и разрешением по энергии 130 эВ.

Характеристика магнитных свойств была выполнена на вибрационном магнитометре (VSM-7407, Lake Shore) в атмосфере аргона. Петли гистерезиса записаны в магнитных полях от –5 до +5 кЭ. Для предотвращения взаимодействия образцов с атмосферой исследуемый порошок заворачивали в пленку Parafilm, вес и магнитная восприимчивость которой определялись заранее.

ЕХАFS спектры снимались на станции EXAFS спектроскопии Сибирского центра СИ. Спектры снимались при энергии электронов в накопителе ВЭПП-3 2 ГэВ и токе 110 мА в режиме «на пропускание». Спектрометр имеет двухкристалльный разрезной кристалл-монохроматор Si(111) и пропорциональные камеры в качестве детекторов. Снимались спектры К края поглощения родия с шагом 2 эВ. Обработка данных велась по стандартной методике с использованием для выделения осциллирующей части коэффициента поглощения программы VIPER [42] и программы FEFF-7 [43] для расчета параметров моделирования.

Результаты и их обсуждение

При восстановлении хлорида кобальта образец Co-(Cl)-NaBH4, полученный в водном растворе боргидрида натрия, был черный цвет. Образец Co-(Cl)-NH₃BH₃, синтезированный в растворе амминборана, был серого цвета и имел более выраженные магнитные свойства (рис. 3). Согласно результатам РФА, они представляют собой рентгеноаморфные ферромагнитные порошки, на дифрактограммах которых присутствует широкая линия в области 2Θ от 40 до 53°.



Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса образцов Co-(Cl)-NaBH4 и Co-(Cl)-NH3BH3

Было определено, что содержание кобальта и бора в Co-(Cl)-NaBH4 составляет 81,7 мас. % Со и 7,4 мас. % В, также в образце присутствуют кислород и водород [44]. При этом расчетное мольное соотношение Co:B:O:H составляет 3,2:1,5:1,4:1. В Co-(Cl)-NH₃BH₃ примеси кислорода и водорода несущественны и образец содержит 94,3 мас. % Со и 5,7 мас. % В. Мольное соотношение Co:B составляет 3,0:1,0.

Синтезированные Co-(Cl)-NaBH₄ и Co-(Cl)-NH₃BH₃ отличаются не только химическим составом, но размером частиц (рис. 4). Так, образец Co-(Cl)-NH₃BH₃ состоит из агрегированных частиц сферической формы с диаметрами от 150 до 500 нм с преобладанием размера около 250 нм (рис. 4, a), в то время как в образце Co-(Cl)-NaBH₄ преобладают более дисперсные частицы с размером около 30 нм, при разбросе размеров от 20 до 60 нм (рис. 4, δ). Несмотря на разную дисперсность Co-(Cl)-NaBH₄ и Co-(Cl)-NH₃BH₃, их частицы имеют одинаковое строение и состоят из ядра и оболочки. Сравнение спектров EDX (рис. 4, d, e), полученных от приповерхностных участков частицы и ее центральной части, указывают на то, что кислород преимущественно сосредоточен в оболочке и входит в состав оксида или бората кобальта, как было ранее нами определено [45].

Учитывая, что кислородсодержащая оболочка составляет всего 3–5 нм, методом EXAFS были получены сведения о локальном окружении кобальта в ядре Co-(Cl)-NaBH4. На рис. 5 представлена кривая радиального распределения атомов (PPA) влажного образца, восстановленного из хлорида кобальта в водном растворе боргидрида натрия непосредственно перед съемкой. Ее анализ позволяет сделать заключение, что первая координационная сфера кобальта описывается двумя расстояниями.



Рис. 4. Изображение ПЭМ ВР Со-(Cl)-NH₃BH₃ (а, в, д) и Со-(Cl)-NaBH₄ (б, г, е), полученных из хлорида кобальта: а, б – морфология образцов; в, г – вид отдельных частиц; д, е – локальный анализ химического состава ядра и оболочки



Рис. 5. Кривые радиального распределения атомов для влажного и высушенного образцов Co-(Cl)-NaBH₄, полученных из хлорида кобальта в водном растворе боргидрида натрия

Короткое расстояние 2,05 Å с координационным числом 1,6 можно отнести к Со-В, а расстояние 2,46 Å с координационным числом 2,7 к Со-Со [46–48]. Полученное расстояние Со-Со совпадает с расстоянием типичным для металлического кобальта (2,48 Å) гексагональной структуры, тогда как в стехиометрических кристаллических боридах кобальта оно имеет большое значение [49, 50]. Было отмечено, что на кривой РРА исследуемого образца (рис. 5) отсутствуют расстояния Со-Со дальнего порядка, которые характерны для кристаллического борида кобальта составом Со2В [51] или металлического кобальта [52]. Возможно, это обусловлено разупорядоченностью структуры Со-(Cl)-NaBH4.

После промывки Co-(Cl)-NaBH4 ацетоном и сушки при 60 °C в вакууме на кривой PPA присутствует одно короткое расстояние Co-Co (2,47 Å) с координационным числом 3,3 и расстояние Co-B (2,08 Å) с координационным числом 2,7 (рис. 5). Если в процессе сушки межатомные расстояния меняются несильно, то координационные числа как для расстояния Co-Co, так и для Co-B увеличиваются, что может быть связано с вытеснением воды или водорода из первой координационной сферы кобальта и формированием, вероятно, тетрамеров кобальта, координированных бором.

Были изучены закономерности гидролиза боргидрида натрия в присутствии Co-(Cl)-NaBH4 и Co-(Cl)-NH3BH3.

$$NaBH_4 + 4H_2O \rightarrow NaB(OH)_4 + 4H_2\uparrow$$
.

Из рис. 6 видно, что образец Co-(Cl)-NaBH4 характеризуется более высокой каталитической активностью по сравнению с Co-(Cl)-NH₃BH₃. Очевидно, что из-за меньшего размера частиц, образец, полученный восстановлением хлорида кобальта в среде боргидрида натрия, катализирует выделение водорода с большей скоростью, чем Co-(Cl)-NH₃BH₃, восстановленный в водном растворе амминборана.



Рис. 6. Зависимость выделения водорода от времени в ходе гидролиза боргидрида натрия в присутствии Co-(Cl)-NaBH₄ и Co-(Cl)-NH₃BH₃ катализаторов при 40 °C. Скорость перемешивания 800 об/мин. [NaBH₄] = 0,12 М. Мольное соотношение Co:NaBH₄ = 1:25

Было исследовано формирование кобальтсодержащих наночастиц в водном растворе боргидрида натрия при добавлении твердых солей кобальта: хлорида (CoCl2), сульфата (CoSO4) и ацетата (Co(CH3COO)2). По данным ПЭМ ВР (рис. 7), прежде всего, природа соли определяет дисперсность образца. Более мелкие частицы, контрастность ядра и оболочки которых мало отличается, формируются из ацетата кобальта. При этом можно предположить, что кислотный остаток этой органической соли играет роль стабилизатора (рис. 7, *d*, *e*). В случае Со-(Cl)-NaBH4 и Со-(S)-NaBH4 размер частиц очень близок, но для образца, формирующегося из сульфата кобальта, наблюдается большая степень агрегации частиц (рис. 7, в). Химический состав этих объектов исследования несколько отличается. По сравнению с Co-(Cl)-NaBH4 образцы Co-(Ac)-NaBH4 и Co-(S)-NaBH4 содержат меньше кобальта и бора (табл. 2). Возможно, небольшое количество анионов солей захватывается аморфной борсодержащей матрицей при формировании наночастиц из ацетата и сульфата кобальта под действием боргидрида натрия. Это приводит к уменьшению их намагниченности и уменьшению координационных чисел расстояний Со-Со и Со-В, определенных с помощью EXAFS (табл. 2).

Кобальтосодержащие образцы, полученные при восстановлении хлорида, ацетата и сульфата кобальта в водном растворе боргидрида натрия, были испытаны в процессе гидролиза этого гидрида. Из данных, представленных на рис. 8, видно, что химическая природа предшественника каталитически активной фазы оказывает влияние на их активность в процессе гидролиза







Рис. 7. Изображение ПЭМ ВР (а, б) Со-(Сl)-NaBH₄, (в, г) Со-(S)-NaBH₄, (д, е) Со-(Ас)-NaBH₄, восстановленных в водном растворе боргидрида натрия

Таблица 2

Влияние природы соли кобальта на физико-химические свойства образцов, полученных восстановлением в водном растворе боргидрида натрия

Образец	Содержание, мас. %		Магнитная	Результаты EXAFS			
	Co	В	восприимчивость, см ³ /г	Co-Co		Co-B	
				R,∐	КЧ	R,∐	КЧ
Co-(Cl)-NaBH4	81,7	7,4	51	2,47	3,3	2,08	2,7
Co-(Ac)-NaBH ₄	75,2	6,1	33	2,49	2,9	2,08	1,9
Co-(S)-NaBH ₄	79,5	6,3	39	2,50	2,1	2,08	1,6

NaBH4. Учитывая данные ПЭМ ВР, можно сделать заключение, что чем выше дисперсность образца, тем больше скорость генерации водорода. Тем не менее, несмотря на близкий размер частиц Co-(Cl)-NaBH4 и Co-(S)-NaBH4 активность последнего ниже (рис. 8). Возможно, это связано с большей степенью агрегации наночастиц Co-(S)-NaBH4 (рис. 7, β , ϵ).



Рис. 8. Сравнение каталитической активности Co-(Cl)-NaBH4, Co-(S)-NaBH4, Co-(Ac)-NaBH4 в процессе гидролиза боргидрида натрия при температуре 40 °C. Скорость перемешивания 800 об/мин. [NaBH4] = 0,12 М. Мольное соотношение Co:NaBH4 = 1:25

В водных растворах с разной рН среды хлорид кобальта был восстановлен боргидридом натрия. Согласно данным ПЭМ ВР, в подкисленном соляной кислотой растворе до pH 1,82 (рис. 9, *a*, *б*) образуются более мелкие частицы Co-(Cl)-NaBH₄-1,82 по сравнению с Co-(Cl)-NaBH₄ (рис. 7, a, δ), полученным при pH 4,93 в исходном растворе соли кобальта. При этом для Co-(Cl)-NaBH4-1,82 характерен рост намагниченности и увеличение координационного числа для расстояния Со-Со до 3,8 (табл. 3). Восстановление хлорида кобальта боргидридом натрия в слабощелочном растворе при pH 8,14 приводит к формированию частиц (рис. 9, в, г), размер которых практически совпадает с величиной частиц, характерной для Co-(Cl)-NaBH4. Однако, наряду со сферическими частицами образец Co-(Cl)-NaBH4-8,14 содержит большое количество тонких пленок с межплоскостным расстоянием, соответствующим гидроксиду кобальта (рис. 9, в, г). Присутствие этого соединения является свидетельством взаимодействия гидроксида натрия с хлоридом кобальта в щелочной среде, несмотря на присутствие сильного восстановителя – NaBH4. Ранее в нашей работе [45] было показано, что гидроксид кобальта очень медленно восстанавливается под действием боргидрида натрия. Большое содержание окисленного кобальта в образце Co-(Cl)-NaBH4-8,14 приводит к более низкой величине магнитной восприимчивость по сравнению с образцом Co-(Cl)-NaBH4, образующимся в водном растворе соли. Координационные числа для расстояний Со-Со и Со-В тоже имеют более низкие значения (табл. 3).



Рис. 9. Изображение ПЭМ ВР образцов (а, б) Со-(Cl)-NaBH₄-1,82, (в, г) Со-(Cl)-NaBH₄-8,14, восстановленных в водном растворе боргидрида натрия при рН 1,82 и 8,14, соответственно

Таблица 3

Физико-химические свойства образцов, полученных восстановлением боргидрида натрия при различных pH раствора хлорида кобальта

Образец	Содержание, мас. %		Магнитная	Результаты EXAFS			
	Co	В	восприимчивость, см ³ /г	Co-Co		Co-B	
				R, ∐	КЧ	R,∐	КЧ
Co-(Cl)-NaBH4-1,82	85,6	7,1	67	2,48	3,8	2,08	2,4
Co-(Cl)-NaBH4	81,7	7,4	51	2,47	3,3	2,08	2,7
Co-(Cl)-NaBH ₄ -8,14	76,1	6,5	11	2,50	2,0	2,09	1,3

Отличие физико-химических свойств образцов (табл. 3), полученных при разных pH раствора хлорида кобальта, отразилось на их каталитической активности в процессе гидролиза боргидрида натрия (рис. 10). Образующиеся в кислом растворе мелкие частицы обеспечивают более высокую скорость генерации водорода по сравнению с Co-(Cl)-NaBH4, восстановленном в водном растворе. Формирование менее активного образца Co-(Cl)-NaBH4-8,14 в щелочном растворе связано с восстановлением гидридом лишь части хлорида кобальта. При этом заметное количество соли взаимодействует с гидроксидом натрия и не участвует в образовании каталитически активной фазы, вследствие чего гидролиз NaBH4 протекает с низкой скоростью.



рН раствора хлорида кобальта

Рис. 10. Каталитическая активность в процессе гидролиза боргидрида натрия образцов, восстановленных этим гидридом при разных pH раствора хлорида кобальта. Температура 40 °C. Скорость перемешивания 800 об/мин. [NaBH₄] = 0,12 М. Мольное соотношение Co:NaBH₄ = 1:25

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что состав, дисперсность и магнитные свойства кобальтовых наночастиц зависят от условий гидридного синтеза (pH раствора соли кобальта, природы гидрида и металлсодержащего предшественника), что отражается на их каталитической активности в процессе гидролиза боргидрида натрия. Было установлено, что наибольшая скорость генерации водорода наблюдается в присутствии образца, восстановленного боргидридом натрия в солянокислом растворе хлорида кобальта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-22-01045).

Список литературы

1. Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience, 1st ed., C. de Mello Donegá, Ed. Berlin: Springer-Verlag, 299 p. (2014).

2. Buffat P., Borel J.-P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Physical Review A. Vol. 13, N 6, p. 2287 (1976).

3. Wang Z. L., Petroski J. M., Green T. C., El-Sayed M. A. Shape Transformation and Surface Melting of Cubic and Tetrahedral Platinum Nanocrystals // The Journal of Physical Chemistry B. Vol. 102, N 32, p. 6145 (1998).

4. ISO/TR 11360:2010 Нанотехнологии. Методология классификации и категоризации наноматериалов, 25 с. (2010).

5. Хохлявин С. Стандарты ИСО: от классификации наноматериалов до нанотоксикологии // Наноиндустрия, № 2, с. 62–66 (2011).

6. Баксанский О. Е. Конвергенция знаний, технологий и общества // Palmarium Academic Publishing, 109 с. (2016).
7. Мальцева Н. Н., Хаин В. С. Борогидрид натрия // М.: Химия, 207 с. (1985).

8. Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой // СПб.: Иван Федоров, 240 с. (2002).

9. Wagner J., Tshikhudo T. R., Kohler J. M. Microfluidic generation of metal nanoparticles by borohydride reduction // Chemical Engineering Journal. Vol. 135S, p. S104 (2008).

10. Michel J. A., Morris W. H., Lukehart Ch. M. Synthesis of shaped Pt nanoparticles using common anions or small molecules as shapedirecting agents: observation of a strong halide or pseudo-halide effect // Journal of Materials Chemistry A. Vol. 3, p. 2012 (2015).

11. Fasman A. B., Perkas N. V. Heterogenized metal complex catalysts based on Pd black // Journal of Molecular Catalysis. Vol. 55, N 1, p. 220 (1989).

12. Kobayashi Y., Shirochi T., Yasuda Y., Morita T. Metal-metal bonding process using metallic copper nanoparticles prepared in aqueous solution // International Journal of Adhesion & Adhesives. Vol. 33, p. 50, (2012).

13. Nabais C., Schneider R., Bellouard Ch., Lambert J., Willmann P., Billaud D. A new method for the size- and shape-controlled synthesis of lead nanostructures // Materials Chemistry and Physics. Vol. 117, N 1, p. 268, (2009).

14. Dimitratos N., Villa A., Prati L., Hammond C., Chan-Thaw C. E., Cookson J., Bishop P. T. Effect of the preparation method of supported Au nanoparticles in the liquid phase oxidation of glycerol // Applied Catalysis A: General. Vol. 514, p. 267 (2016).

15. Xu L., Peng J., Srinivasakannan C., Chen G., Shen A. Q. Synthesis of copper nanocolloids using a continuous flow based microreactor // Applied Surface Science. Vol. 355, p. 1 (2015).

16. Елисеева Е. А. Полимераналогичные превращения, катализируемые в поли-N-винилпирролидоне наночастицами меди // Автореферат, Москва, 23, р. (2008).

17. Литманович О. Е., Татаринов В. С., Литманович А. А. Причины зависимости размера наночастиц меди от природы восстановителя при получении золя в растворе катионного полиэлектролита // Высокомолекулярные Соединения. Vol. 53, р. 634 (2011).

18. Нургазина Г. М. Синтез металлсодержащих нанокомпозитов и применение их в катализе // Диссертация, Астана, 116 с. (2013).

19. Pomogailo A. D., Dzhardimalieva G. I. Reduction of Metal Ions in Polymer Matrices as a Condensation Method of Nanocomposite Synthesis: in Nanostructured Materials Preparation via Condensation Ways. Netherlands, Springer, p. 13–89 (2014).

20. Гутерман В. Е., Беленов С. В., Дымникова О. В., Ластовина Т. А., Константинова Я. Б., Пруцакова Н. В. Влияние состава водно - органического растворителя при боргидридном синтезе на состав и структуру Pt/C и Pt_xNi/C электрокатализаторов // Неорганические материалы, Т. 45, с. 552 (2009).

21. Wu Z., Ge S. Facile synthesis of a Co–B nanoparticle catalyst for efficient hydrogen generation via borohydride hydrolysis // Catalysis Communications. Vol. 13, p. 40 (2011).

22. Nadagouda M. N., Varma R. S. Green Synthesis of Ag and Pd Nanospheres, Nanowires, and Nanorods Using Vitamin B₂: Catalytic Polymerisation of Aniline and Pyrrole // Journal of Nanomaterials. Vol. 2008, p. 782358-1 (2008).

23. He F., Zhao D. Preparation and characterization of a new class of starchstabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water // Environmental Science & Technology. Vol. 39, p. 3314 (2005).

24. He F., Zhao D. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers // Environmental Science & Technology. Vol. 41, p. 6216 (2007).

25. Cho D., Kwon S.-H. A solid control strategy for preparation of silver nanoparticles in aqueous medium // Korean Journal of Chemical Engineering. Vol. 32, p. 2468 (2015).

26. Chen S., Kimura K. Synthesis of thiolate-stabilized platinum nanoparticles in protolytic solvents as isolable Colloids // The Journal of Physical Chemistry B. Vol. 105, p. 5397 (2001).

27. Liu G., Arellano-Jimenez M. J., Carter C. B., Agrios A. G. Preparation of functionalized platinum nanoparticles: a comparison of different methods and reagents // Journal of Nanoparticle Research. Vol. 15, p. 1744 (2013).

28. Malina D., Sobczak-Kupiec A., Wzorek Z., Kowalski Z. Silver nanoparticles synthesis with different concentrations of polyvinylpyrrolidone // Journal of Nanomaterials and Biostructures. Vol. 7, p. 1527 (2012).

29. Deraedt C., Astruc D. Supramolecular nanoreactors for catalysis // Coordination Chemistry Reviews. Vol. 324, p. 106 (2016).

30. Lisiecki I., Billoudet F., Pileni M. P. Control of the shape and the size of copper metallic particles // Journal of Physical Chemistry. Vol. 100, p. 4160 (1996).

31. Lisiecki I., Pileni M. P. Copper Metallic Particles «in situ» in Reverse Micelles: Influence of Various on the Size of the Particles // Journal of Physical Chemistry. Vol. 99, p. 5077 (1995).

32. Tomalia D. A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P. A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules // Polym J. Vol. 17, N 1, p. 117 (1985).

33. Niu Y., Crooks R. M. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles and their applications to catalysis // Comptes Rendus Chimie. Vol. 6, N 8–10, p. 1049 (2003).

34. Bhargava A., Jain N., Gangopadhyay S., Panwar J. Development of gold nanoparticle-fungal hybrid based heterogeneous interface for catalytic applications // Process Biochemistry. Vol. 50, p. 1293 (2015).

35. Safiullah S. M., Wasi K. A., Basha K. A. Poly(glycidyl methacrylate) – A soft template for the facile preparation of poly(glycidyl methacrylate) core-copper nanoparticle shell nanocomposite // Applied Surface Science. Vol. 357, p. 112 (2015).

36. Peng Z., Yang H. Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property // Nano Today. Vol. 4, p. 143 (2009).

37. Zhang G., Kirk B., Jauregui L. A., Yang H., Xu X., Chen Y. P., Wu Y. Rational Synthesis of Ultrathin n-Type Bi₂Te₃ Nanowires with Enhanced Thermoelectric Properties // Nano Letters. Vol. 12, p. 56, (2012).

38. Zhao H., Li L., Yang J., Zhang Y. Co@Pt–Ru core-shell nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotube for methanol oxidation // Electrochemistry Communications. Vol. 10, p. 1527 (2008).

39. Mosayebi A., Haghtalab A. The comprehensive kinetic modeling of the Fischer-Tropsch ynthesis over Co@Ru/ γ -Al₂O₃ core-shell structure catalyst // Chemical Engineering Journal. Vol. 215, p. 341 (2014).

40. Serpell C. J., Cookson J., Ozkaya D., Beer P. D. Core@shell bimetallic nanoparticle synthesis via anion coordination // Nature Chemistry. Vol. 3, p. 478 (2011).

41. Ластовина Т. А. Pt-Cu/C электрокатализаторы с различным характером распределения металлов в наночастицах // Автореферат, Ростов-на-Дону, 20 с. (2013).

42. Klementev K. V. Extraction of the fine structure from x-ray absorption spectra // Journal of Physics D: Applied Physics. Vol. 34, p. 209 (2001).

43. Rehr J. J., Ankudinov A. L. Solid state effects on X-ray absorption, emission and scattering processes // Radiation Physics and Chemistry. Vol. 70, p. 453 (2004).

44. Netskina O. V., Ozerova A. M., Komova O. V., Kochubey D. I., Kanazhevskiy V. V., Ishchenko A. V., Simagina V. I. The effect of heat-treatment temperature of cobalt-boron catalysts on their activity in sodium borohydride hydrolysis // Topics in Catalysis. Vol. 59, N 15, p. 1431 (2016).

45. Netskina O. V., Ozerova A. M., Komova O. V., Odegova G. V., Simagina V. I. Hydrogen storage systems based on solid-state NaBH₄/Co_xB composite: Influence of catalyst properties on hydrogen generation rate // Catalysis Today. Vol. 245, p. 86 (2015).

46. Li H. X., Wu Y. D., Luo H. S., Wang M. G., Xu Y. P. Liquid phase hydrogenation of acetonitrile to ethylamine over the CoB amorphous alloy catalyst // Journal of Catalysis. Vol. 214, p. 15 (2003).

47. Shen B., Wei S., Fang K., Deng J. F. EXAFS study on ultrafine Ni-Co-B amorphous catalysts // Applied Physics A: Materials Science & Processing. Vol. 65, p. 295 (1997).

48. Auroux J., Weide P., Peeters D., Sinev I., Xia W., Sun Z., Somsen C., Muhler M., Schuhmann W. Amorphous Cobalt Boride (Co_2B) as a Highly Efficient Nonprecious Catalyst for Electrochemical Water Splitting: Oxygen and Hydrogen Evolution // Advanced Energy Materials. Vol. 6, N 6, p. 1502313 (2016).

49. Bykova E., Tsirlin A. A., Gou H., Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N. Novel non-magnetic hard boride Co5B16 synthesized under high pressure // Journal of Alloys and Compounds. Vol. 608, p. 69 (2014).

50. Kotzott D., Ade M., Hillebrecht H. Single crystal studies on Co-containing tau-Borides Co_{23-x} M_(x)B₆ (M = Al, Ga, Sn, Ti, V, Ir) and the boron-rich tau-borides $Co_{12.3}Ir_{8.9}B_{10.5}$ // Journal of Solid State Chemistry. Vol. 182, p. 538 (2009).

51. Zavorotynska O., Saldan I., Hino S., Humphries T. D., Deledda S., Hauback B. C. Hydrogen cycling in g-Mg(BH4)₂ with cobalt-based additives // Journal of Materials Chemistry A. Vol. 3, p. 6592 (2015).

52. Arcon I., Tuel A., Kodre A., Martin G. Barbier A. EXAFS determination of the size of Co clusters on silica // Journal of Synchrotron Radiation. Vol. 8, p. 575 (2001).

СЕКЦИЯ 4

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

НАУЧНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ БЕЗОПАСНОГО ОБРАЩЕНИЯ С ТРИТИЕМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯМИ

А. А. Юхимчук

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл. arkad@triton.vniief.ru

Использование трития для исследований в области фундаментальной и прикладной науки имеет огромное значение. Он применяется при измерении массы и магнитного момента нейтрино; при изучении экзотических ядер с нейтронным гало, представляющих новую форму нейтронной материи; в исследованиях ядерных реакций синтеза, катализированных мюонами; в устройствах термоядерного синтеза с магнитным и инерциальным удержанием и т. д. Однако его широкое применение в фундаментальных и прикладных исследованиях сдерживается тем, что тритий, являясь радиоактивным изотопом водорода, при обращении с ним требует соблюдения норм радиационной безопасности, что, в свою очередь, связано с созданием специальных условий работы и специальных помещений. Согласно действующей в Российской Федерации нормативно законодательной базы в зависимости от количества трития работы делятся на 3 класса: $10^9 - 10^{11}$ Бк (2,7·10⁻³-2,7 Ки) – работы 3 класса, $10^{11} - 10^{14}$ Бк (2,7-2,7·10³ Ки) – работы 2 класса и более 10^{14} Бк (2,7·10³ Ки) – работы 1 класса. К каждому из классов предъявляются свои специфические требования по организации помещений. Задача в нашем случае осложняется тем, что эти помещения должны входить в состав уже действующих установок (ускорителей, реакторов и т. п.), либо располагаться в непосредственной близости к ним. Для решения этой задачи требуется выработка новых подходов и технических решений, позволяющих создавать радиационно-безопасное оборудование для работ с тритием на действующих физических установках с соблюдением нормативной базы РФ.

В статье приведены:

• действующие в РФ нормы и правила обращения с тритием и его соединениями, а также их сравнение с нормами и правилами, действующими в США и Европе;

• подходы к построению тритиевых систем и установок, позволяющие создавать оборудование и проводить работы с тритием в помещениях специально не предназначенных для этих целей при соблюдении действующей нормативной базы;

• типовое оборудование для работы с тритием;

• в качестве примеров приведены установки и комплексы различного назначения.

1. Тритий и его свойства

В 1933 г. N. L. Gilbert высказал предположение о существовании трития [1], а в 1934 г. в Кавендишской лаборатории в группе, возглавляемой Резерфордом, в экспериментах по изучению реакции D+D [2] экспериментально были зарегистрированы продукты реакции ³He + n и ³H + p, при этом тритий считался стабильным элементом. Лишь в 1946 г. W. F. Libby [3] удалось зарегистрировать его радиоактивность.

Тритий является β -распадчиком. В процессе β -распада рождается ³He, электрон e^- и электронное антинейтрино v_e : ${}_1^3$ H (*T*) \rightarrow ³He + e^- + v_e (5,685кэВ).

Тритий – радиоактивный газ без цвета, запаха и вкуса.

Как и все изотопы водорода имеет высокие коэффициенты диффузии и проницаемости в материалах, в первом приближении меньше от соответствующих величин для водорода (протия) на *m*т/*m*н.

Электронная структура, химические свойства те же, что и для протия и дейтерия, скорости химических реакций отличаются на разницу отношения масс. Однако тритий вызывает радиолиз (разложение химических соединений под действием ионизирующего излучения), при этом энергия активации некоторых химических реакций может отличаться по отношению к протию и дейтерию.

В табл. 1 приведены некоторые свойства трития [4–7], которые будут полезными при создании установок и комплексов.

Таблица 1

Вес: атомарный, г	3,01605
молярный, г	6,03210
Диаметр атома, Ангстрем	1,1
Тип распада	β ⁻ (100 %)
Продукт распада	³ He ($m = 3,01603$ г)
Постоянная полураспада, T _{1/2} , лет	12,232 ± 0,004 (1 год = 365,25 дней)
<i>T</i> _{1/2} , дней	$4500,88 \pm 1,46$
Для учета трития (DOE, США),	
<i>T</i> _{1/2} , лет	$12,33 \pm 0,06$
(РФ), <i>T</i> _{1/2} , лет	12,3
Постоянная распада $\lambda = \ln 2/T_{1/2}$, с ⁻¹	$1,782 \cdot 10^{-9}$
Энергия распада максимальная, кэВ	18,582
средняя, кэВ	5,685
Тепловыделение от распада	0,328 Вт/г = 1,954 Вт/моль
Энергия ионизации T → T + e ⁻ , эВ	13,55
$T_2 \rightarrow 2T, 3B$	4,591
Удельная радиоактивность Т ₂ (газ)	355,9 ТБк/г (9,619 кКи/г)
	2146,9 ТБк/моль (58,023 кКи/моль)
	2,589 Ки/см ³ = 0,386 см ³ /Ки (при 1 атм, 273 К)
	$2,372 \text{ Ки/см}^3 = 0,422 \text{ см}^3/\text{Ки}$ (при 1 атм, 298 К)
Удельная радиоактивность T ₂ O	3200 Ки/см ³

Свойства трития

Окончание таблицы

Плотность T2 (газ) при н.у., 103 г/см ³	0,269122
Температура кипения при 1 атм., К	25
Пробег β [−] частиц в воздухе (н.у.), см	0,036 (5,7 кэВ); 0,45 (18,6 кэВ)
Т ₂ (газ н.у.), см	0,26 (5,7 кэВ); 3,2 (18,6 кэВ)
воде (сухом материале, масле,	
полимерах при $\rho = 1$ г/см ³), мкм	0,42 (5,7 кэВ); 5,2 (18,6 кэВ)
в стали, мкм	0,06 (5,7 кэВ)

2. Нормы и правила обращения с тритием и его соединениями

В Российской Федерации на сегодняшний день обращение с тритием регулируется следующими нормативными документами:

1. Нормы радиационной безопасности НРБ – 99/2009 [8].

2. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ – 99/2010) [9].

3. Радиационная безопасность при работе с тритием и его соединениями (СП РБ – РТС – 04) [10].

В зависимости от активности используемого открытого радиоактивного источника трития на рабочем месте и с учетом его радиотоксичности работы разделяются на три класса (табл. 2.1 [10]).

Таблица 2.1

Класс работ с тритием для открытых радиоактивных источников [10]

Класс работ	Суммарная активность на рабочем месте, Бк (Ки)
I класс	Более 10 ¹⁴ (2,7·10 ³)
II класс	от 10^{11} до 10^{14} (2,7–2,7·10 ³)
III класс	от 10 ⁹ до 10 ¹¹ (0,027–2,7)

При хранении открытых радиоактивных источников в хранилищах (складах) внутри контейнеров допускается увеличение активности в 100 раз. Контейнеры для хранения трития должны иметь санитарно-эпидемиологическое заключение на соответствие санитарным правилам.

В США ядерные установки делятся по категориям риска (Hazard Category) и, так-же как и в РФ, зависят от количества трития. Классификация установок приведена в табл. 2.2.

В табл. 2.3. приведены, регламентированные НРБ – 99/2009 [8] значения дозовых коэффициентов, предела годового поступления трития в организм человека с воздухом и допустимой среднегодовой объемной активности трития в воздухе для персонала, работающего с тритием.

Таблица 2.2

Классификация ядерных установок, содержащих тритий в США [6]

Категория риска	Количество трития, г	Характеристика установки	
Ι		Характерно для ядерных реакторов. Установ- ки, работающие только с тритием не класси- фицируются по этой категории	
II	более 30		
III	1,6–30		
IV 100 Ки-1,6		100 Ки – по классификации РФ – минимальн значимая активность (МЗА)	
не радиационные установки	менее 100 Ки	В случае, если на этих установках не содер- жаться другие радионуклиды выше M3A	

Таблица 2.3

Значения дозовых коэффициентов, предела годового поступления с воздухом и допустимой среднегодовой объемной активности трития в воздухе для персонала

Тип соединения при ингаляции	Дозовый коэффициент _{возд} є _{перс} , Зв/Бк	Предел годово- го поступления ПГП _{ПЕРС} , Бк (Ки) в год	Допустимая среднего- довая объемная актив- ность ДОА _{ПЕРС} , Бк/м ³ (Ки/л) в США [6]
Г1-пары тритирован- ной воды	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,1\cdot 10^{9}(0,03)$	$4,4.10^{5}(1,2.10^{-8})$ 7.10 ⁵
Г2-газообразный тритий	$1,8 \cdot 10^{-15}$	$1,1\cdot 10^{13}(300)$	$4,4\cdot 10^{9}(1,2\cdot 10^{-4})$ 9.10 ⁹
Г3-тритированный металл	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,1\cdot 10^{11}(3)$	$4, 4 \cdot 10^7 (1, 2 \cdot 10^{-6})$

Как видно из таблицы допустимые среднегодовые объемные активности в США примерно в 2 раза выше, чем в РФ.

Для каждого из классов нормативными документами [8–10] четко оговаривается организация работ: лицензирование, устройство площадок и помещений, требования к оборудованию, вентиляции, водоснабжению и канализации, организации радиационного контроля и т. п. Однако, как было сказано ранее, в ряде случаев для экспериментальных установок и комплексов выполнение всех этих требований в полном объеме не представляется возможным и требуется выработка новых подходов и технических решений, позволяющих создавать радиационно-безопасное оборудование для работ с тритием на действующих физических установках с соблюдением нормативной базы РФ.

К таким решениям можно отнести:

• создание устройств содержащих тритий или его соединения, классифицируемых как закрытые радиоактивные источники. Согласно НРБ-99/2009 [8] «Источник радионуклидный закрытый – источник излучения, устройство которого исключает поступление содержащихся в нем радионуклидов в окружающую среду в условиях применения и износа, на которые он рассчитан»;

• использование в работе минимально значимых активностей (МЗА) трития для открытых источников. Согласно НРБ-99/2009 [8] МЗА по тритию составляет 10⁹ Бк (0,027 Ки)¹, а минимально значимая удельная активность (МЗУА) – 10⁶ Бк/г (2,7 · 10⁻⁵ Ки/г).

3. Подходы к построению тритиевых систем и установок

Существуют различные подходы по общей компоновке тритиевых установок исследовательского класса. Однако при всех подходах сохраняется принцип тройного рубежа защиты для элементов установки, несущих в себе повышенную опасность, например, тритий находится под давлением выше атмосферного и двойного рубежа – при низких (до 10 Ки) активностях трития или пониженных давлениях тритийсодержащей среды. В ряде случаев (например, [11]) построение установки не отходит от традиционной схемы (см. рис. 3.1), присущей специализированным тритиевым лабораториям, когда оборудование размещается в изолированном вентилируемом домике. Для этих целей создаются, как правило, металлические домики относительно больших объемов (вплоть до 100 м³) в которых размещаются герметичные перчаточные боксы объемом 0,5–5 м³ с функциональным оборудованием внутри. В процессе нормальной работы вентиляционный поток воздуха внутри домика составляет 500–600 м³/час (5–6 кратный обмен в час), в случае крайней необходимости



Рис. 3.1. Функциональная схема построения тритиевой установки с использованием вентилируемого домика

¹Для сравнения, в США эта величина составляет 100 Ки, а в Швейцарии – 80 Ки, что более чем на три порядка выше, принятых в РФ норм.

поток может быть увеличен до 6000 м³/час (60 кратный обмен в час). Весь этот поток поступает в вентиляционную трубу, высота которой достигает несколько десятков метров. Вентиляционная система, как правило, имеет резервный источник энергопитания на случай возникновения неисправностей основной системы. Перчаточные боксы, помещенные в такой домик, работают под небольшим избыточным давлением порядка 10–30 мм. вод. ст. инертной среды (как правило, это чистый Ar). Однако в процессе монтажа (демонтажа) тритийсодержащих узлов, в боксе создается разрежение примерно тех же 10–30 мм вод. ст.

Утечки среды бокса в процессе его эксплуатации не должны превышать величины 10⁻⁵ торр л/с. Бокс оборудован системой радиационного мониторинга утечек трития в среду бокса из газовых коммуникаций системы тритиевого обеспечения. Уровень объемной активности в боксе не более 10⁻⁶ Ки/л поддерживается замкнутой системой тритиевой очистки, через которую рециркулирует среда бокса. Очистка производится на интерметаллидных ловушках. Перед любым сбросом среды бокса в вентиляционную трубу, последняя в обязательном порядке проходит через систему тритиевой очистки.

Как видно из вышеприведенного описания построения установок на базе вентилируемых домиков, тройной рубеж защиты в этом случае обеспечивается следующим образом:

• первый рубеж – собственно функциональные газовые коммуникации тритиевой установки;

• второй рубеж – перчаточный бокс, находящийся под избыточным давлением инертной среды. В боксе контролируется радиационная обстановка и происходит постоянная очистка его среды;

• третий рубеж – вентилируемый домик.

В случае разгерметизации функциональных газовых коммуникаций, тритий, попавший в среду бокса, будет удален из него с помощью системы тритиевой очистки. В аварийных ситуациях при разгерметизации бокса тритий может выйти за его пределы. В этом случае он окажется внутри вентилируемого домика и будет выброшен в вентиляционную трубу. Доступ оперативного персонала к установке в этом случае осуществляется в средствах индивидуальной защиты, снабженных независимой системой подачи воздуха.

Двойной рубеж защиты в таких установках обеспечивается следующим образом:

• первый рубеж – вспомогательные газовые коммуникации установки, находящиеся под избыточным давлением, но при низкой объемной активности тритийсодержащей смеси;

• второй рубеж –вентилируемый домик.

В этом случае разгерметизация первого рубежа приведет к незначительному выходу трития в вентилируемый домик и удалению его в вентиляционную трубу.

Существует и другой подход к построению тритиевых установок высокого давления [12–16], который позволяет работать вне специализированных тритиевых лабораторий без создания вентилируемых домиков. Функциональная схема такой установки представлена на рис. 3.2.



Рис. 3.2. Функциональная схема построения тритиевых установок без использования вентилируемых домиков

В этом случае функциональное оборудование высокого давления помещается в герметичный бокс (как правило, не перчаточный), имеющий дистанционное управление вентилями либо с помощью электроприводов, либо ручное с помощью уплотненных удлинительных тяг. Бокс заполнен инертным газом и заведомо находится под разрежением, величина которого рассчитывается из условия, что если весь имеющийся в функциональных коммуникациях газ выйдет за их пределы, то, с учетом температурных колебаний внутри бокса, давление в нем будет ниже атмосферного.

Среда бокса постоянно контролируется с помощью проточной ионизационной камеры (рециркуляция среды через камеру обеспечивается малогабаритным герметичным компрессором), либо с помощью диффузионной ионизационной камеры смонтированной непосредственно внутри бокса. Как правило, размеры таких боксов невелики, объем их не превышает 0,3-0,5 м³. Бокс соединен с системой очистки газовой среды от трития, оборудован системой питания инертным газом, системой продувки воздухом, вытяжной вентиляцией (при необходимости) и другими технологическими коммуникациями и измерительными устройствами. В случае превышения уровня радиационного фона в боксе производится очистка его газовой среды, при этом содержимое бокса рециркулирует через систему газовой очистки до тех пор, пока уровень загрязненности бокса не достигнет допустимой величины. В случае необходимости смены среды в боксе производится вакуумирование бокса с помощью форвакуумных насосов. Выхлоп насосов контролируется системой раннего предупреждения, в функции которой входит предотвращение выброса в окружающую среду газа с объемной активностью, превышающей установленный порог срабатывания системы. При превышении установленного порога автоматически срабатывает электромагнитный клапан, запирающий выход газа в вентиляционную трубу, выключается насос, и газовая среда направляется на повторную очистку.

Вспомогательные газовые коммуникации бокса, которые всегда находятся при давлении ниже атмосферного, размещаются в вытяжных шкафах,

среда которых постоянно контролируется с помощью радиометра с проточной ионизационной камерой.

При такой схеме построения установки тройной рубеж защиты обеспечивается следующим образом:

• первый рубеж – как и в первом случае, собственно функциональные газовые коммуникации тритиевой установки;

второй рубеж – пониженное давление инертной среды бокса;

• третий рубеж – герметичный бокс или иные конструкции, обеспечивающие поддержание во втором рубеже давления ниже атмосферного.

При разгерметизации первого рубежа тритий попадает в среду бокса, при этом давление в боксе остается ниже атмосферного, что предотвращает дальнейшее распространение трития. После того, как факт поступления трития в среду бокса будет зафиксирован, производится очистка бокса. Разгерметизация самого бокса фиксируется повышением давления в нем. При этом все операции с тритием прекращаются, управление установкой переводится в режим постоянной очистки среды бокса и ведется поиск и устранение течи.

Двойной рубеж защиты в таких установках обеспечивается следующим образом:

• первый рубеж – вспомогательные газовые коммуникации установки, находящиеся под давлением ниже атмосферного;

второй рубеж – вытяжные шкафы.

При разгерметизации первого рубежа в газовых коммуникациях установки произойдет падение вакуума, которое будет зафиксировано приборами, что свидетельствует о нештатном состоянии установки. При этом, за счет диффузии, незначительное количество трития может выйти во второй рубеж, что будет зафиксировано приборами радиационного контроля и удалено с помощью вытяжной вентиляции.

Известны тритиевые установки высокого давления [17], которые используют лишь два радиационных рубежа защиты, тем не менее, наиболее опасные устройства этих установок выполнены с тройным рубежом защиты.

4. Типовое оборудование для работы с тритием

К функциональным элементам тритиевых установок высокого давления относятся те элементы, которые собственно и обеспечивают выполнение основных функций данной установки, это: компримирующие устройства; устройства хранения, очистки и подготовки рабочей смеси; средства контроля и измерений температуры, давления, состава смеси (при необходимости) и др. параметров; арматура газовых коммуникаций.

<u>а) Компримирующие устройства</u> В качестве компримирующих устройств в тритиевых установках высо-кого давления могут использоваться [18–20]: механические устройства (до-жиматели [14], мультипликаторы [21–22], мембранные компрессоры [14]), тепловые насосы [17] (насосы на базе фазовых превращений), металлогидридные генераторы [18–21]. Каждое из этих устройств имеет свои положительные

и отрицательные стороны и выбор того или иного устройства диктуется условиями проведения эксперимента. Зачастую в одной и той же установке для разных операций может использоваться сочетание выше перечисленных способов и устройств.

Преимущества, недостатки и возможные области применения каждого из этих устройств приведены ниже.

Механические устройства:

преимущества: работа при комнатных температурах, возможность получения высоких [23, 24] давлений, высокая производительность, широкая известность применяемого принципа и, как следствие, наличие промышленно выпускаемых образцов;

недостатки: сложность конструкции, наличие подвижных элементов, низкая чистота газа, высокие габаритно-весовые характеристики, относительно высокие (1-15 МПа) начальные давления питания, высокое давление во вспомогательных газовых коммуникациях, а соответственно большой удельный вес балластного газа:

возможная область применения: области, где требуются повышенные давления (более 100 МПа) и в которых не регламентируется чистота газа и его суммарная активность.

Тепловые насосы:

преимущества: низкие давления во вспомогательных газовых коммуникациях (менее 0,1 МПа), а, соответственно, малый удельный вес балластного газа, высокие (до 200 МПа) [25–27] рабочие давления, отсутствие источника примесей;

недостатки: наличие криогенной техники, позволяющей получать температуры менее 20 К;

возможная область применения: как правило, это устройства, в которых, собственно, и происходят исследуемые процессы.

Металлогидридные генераторы:

преимущества: высокие (до 400 МПа) [18-20] рабочие давления, дополнительная очистка газа от примесей, низкие равновесные давления в условиях длительного хранения, простота конструкции, возможность плавного реверсивного изменения давления;

недостатки: повышенная температура генерации газа, что приводит к диффузионным утечкам газа, высокое давление во вспомогательных газовых коммуникациях, а, соответственно, и большой удельный вес балластного газа;

возможная область применения: длительное безопасное хранение трития, области, где требуются повышенные давления, и регламентируется чистота газа [12-13].

<u>б) Устройства хранения изотопов водорода</u> Нерадиоактивные изотопы водорода, как правило, хранятся в стандартных баллонах под давлением до 15 МПа, хотя по удельным характеристикам и с соображения безопасности их удобней хранить на гидридах металлов. Так для хранения 21 кг H₂ [28] в газообразном виде при 14 МПа необходим кон-тейнер массой 1020 кг и объемом 1,869 м³, а при хранении этого же количе-

ства на гидриде ванадия 40 %-ой пористости масса контейнера будет практически той же 1080 кг, а объем будет 0,312 м³, что в 6 раз меньше. Да и давле-ние при температуре хранения будет меньше атмосферного, а при необходи-мости получения давления 14 МПа данный гидрид надо нагреть лишь до температуры ~100 °С.

Тритий хранят, как правило, на металлогидридных ловушках (в основном урановых), хотя могут применяться и малогабаритные баллоны [6, 14].

в) Устройства очистки изотопов водорода

Очистку изотопов водорода от примесей можно проводить следующими методами [29]: металлогидридным, твердофазные реакции, конденсацией, адсорбцией с каталитической конверсией примесей, изотермической циклической адсорбцией, разделением на микропористых полимерных мембранах, разделением на палладиевых мембранах, электрохимическим с твердым полимерным электролитом. Однако для наших целей чаще всего применяются следующие методы: разделение на палладиевых мембранах, металлогидридная очистка, конденсация. При этом, в случае хранения изотопов водорода на металлогидридах, очистка изотопов водорода получается автоматически. Криогенная очистка осуществляется прокачкой водорода через устройства, охлажденные, как правило, до температуры жидкого азота и применяется в тех случаях, когда особо не регламентируется чистота смеси. В случае жесткой регламентации по чистоте газа применяются палладиевые мембраны. На практике широко применяется два типа мембран: пластинчатые и трубчатые. Диапазон давлений, при которых работают мембраны, не очень высок (0,3–3 МПа). Однако во ВНИИЭФ разработаны и успешно эксплуатируются палладиевые мембраны [30], работающие при давлениях до 80 МПа. Эти мембраны изготовлены из капиллярных трубок Ø0,5×0,15 палладий серебряного сплава В1.

<u>г) Системы подготовки рабочей смеси</u> Система подготовки смеси включает в себя калиброванный объем, оснащенный точными датчиками давления. В объем подается один из компонентов смеси, по величине давления рассчитывается необходимое количество данного компонента, затем отмеренное количество газа направляется либо непосредственно в приемник (например, сосуд, находящийся при температуре 20 К [17]), либо на металлогидридную ловушку [12-13, 31], в зависимости от того с каким молекулярным составом смеси в последующем будет производиться работа. После этой процедуры мерный объем вакууммируется, а затем в нем тем же образом отмеряется следующий компонент смеси. В случае необходимости работы с равновесным молекулярным составом смеси может производиться ее гомогенизация [12–13, 31].

<u>d) Средства измерения давления</u> Диапазон измеряемых давлений в тритиевых установках высокого дав-ления довольно широк от 10⁻⁴ Па до нескольких сотен МПа. Для измерения низких давлений (10⁻⁴-10² Па) после соответствующей доработки использу-

ются стандартные ионизационные и термоэлектрические преобразователи. Для обеспечения безопасности эти преобразователи помещаются в герметичные защитные кожуха. Диапазон давлений от 10² Па до 0,3 МПа измеряется обычными мановакуумметрами с трубкой Бурдона либо дифференциальными тензометрическими преобразователями. Диапазон давлений 0-600 МПа измеряется тензометрическими преобразователями давления (strain-gauge pressure transducers) [14], либо пьезоэлектрическими кварцевыми датчиками давления [22] (piezoelectric quartz pressure transducer). Причем номинал датчика по давлению выбирается таким образом, чтобы обеспечить максимальную чувствительность датчика при минимальной погрешности измерений в заданном диапазоне. Это означает, что рабочий диапазон давлений может измеряться несколькими датчиками различного номинала.

е) Средства измерения состава смеси

Во многих случаях, при проведении экспериментов необходимо знать не только изотопный состав смеси, но и ее молекулярное, а иногда и спиновое состояние. Наиболее распространенными на сегодняшний день методами измерения состава смеси являются масс-спектрометрический [17] и хроматографический метод [32], кроме того, используется радио хроматогрфический [11, 33] метод. Все эти методы основаны на отборе проб, т. е. анализ производится вне того объема, где находится анализируемая смесь. В работах [12, 13, 34] было показано, что данные методы могут искажать результаты измерений молекулярного состояния смеси. Более тщательное рассмотрение этого вопроса [35, 36] показало, что существует методическая ошибка при измерении этими методами. Здесь же был сделан вывод о том, что наиболее достоверным методом анализа молекулярного состава смеси является спектроскопический метод, основанный на комбинационном рассеянии света (КРС). В настоящее время КРС методики анализа изотопного и молекулярного состава смесей изотопов водорода активно внедряются в практику [37-40].

<u>ж) Средства измерения активности трития</u> Одним из основных условий безопасной работы тритиевых установок является своевременное детектирование утечек трития. Для этих целей применяются радиометры с ионизационными камерами. При этом анализируемая среда подается во внутрь камеры. Для постоянного контроля необходимо обеспечить постоянный доступ анализируемой среды в камеру. Это достигается либо прокачкой анализируемой среды через внутренний аналитический объем камеры, либо помещением ионизационной камеры непосредственно в анализируемую среду (герметичный бокс). Во втором случае наружный корпус камеры выполняется таким образом, чтобы с одной стороны обеспечить беспрепятственный доступ анализируемой среды к собирающему электроду, а с другой – обеспечить экранирование электрических наводок. В настоящее время промышленностью выпускается довольно широкий набор радиометров для измерения объемной активности трития в воздухе. Ряд из этих приборов приведен в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Характеристики радиометров для измерения объемной активности трития в воздухе

Наименование прибора	Тип детектора	Объем детектора, чувствительный (общий), см ³	Нижний предел измерения, Бк/м ³
Дозиметр портативный (UCRL-50007-68-2, 1968, p. 34-40)	Газовый счетчик с тонким окном большой площади		2 10 ⁵
LB 110 стационарный (Германия)	Газовый счетчик внутреннего наполнения, прокачка 0,17 л/мин	325 (1300)	0,9·10 ³
ТМН2 переносной (Германия)	Газовый счетчик внутреннего наполнения, прокачка 0,25 л/мин	110 (300)	$1,5.10^4$
750 SBA JC носимый (Франция)	Прокачная ионизационная камера, 4 л/мин	750	$1,1.10^{6}$
РГБЗ-01 носимый (Россия)	Прокачная ионизационная камера, 7 л/мин	800	$1,5.10^{6}$
Радиометр газов РГБ-06 (Россия)	Прокачная или диффузионная рабочая камера	10 000	$5 \cdot 10^4$
Блок детектирования БДГБ-14И (Россия)	Прокачная рабочая камера	10 000	$4 \cdot 10^4$
Блок детектирования БДГБ-14И-1 (Россия)	Диффузионная рабочая камера	200	4.10^{7}

<u>з) Рабочие камеры (мишени) высокого давления</u>

Конструкции рабочих камер могут быть совершенно разными, в зависимости от того, какие требования предъявляются к ним по условиям эксперимента: уровень давлений, диапазон рабочих температур, ресурс, требования по чистоте дейтерий тритиевой смеси и т. д. Свободный внутренний объем камеры должен быть минимально возможным, чтобы с одной стороны – удовлетворить требованиям проведения экспериментов, а с другой – обеспечить присутствие минимально возможного количества тритийсодержащего газа. Основными вопросами при создании камеры являются вопросы обеспечения прочностной надежности и радиационной безопасности, связанной с проницаемостью трития через оболочку камеры [41]. Решение этих вопросов осуществляется несколькими путями:

• выбором соответствующего конструкционного материала, обладающего достаточной водородной и тритиевой стойкостью и необходимыми прочностными характеристиками при низких коэффициентах проницаемости трития (например, бериллиевая бронза (beryllium-copper alloy) [22] или высокопрочные никелевые сплавы аустенитного класса [23, 42–45]); • защитой внутренней поверхности силового корпуса металлом, слабо взаимодействующим с водородом и имеющим низкие коэффициенты проницаемости трития (например, золотом [46], медью [14], нитридом титана [25] и т.п.);

• созданием конструкции с высокими удельными прочностными характеристиками, обладающей вакууммно-газовым тритиевым барьером [25, 47, 48].

Для обеспечения безопасности проведения работ рабочие камеры непосредственно соединяются с датчиками давления и имеют, как правило, два запирающих вентиля, чтобы в случае неисправности одного из них, можно было произвести сброс газа с рабочей камеры с помощью другого.

5. Обеспечению безопасности тритиевых установок

Резервные источники электропитания

Все исполнительные механизмы устройств в которых в случае выхода из строя электропитания может реализоваться аварийная ситуация и контрольные приборы этих устройств, должны иметь резервные источники питания на случай перебоя основного электропитания. Это: приборы радиационного контроля; приборы контроля за состоянием аварийно опасных устройств; энергопотребляющие элементы аварийно опасных устройств; двигатели системы вентиляции. В качестве резервных источников могут использоваться мотор-генераторы на базе двигателей внутреннего сгорания, аккумуляторные батареи и другие источники питания, обеспечивающие безопасную эксплуатацию установки на время эвакуации трития и приведения ее в безопасное состояние.

Аварийная система эвакуации тритийсодержащего газа

Установка должна быть оборудована средствами, которые в случае непредвиденных обстоятельств позволили бы хранить тритийсодержащий газ либо в связанном состоянии, либо при давлениях ниже атмосферного. В первом случае используются металлогидридные ловушки на основе урана либо титана. При этом расчетное количество металлогидрида в ловушках должно быть таким, чтобы, как минимум с двойным запасом обеспечить эвакуацию всего газа, имеющегося в коммуникациях. Во втором случае используются вакууммированные ресиверы, объем которых выбирается таким образом, чтобы после напуска в них всего имеющегося в коммуникациях газа давление в них не превысило атмосферного.

Организационные меры

К работе на установке допускается лишь персонал, прошедший специальное обучение приемам работы на установке. Разрабатывается технологическая карта, по которой будут проводиться работы. Перед работой с тритием, с целью тренировок персонала и отработки режимов работы установки, проводится полный цикл работ с одним из нерадиоактивных изотопов водорода. Моделируются возможные аварийные ситуации и разрабатываются приемы по выходу из них. В случае круглосуточной работы организовываются смены, в состав которых входит руководитель смены и, как минимум, два человека оперативного персонала.

Технические меры

Все аварийно опасные узлы установки, должны быть оснащены блокирующими устройствами, которые не позволяли бы произвести несанкционированное действие, в результате которого могла бы произойти аварийная ситуация. Для контроля за состоянием узлов установки применяется мнемосхема. Кроме того, для этих целей в настоящее время используются системы автоматического контроля и управления на базе персонального компьютера. Эти системы позволяют:

• контролировать правильность действий оперативного персонала, звуковым и световым образом оповещать об ошибочных действиях;

• не допускать выполнение операций в результате которых может произойти нештатная ситуация работы системы;

- отображать текущее состояние узлов установки;
- вести протокол работы установки;
- по требованию оператора вести поиск необходимой информации;
- в on-line режиме обрабатывать результаты эксперимента и т. п.

Радиационный мониторинг

Помимо функционального оборудования, в состав которого входят приборы дозиметрического контроля, радиационная обстановка должна контролироваться в зоне работы оперативного персонала, на всех выходах вытяжных шкафов и в вентиляционной трубе на выбросе в атмосферу.

6. Примеры построения тритиевых систем для проведения фундаментальных исследований

6.1. Комплекс подготовки газовой смеси ИВ для исследований мюонного катализа

Для систематических исследований мюонного катализа ядерных реакций синтеза в тройных смесях изотопов водорода H/D/T в диапазоне температур 20–800 К, давлений до 120 МПа и активностях трития в свободном состоянии до 10 кКи совместными усилиями РФЯЦ-ВНИИЭФ (Саров) и Лаборатории ядерных проблем (ЛЯП) Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) (Дубна) создана установка «ТРИТОН». Установка состоит из: комплекса для подготовки газовой смеси (КПГС) [31], криогенной установки [49], системы детектирования и регистрации продуктов ядерных реакций [50] и ряда сменных мишеней [51–56].

КПГС предназначен для обеспечения безопасного проведения работ с тритием в количествах до 1 г (10 кКи) при подготовке смеси заданного изотопного состава чистотой 10^{-7} об. долей по примесям с Z > 1, подаче ее в мишень и утилизации после завершения работ. Одним из основных требований при создании КПГС являлось обеспечение радиационной безопасности прово-

димых на нем работ. С этой целью на любом возможном пути проникновения трития в атмосферу обеспечено три рубежа защиты для элементов установки, находящихся под давлением трития выше атмосферного, и два рубежа для остальных коммуникаций – при низких (до 10 Ки) активностях трития или пониженных давлениях тритийсодержащей среды.

Работы по созданию комплекса были начаты в сентябре 1995 г., а в декабре 1996 г. комплекс был смонтирован в низкофоновой лаборатории фазотрона ЛЯП ОИЯИ. В 1997–1998 гг. на установке «ТРИТОН» проведены эксперименты прямого измерения коэффициента прилипания ω_s и выхода нейтронов в бинарной и тройной смесях изотопов водорода при 20К и прямого измерения выхода нейтронов в газообразной смеси изотопов водорода при 300–800 К и давлении до 120 МПа. Комплекс успешно эксплуатируется вплоть до сегодняшнего дня. В мае 2016 г. проведен сеанс по измерению парциальных выходов каналов ядерных реакций в системе *pt*µ [57]. За это время в КПГС было использовано более 100 кКи трития. В течение 20 лет КПГС работал надежно, превышения установленных норм по объемному содержанию трития в рабочей зоне и вытяжной вентиляции зафиксировано не было.

Конструктивно комплекс состоит из 10 связанных между собой установок и систем (см. рис. 6.1) [31]:

• герметичного бокса, в котором расположены основные функциональные элементы КПГС, обеспечивающие подготовку смеси заданного состава и чистоты и подачу ее к мишени;

• вакуумного пульта, обеспечивающего вакуумирование рабочих газовых коммуникаций, утилизацию основного количества тритийсодержащей газовой смеси и молекулярный анализ газовой смеси;

• ресивера, предназначенного для сброса «хвостов» газовой смеси с выхлопов формакуумных насосов;

• установки газовой очистки, предназначенной для очистки газовых смесей от следов трития и его соединений, находящихся в герметичных объемах (боксе, ресивере и т. п.);

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

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

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

• системы радиометрического контроля, обеспечивающей контроль состояния элементов КПГС и радиационной обстановки в рабочей зоне;

• электрического пульта, обеспечивающего управление и контроль КПГС и МВД;

• автоматизированной системы контроля, обеспечивающей контроль состояния основных элементов КПГС и МВД, а также автоматическую запись протокола эксперимента.

Разделение комплекса на отдельные независимые установки позволило ускорить его проектирование, изготовление и отладку. Кроме того, такое построение КПГС позволило осуществить его транспортировку в 1996 г. из Арзамаса-16 в Дубну в виде отдельных независимых работающих установок без их демонтажа, последующей сборки и сколь-нибудь существенной наладки.



D – точка дозиметрического контроля

Рис. 6.1. Блок-схема КПГС [31]

6.2. Комплекс оборудования для исследований нейтронно-избыточных ядер

Исследование структуры экзотических легких ядер и ядерных систем, находящихся на границе нейтронной стабильности, имеет фундаментальное значение в ядерной физике и представляет в настоящее время одно из центральных направлений в изучении ядерной структуры. Реакции передачи нуклонов с применением пучков радиоактивных ядер предоставляют очень хорошие возможности для таких исследований.

В рамках создания ускорительного комплекса радиоактивных пучков (проект DRIBs) было предусмотрено получение пучков молекулярных ионов изотопов водорода (ИВ), включая тритий, что позволяло приступить к экспериментам по изучению резонансных состояний ядер ⁴H и ⁵H, образующихся в реакциях $t + t \rightarrow$ ⁵H + p, $t + t \rightarrow$ ⁴H + d и $t + d \rightarrow$ ⁴H + p. Доставка на мишень первичного пучка тритонов, ускоренных на циклотроне У-400М осуществлялась с помощью сепаратора ACCULLINA [58]. Требуемая интенсивность пучка ионов трития на мишени должна быть порядка 10⁸ ион/с, а с учетом потерь при транспортировке и монохроматизации пучка интенсивность ускоренного пучка ионов трития должна составлять 10 нА (6·10¹⁰ ион/с).

Для решения этой задачи в РФЯЦ ВНИИЭФ была создана система, предназначенная для подачи в высокочастотный источник ионов циклотрона У-400М Лаборатории ядерных реакций (ЛЯР) ОИЯИ изотопных молекул водорода при заданном соотношении их потоков и концентраций и утилизации смеси изотопов водорода после завершения работ [59].

Система подачи изотопов водорода (СПИВ) состоит из 3 функционально связанных между собой структурных элементов:

• блока подачи изотопов водорода (БПИВ), обеспечивающего подачу изотопных молекул водорода заданного состава в ионный источник циклотрона У-400М и тонкую регулировку потоков этих молекул;

• системы утилизации (СУ) трития при проведении технологических операций с газовыми коммуникациями СПИВ и очистке криогенных насосов ионного источника циклотрона У-400М;

• автоматизированной системы контроля и управления (АСКУ), обеспечивающей контроль состояния элементов комплекса, автоматическое поддержание рабочих параметров, графическое и цифровое отображение контролируемых процессов, ведение протокола эксперимента и дистанционное (с пульта циклотрона) управление элементами системы.



Рис. 6.2. Принципиальная схема СПИВ [54]: BS1-BS3 – источники ИВ; BS4-BS5 – поглотители ИВ; H1, H2 – натекатели; Д1–Д3 – датчики давления (CMR271, APR266 и TPR261 соответственно); NJ – насос форвакуумный (BOC EDWARDS GVSP30); VП – вентили сильфонные вакуумные; Т – термопары; ГО – герметичный объем

Принципиальная схема СПИВ представлена на рис. 6.2, а ее общий вид – на рис. 6.3.

Структура и конструктивное исполнение системы и ее элементов диктовалось требованиями к параметрам смеси ИВ, подаваемой в ионный источник, и правилами соблюдения норм радиационной безопасности при работе с тритием. Основные решения газовой схемы СПИВ, использованные авторами при ее разработке, приведены в работе [60].



Рис. 6.3. Общий вид СПИВ со снятым колпаком защитного бокса [59]: BS – источники ИВ в комплекте с электронагревателем и термопарой; Н – натекатели

При настройке ионного источника требуются потоки ИВ до нескольких см³/час. В то же время существуют серьезные ограничения по количеству используемого трития – из-за отсутствия свободного места на циклотроне было невозможно сооружение каких-либо вытяжных шкафов для работы с тритием, а величина наведенной активности в процессе работы циклотрона исключала применение ионизационных камер для детектирования возможных утечек трития. Поэтому было принято решение ограничить количество газообразного трития, используемого в эксперименте, величиной минимально значимой активности (M3A) по HPБ-99 – 10^9 Бк или 0,01 см³ при нормальных условиях.

Таким образом, СПИВ при настройке ионного источника должна обеспечивать потоки протия и дейтерия до нескольких см³/час, а в рабочем режиме потоки смеси дейтерия (99 %) и трития (1 %) должны регулироваться в пределах 0,01÷0,1 см³/час. Реальные потоки не превышали величину 0,01 см³/час, что позволяло проводить физические сеансы в течение 100 час. Для проведения этих же исследований была создана тритиевая мишень и комплекс оборудования [61], позволяющий проводить ее заполнение тритием, эвакуацию и утилизацию трития из мишени, контроль радиационной обстановки как в технологических коммуникациях, так и в помещении, где проводятся работы.

Данный комплекс введен в эксплуатацию на тритиевом пучке сепаратора АКУЛИНА циклотрона У-400М ЛЯР ОИЯИ [58], что позволило, начиная с декабря 2000 г., проводить систематические исследования экзотических нейтроноизбыточных систем.

Конструктивно комплекс состоит их четырех функционально взаимосвязанных между собой систем (рис. 6.4):

• мишенного блока (МБ), расположенного во внутренней полости реакционной камеры (РК) сепаратора АКУЛИНА [58] и обеспечивающего радиационно-безопасное хранение трития в процессе эксперимента в жидком или газообразном состоянии при заданной температуре;

• системы наполнения (CH), обеспечивающей подачу в мишень изотопов водорода или гелия и позволяющей многократно использовать один и тот же изотоп при смене газа в мишени;

• системы утилизации трития и контроля радиационной обстановки (СУ) при проведении работ с тритием;

• автоматизированной системы контроля и управления (ACKV), обеспечивающей контроль состояния элементов комплекса, автоматическое поддержание рабочих параметров, ведение протокола эксперимента, графическое и цифровое отображение контролируемых процессов.

Принципиальная схема комплекса представлена на рис. 6.4, общий вид комплекса, установленного на сепараторе АКУЛИНА, – на рис. 6.5. Основное внимание при создании комплекса было уделено обеспечению норм радиационной безопасности при работе с тритием, что и предопределило структуру и конструктивное исполнение элементов комплекса.

Основным элементом комплекса является тритиевая мишень (TM), которая входит в состав МБ и представляет собой сосуд с тонкостенными (12,5 мкм) окнами и двумя рубежами защиты. Заполнение мишени тритием осуществляется в РК, которая является третьим рубежом защиты на пути несанкционированного проникновения трития в окружающую среду.

Хранение трития активностью 1 кКи и его транспортировка осуществляются в химически связанном состоянии на 238 U в источнике BS3, входящем в состав СН. Равновесное давление для тритида урана при комнатных температурах составляет не более 10^{-3} Па, а температура его разложения, при которой равновесное давление становится выше атмосферного, более чем 650 К. Конструкции источника BS3 и СН, обеспечивающие три рубежа защиты, в совокупности со свойствами тритида урана позволяют классифицировать источник BS3 как закрытый источник ионизирующего излучения.

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



Рис. 6.4. Принципиальная схема комплекса: СКУ – система контроля управления; СН – система наполнения; СУ – система утилизации и контроля радиационной обстановки; МБ – мишенный блок; РК – реакционная камера; BS1(2) – источник протия (дейтерия); BS3 – источник трития; BS4(5) – ловушка; Б Б(1) – баллон с гелием; Д1(4) – измеритель вакуума (PRK261); Д2 – датчик давления (TRK261); Д3 – датчик давления (CMR261); ИК1 (2) – ионизационная камера; РД1 (2) – электроконтактный мановакууметр (ДА2005); ФН1 (2) – насос форвакуумный (BOC EDWARDS GVSP30); TH1 (2) – насос турбомолекулярный (STP 300M); B1-3, VП22-25 – вентили сильфонные вакуумные; VE1-: вентили электромагнитные; V – мерная емкость; T1-T5 – термопара; Г1 (2) – геттер; ТД – термодиод; КР – криорефрижератор COOL POWER 2/10



Рис. 6.5. Общий вид комплекса: СКУ – автоматизированная система контроля и управления; СУ – система утилизации и контроля радиациооной обстановки; СН – система наполнения; РК – реакционная камера

Однако существует ряд технологических операций, нарушающих замкнутость этой системы. К ним относятся:

• перезаполнение мишени протием, дейтерием, ³Не либо ⁴Не, требующееся по условиям физического эксперимента;

• удаление из мишени радиогенного гелия, образовавшегося в результате распада трития в процессе длительной работы;

• разгерметизация газовых коммуникаций при смене мишени или ее демонтаже.

Перед проведением всех этих операций требуется тщательная очистка газовых коммуникаций, контактировавших с тритием. Очистка обеспечивается путем проведения многократных процессов «промывки», т. е. заполнения газовых коммуникаций нерадиоактивными изотопами водорода с последующим их удалением с помощью системы утилизации, в которой происходит химическое связывание изотопов водорода металлогидридными системами. При этом в газовых коммуникациях происходит изотопный обмен между адсорбированным поверхностью тритием и нерадиоактивным изотопом водорода. «Промывки» завершаются при достижении в эвакуированном газе концентрации трития, не превышающей 10⁻⁶ Ки/л.

Схематично мишень изображена на рис. 6.6. Она представляет собой цилиндрическую полость Е, образуемую поверхностью А корпуса К и двумя мембранами М1. Подача исследуемого газа в эту полость осуществляется по трубке Т1 из системы наполнения. С целью обеспечения радиационной безопасности в устройстве мишени предусмотрен дополнительный рубеж защиты

от возможного проникновения трития во внутреннюю полость реакционной камеры. Он состоит из двух полостей Б, образуемых корпусом К и мембранами М2, внутренней полости трубки Т2, герметично закрепленной к указанному корпусу и трубке Т1, а также внутренней полости В обечайки Д, служащей для размещения геттера Г. Внутренние объемы полостей Б и трубки Т2 соединены между собой магистралями из трубок Т3. Полость В с внутренней полостью трубки Т2 соединена трубкой Т4. В случае нарушения герметичности мембран М1 или трубки Т1 тритий из полости Е поступит в объем второго рубежа и будет полностью поглощен геттером Г. В качестве материала геттера используется порошкообразный Ті, подготовленный по специальной технологии. Равновесное давление трития над активированным титаном при комнатных температурах составляет не более 10⁻⁸ Па. Данное техническое решение позволяет предотвратить попадание трития в окружающую среду при любых нарушениях герметичности в первом рубеже защиты мишени. Количество Ті в геттере выбрано из условия возможности обеспечения полного поглощения газа, находящегося в коммуникациях мишени, СН и в источнике BS3 (рис. 6.4). Мишень имеет два варианта исполнения. В первом исследуемый изотоп водорода в полости Е (рис. 6.6) находится в жидкой фазе, во втором – в газовой. Конструкция мишеней одинакова. Различие заключается лишь в расстоянии Ж между мембранами М1 (для «жидкого» варианта – 0,4 мм; для

«газового» – 4 мм). Все корпусные элементы мишени, за исключением мембран, выполнены из стали 12X18H10T. Мембраны изготовлены из фольги AISI 316 («Goodfellow», Великобритания) толщиной 12,5 мкм.

Согласно расчетам давление разрушения мембран М1 в случае подачи на них нагрузки со стороны полости Е составляет ~2 МПа. Испытания на несущую способность, проведенные на двух макетах мишеней в нормальных температурных условиях, показали, что давление разрушения соответствует расчетному значению и составляет 2 и 2,2 МПа. В реальных же условиях эксплуатации давление газа в полости У должно быть не более 0,1 МПа. Таким образом, обеспечивается практически 20-кратный запас по прочности мишени.

Хранение изотопов водорода осуществляется на ²³⁸U в химически связанном состоянии. Для хранения



Рис. 6.6. Схематическое изображение мишени: К – корпус; М1 М2 – мембраны; Т1-Т4 – трубки; Е, Б, В – полости; Д – обечайка; Г – геттер

протия и дейтерия используются источники BS1 и BS2, соответственно (рис. 6.4). Источники содержат по 50 г 238 U и могут генерировать до 7 литров газа. Тритий хранится на источнике BS3 с сорбционной емкостью 380 см³.

Конструктивно все источники выполнены в виде цилиндрических ампул с наружным электрическим нагревателем. Отличительной особенностью источника BS3 является то, что его корпус выполнен по принципу автоскрепленного сосуда с вакуумированным водородным барьером [47, 48]. Вакуумирование водородного барьера осуществляется с помощью автономного титанового геттера Г2, что позволяет поглощать диффундирующий в процессе нагрева источника тритий.

Источники BS1 и BS2 размещены в вытяжном шкафу СУ (рис. 6.5), а источник BS3 – в выносном герметичном корпусе CH, размещенной непосредственно на реакционной камере. Такая компоновка вызвана необходимостью сокращения газовых коммуникаций между мишенью и системой наполнения. Трубопроводы, соединяющие систему наполнения с системой утилизации и реакционной камерой, имеют два рубежа защиты и выполнены по принципу «труба в трубе». При этом внутренний объем наружных труб соединен с вакуумными коммуникациями системы утилизации и реакционной камеры.

Заполнение мишени изотопами водорода осуществляется следующим образом. Соответствующий источник соединяется с предварительно отвакуумированным измерительным объемом V системы наполнения и мишени (рис. 6.4) и производится его нагрев до температуры, обеспечивающей необходимое давление заданного изотопа водорода. Зависимости равновесного давления изотопов водорода над гидридом урана от температуры имеют вид $logP(\Pi a) = -4590/T + 11,59$; $logP(\Pi a) = -4500/T + 11,56$ и $logP(\Pi a) = -4471/T + 11,73$ соответственно для протия, дейтерия и трития [62].

Из этих данных следует, что заполнение мишени газом под давлением $\approx 0,1$ МПа достаточен нагрев источников до температуры 680÷705 К, а в процессе хранения при комнатной температуре давление трития составляет $\approx 7 \cdot 10^{-4}$ Па.

После завершения процесса заполнения отключается нагрев соответствующего источника. При охлаждении источников происходит обратное поглощение выделенного газа из соответствующих газовых коммуникаций. Это позволяет, с одной стороны, многократно использовать один и тот же газ, с другой, что является более существенным, максимально уменьшить количество трития, уходящего в систему утилизации.

После завершения сеанса включается нагреватель, мишень отепляется и газ удаляется в систему наполнения. Время отепления мишени ~20 мин.

Утилизация изотопов водорода осуществляется в основном путем «посадки» целевого изотопа на соответствующий источник. Однако в ряде случаев требуется проведение «промывка» и вакуумирования газовых коммуникаций, контактировавших с тритием. В этом случае утилизации осуществляется абсорбированием изотопов водорода ловушками BS4 и BS5.

В системе утилизации газа применены ловушки двух типов – на основе Ті и на основе интерметаллидного соединения Zr(V0,8Cr0,2). Ловушки на основе Ті характеризуются высокой удельной емкостью по водороду и низкими равновесными давлениями водорода над гидридом. Они эффективны в случае утилизации чистых изотопов водорода. Однако наличие таких примесей в газе, как О2, N2, CO, CO2, CH4 и др., снижает сорбционную емкость титана и скорость поглощения им водорода. Поэтому в системе утилизации последовательно с титановыми применены ловушки с интерметаллидом Zr(V_{0,8}Cr_{0,2}), который обладает меньшей сорбционной емкостью, но значительно менее чувствителен к примесям [63]. Ловушка BS4 содержит 300 г сплава Zr(V_{0,8}Cr_{0,2}), а ловушка BS5 – 250 г титана. Рабочая температура ловушек составляет 200÷250 °C. Такая температура обеспечивает высокие скорости поглощения водорода, а равновесные давления изотопов водорода над соответствующими гидридами еще достаточно низкие. Это позволяет добиться практически полного поглощении изотопов водорода ловушкой.

Ловушка BS4 может работать в режиме гидридного насоса-геттера либо в «прокачном». В последнем случае эвакуируемый газ, содержащий изотопы водорода, прокачивается через ловушку BS4 с помощью безмасляного форвакуумного насоса (ФН1) (рис. 6.4). В ловушке изотопы водорода поглощаются интерметаллидом, однако различные примеси, содержащие следы трития, все же могут проходить через ловушку. При этом они фиксируются ионизационной камерой ИК1. Если показания ИК1 превышают допустимые нормы, то газовый поток направляется на ловушку BS5 для дополнительной очистки. Если даже после этого показания ИК1 превышают допустимые пределы, то происходит автоматическая блокировка вентиля BЭ2, открывается вентиль BЭ3 и установка утилизации переводится в режим рециклинга. При этом газовая смесь прокачивается через обе ловушки до тех пор, пока показания ИК1 не станут ниже допустимых норм.

С использованием данного комплекса и тритиевых мишеней на сепараторе АКУЛИНА, работающем на пучке циклотрона У-400М, проведена серия экспериментов, где тяжелые изотопы водорода ⁴H и ⁵H синтезировались в реакциях нейтронов $t + t \rightarrow p + {}^{5}$ H, $t + t \rightarrow d + {}^{4}$ H, $t + d \rightarrow p + {}^{4}$ H и исследовались другие каналы реакций t + d и t + t при энергии бомбардирующих ионов трития 56,5 МэВ. Интенсивность пучка тритонов на мишени достигала 10^{8} с⁻¹. Пучок был сфокусирован на мишень в пятно диаметром менее 5 мм. Тритиевая мишень и комплекс ее газового обеспечения работали надежно, превышение допустимых норм по объемному содержанию трития в рабочей зоне и вытяжной вентиляции не зафиксировано.

Выводы

Многолетний успешный опыт эксплуатации в различных организациях экспериментальных тритиевых установок показывает, что рассмотренные в данной работе подходы и технические решения, позволяют создавать радиационно-безопасное оборудование для работ с тритием на действующих физических установках с соблюдением нормативной базы РФ. При соблюдении приведенных в работе требований к конструкциям установок и необходимых мер безопасности они являются надежными и безопасными как для обслуживающего персонала, так и для окружающей среды.

Список литературы

1. Gilbert N. L., Spedding F. H. A Spectroscopic Search for H^3 in Concentrated H^2 . Phys. Rev., v. 43, p. 964 (1933).

2. Oliphant M. L. E., Harteck P., Rutherford E. Transmutation Effects Observed with Heavy Hydrogen. Nature, v. 133, p. 413 (1934).

3. Libby W. F. Atmospheric Helium Three and Radiocarbon from Cosmic Radiation. Phys. Rev. v. 69, p. 671 (1946).

4. Беловодский Л. К., Гаевой В. К., Гришмановский В. Н. Тритий. М.: Энергоатомиздат, 1985.

5. Läser R. Tritium and Helium-3 in Metals. Springer-Verlag Heidelberg, 1989.

6. DOE Handbook. Tritium Handling and Safe Storage. DOE-HDBK-1129-2008.

7. Физические величины. Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.

8. Нормы радиационной безопасности НРБ – 99/2009. Санитарные правила и нормативы СанПиН 2.6.1.2523 – 09.

9. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ – 99/2010). Санитарные правила и нормативы СП 2.6.1.2612-10.

10. Радиационная безопасность при работе с тритием и его соединениями (СП РБ – РТС – 04). Санитарные правила СП 2.6.1. 05-04.

11. Nagamine K. at al. Hyperfine Interactions 101/102 (1996) 521-538.

12. Юхимчук А. А., Лобанов В. Н. Система тритиевого обеспечения. Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования. Сб. статей под ред. А. А. Юхимчука. с. 57–62, Саров, 2009 // А. А. Yukhimchuk, V. N. Lobanov. Tritium handling. Hyperfine Interaction. V. 101/102 (661–668) 1996.

13. Yukhimchuk A. A., Lobanov V. N. The approach to the design of a highpressure tritium facility. J. Moscow Phys. Soc. v. 9, N 4 (1999) 269–280.

14. Caffrey A. J. et al. Muon – Catalyzed Fusion 100 ksi Target Auxiliary Systems Design Philosophy. Report, INEL & LANL, 1990.

15. Caffrey A. J. at al. Muon Catalyzed Fusion, v. 1 (1987) 53-66.

16. Watts K. D. Proceedings 10th Symposium on Fusion Engineering (IEEE/ANS), Philadelphia (1983).

17. Zmeskal J. at al. Muon Catalyzed Fusion, 5/6 (1990/91) 379-385.

18. Carstens D. H. W., David W. R. In. Proc. Miami Int. Symposium on Metal Hydrogen Systems, (1981) 667–674.

19. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A. Sources of high – pressure hydrogen isotope gases. J. Moscow Phys. Soc. v. 9, N 4 (1999) 223–230.

20. Golubkov A. N., Kononenko A. A., Yukhimchuk A. A. Vanadium hydride-base thermodesorption sources of hydrogen isotopes. Fusion Science and Technology, 48 (2005) 527–533.

21. Proc. of the RIKEN Symposium on Muon Science, 1993, September 28–29, WAKO, RIKEN, p. 199.

22. Fagaly R. L. High pressure tritium fill system for the OMEGA ICF laser. P.O.Box 85608, San Diego, California 92186-9784 USA.

23. Yukhimchuk A. A., Gaevoy V. K. J of Nuclear Materials, 233–237 (1996) 1193–1197.

24. Baranowski B. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 76, 714 (1972).

25. Перевозчиков В. В., Юхимчук А. А., Ганчук Н. С. и др. Тритиевая мишень высокого давления. ПТЭ, № 1 (1999) 28–33.

26. Юхимчук А. А., Перевозчиков В. В., Тихонов В. И. и др. Способ получения водорода высокой плотности. Патент № 2163837 С2 Бюл. № 7 10.03.2001.

27. Юхимчук А. А., Тихонов В. И., Демин Д. Л. и др. Способ получения высокой плотности изотопов водорода. Патент № 2174043, Бюл. № 27, 27.09.2001.

28. Справочник. Водород, свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. М.: Химия, 1989, с. 477–478.

29. Андреев Б. М., Перевезенцев А. Н. Получение высокочистых инертных газов и водорода. Высокочистые вещества. 2 (1990) 23–39.

30. Клевцов В. Г. и др. Диффузионная очистка изотопов водорода палладиевыми фильтрами. Материаловедение, № 5 (2002) 53–56.

31. Юхимчук А. А. и др. Комплекс газового обеспечения экспериментов по мюонному катализу ядерных реакций синтеза. ПТЭ, № 6 (1999) 17–23.

32. Purer A., Karlan R. L. Chromatographic separation of the nuclear spin isomers of hydrogen and deuterium below 60 K. J Chromatogr Sci, v. 9, N 1 (1971).

33. Фильчагин С. В. и др. Автоматизация радиохроматографа РХТ-3 для изотопного и молекулярного анализа водородосодержащих газовых смесей. ВАНТ. Сер.: Термоядерный синтез, вып. 2 (2008) 93–96.

34. Jones S. E. at al. Hyperfine Interactions, 101/102 (1996) 695-698.

35. Ganchuk N. S. at al. Calculation and Method for Experimental Evaluation of Molecular Composition in three Hydrogen Isotopes. J. Moscow Phys. Soc. v. 9, N 4 (1999) 281–288.

36. Okuno K. et al. Development of in-situ gas analyzer for hydrogen isotopes in fusion fuel gas processing. Journal of Nuclear Science and Technology. v. 28, N 6 (1991) 509–516.

37. Adar F., Geiger R., Noonan. J. Raman spectroscopy for process/quality control. Applied spectroscopy reviews, v. 32, N 1–2 (1997) 45–101.

38. Schlösser M. et al. How to make Raman-inactive helium visible in Raman spectra of tritium-helium gas mixtures. Fusion Science and Technology, v. 67, N 3 (2015) 559–562.

39. Godot A., Coindet G., Hubinois J. C. Analysis of gases by Raman spectroscopy: determination of isotopic composition of hydrogen mixtures (H₂, D₂ and T₂). Fusion Science and Technology, v. 60, N 3 (2011) 998–1001.

40. Tikhonov V. V. et al. Investigation of hydrogen isotope exchange reaction rate in mixed gas (H₂ and D₂) at pressure up to 200 MPa using Raman spectroscopy. Fusion Science and Technology, v. 67 (2015) 612–614.

41. Гришечкин С. К., Лобанов В. Н., Юхимчук А. А. Обеспечение безопасности эксплуатации сосудов высокого давления для работы с тритием на этапе их разработки. Сб. докладов «IHISM'04». Саров. 2005. с. 372–380.

42. Bazunov A. V. et al. Physical and mechanical properties of structural materials in gaseous media containing hydrogen isotopes. J. Moscow Phys. Soc. 9 (1999) 237–243.

43. Хабаров Ю. А. и др. Исследование физико-механических свойств конструкционных материалов в газовых средах, содержащих изотопы водорода. Сб. докладов «IHISM'01». Саров. 2002. с. 112–118.

44. Бойцов И. Е. и др. Исследование физико-механических свойств жаропрочных никелевых сплавов ЭП741НП и ЭП99-ИД в среде газообразного водорода. Сб. статей под ред. А. А. Юхимчука. с. 312–323, Саров, 2009.

45. Maksimkin I. P. et al. Mechanical properties and permeability of hydrogen isotopes through CrNi35WTiAl alloy, containing radiogenic helium. Fusion Science and Technology. 67 (2015) 459–462.

46. Быстрицкий В. М. и др. Исследование проникновения водорода и дейтерия через двойную оболочку (Au + сплав ЭИ698) при высоких температурах и давлениях. ОИЯИ, г. Дубна. Препринт Р13-86-162, 1986.

47. Ganchuk N. S. et al. A radiation-safe container for D-T filling of laser target. J. Moscow Phys. Soc. v. 9 (1999) 289–294.

48. Юхимчук А. А. и др. Сосуд для хранения изотопов водорода. Патент № 2136064, Бюл. № 24, 27.08.99.

49. Demin D. L. et al. // Hyperfine Interactions 101/102 (1996) 583-589.

50. Demin D. L. et al. // Hyperfine Interactions 101/102 (1996) 591–597.

51. Графов Н. Н. и др. // Препринт ОИЯИ Р13-97-243. Дубна. 1997.

52. Перевозчиков В. В. и др. Дейтериевая мишень высокого давления. ПТЭ. 4 (2002) 155–160.

53. Юхимчук А. А. и др. Криогенная тритиевая мишень. Сб. докладов «IHISM'04». Capob. 2005. с. 393–400 // Yukhimchuk A. A. et al. Cryogenic tritium target. Fusion Science and Technology, 48 (2005) 294–297.

54. Перевозчиков В. В. и др. Мишени высокого давления для исследования процессов мюонного катализа ядерных реакций синтеза. Сб. докладов Второго международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'04». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2005, с. 381–392.

55. Perevozchikov V. V. et al. High-pressure tritium targets for research in muon-catalyzed fusion. Fusion Science and Technology, v. 48(1) (2005) 310–313.

56. Yukhimchuk A. A., Il'kaev R. I. Status of efforts on fundamental and applied studies with tritium at RFNC-VNIIEF. Fusion Science and Technology, 67 (2015) 666–670.

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

58. Rodin A. M. et al. Status of ACCULINNA beam line. Nucl. Instr. and Meth. B, v. 204 (2003) 114–118.

59. Yukhimchuk A. A. et al. Gas feeding system for the U-400M cyclotron ion source supplying with hydrogen isotopes. Fusion Science and Technology, 48 (2005) 704–707.

60. Yukhimchuk A. A. et al. Tritium target for research in exotic neutronexcess nuclei. Nucl. Instr. and Meth. A, v. 513. N 3 (2003) 439–447.

61. Юхимчук А. А. и др. Тритиевая мишень для исследования экзотических нейтронноизбыточных ядер и комплекс ее газового обеспечения. ВАНТ. Серия: Физика ядерных реакторов. вып. 1/2 (2002) 183–190.

62. Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968.

63. Перевезенцев А. Н., Андреев Б. М., Селиваненко И. Л. Глубокая очистка гелия с применением интерметаллических соединений на основе циркония. Высокочистые вещества, № 1 (1990) 122–127.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КОНВЕРТОР ВОДОРОДА В КАЧЕСТВЕ ВУОП ДЛЯ УСТАНОВОК СИСТЕМЫ «ВОДА-ВОДОРОД»

Н. А. Иванова, М. А. Морозова, С. А. Марунич, Ю. С. Пак

РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва ivanovana.1989@mail.ru

В статье представлены данные исследования физико-химических и кинетических свойств синтезированных катализаторов для процесса низкотемпературного окисления водорода двух типов Pt/Al₂O₃(SiO₂) и Pt/Al2O3(ПДМС). Значения углов смачивания поверхности полученных образцов превышали 130°, что характеризует их как супергидрофобные подложки, а температура деформации модифицированного слоя составила не менее 300 °С. Катализаторы были исследованы в процессе низкотемпературного окисления водорода в конверторе. Общее время испытаний каждого образца составило не менее 60 часов в режиме сверхстехиометрического окисления водорода кислородом (избыток кислорода 5-10 % об.). Концентрация водорода в потоке отходящих газов не превышала 5 ррт. Результаты проведенных исследований подтвердили стабильность каталитических свойств образцов катализатора Рt/Al2O3(ПДМС) в течение всего периода испытаний. Учитывая высокую эффективность окисления водорода, каталитический конвертор был включен в верхний узел обращения потоков колонны химического изотопного обмена в системе вода-водород и проведен его пробный запуск.

Введение

Система «вода-водород» является наиболее оптимальной для разделения изотопов водорода с точки зрения термодинамического изотопного эффекта. С момента разработки высокоэффективных гидрофобных катализаторов данный процесс применяется для решения важнейших технологических задач атомной отрасли: детритизации легкой воды с целью очистки, сокращения количества жидких радиоактивных отходов (ЖРО), а также нормализации изотопного состава тяжелой воды для возврата ее основного объема после переработки в цикл. Эксплуатация любых ядерных объектов сопряжена с образованием радиоактивного изотопа водорода – трития. Подавляющая часть трития нарабатывается в форме жидкой воды, водяных паров и газообразного водорода, который окисляется в каталитических аппаратах также до оксида. Таким образом, технология очистки от трития предполагает, в большей степени, переработку жидких радиоактивных отходов, то есть как легкой, так и тяжелой, воды, содержащей радиоактивный изотоп, с целью его концентрирования или дальнейшего захоронения. Данный процесс основан на реакции химического изотопного обмена между водородом и водой. В настоящее время в

подавляющем большинстве эксплуатируемых и проектируемых установок, реализующих упомянутую систему, отсутствует верхний узел обращения потоков (ВУОП), необходимый для перевода потока водорода в поток жидкой воды. Это связано с низкой эффективностью и надежностью существующих методов окисления стехиометрической смеси водорода и кислорода. В качестве замены данного технологического узла применяется схема компенсации потоков, подробно описанная в работе [1], в которой поток водорода выводится из процесса, а взамен поступает дистиллят с природным изотопным составом. Такая схема предполагает наличие в колонне дополнительной исчерпывающей части, которая предотвращает выход тяжелого изотопа водорода из замкнутого объема установки с потоком водорода.

Создание ВУОП, позволяющего полностью переводить поток водорода, включая целевой изотоп, непосредственно в жидкую фазу, является важной технологической задачей и позволит отказаться от дополнительной исчерпывающей части в разделительных установках, целью которых является сокращение объема ЖРО. Для процессов детритизации и переработки легководных отходов поток воды, полученный в результате окисления водорода, заменит аналогичный поток природного изотопного состава. В качестве центрального узла окисления водорода в данных процессах может использоваться каталитический конвертор водорода, разработанный в РХТУ им. Д. И. Менделеева [2]. Конструкция данного аппарата предполагает прямой контакт теплоносителя (воды) и реакционной зоны – насадочно-каталитического слоя, что является самым эффективным способом съема выделяющегося тепла. Это позволяет кардинально снизить температуру процесса окисления водорода до температур ниже 100 °C. Низкая эффективность теплоотдачи и значительный перегрев зерен катализатора является сложной технологической проблемой для аппаратов трубчатого типа, где катализатор и теплоноситель разделены в трубах и межтрубном пространстве соответственно. Причины и последствия применения таких реакторов подробно описаны в работе [3].

Однако технология, основанная на прямом контакте катализатора и теплоносителя, требует применения в реакторах катализаторов, активные центры которых защищены от возможного образования пленки жидкой воды на их поверхности, в виду контакта с теплоносителем и возможной конденсации паров. Катализаторы одновременно должны являться термически устойчивыми в силу значительного теплового эффекта реакции и затруднений, связанных с отводом реакционного тепла непосредственно из зерен носителя катализатора. В настоящее время в РХТУ им. Д. И. Менделеева были достигнуты некоторые успехи в разработке нового термостойкого платинового катализатора для реакции окисления водорода на основе неорганического носителя (γ -Al₂O₃), поверхность которого модифицируется с целью придания ей гидрофобных свойств [4]. Однако важным требованием низкотемпературного каталитического конвертора на основе данного катализатора является надежность и безопасность работы в течение длительного периода эксплуатации с сохранением первоначальных высоких значений эффективности окисления.

Свойства исследуемых катализаторов

В настоящей работе были проведены исследования синтезированных катализаторов в процессе низкотемпературного окисления водорода в конверторе. Исследуемые катализаторы аналогичны по составу гидрофобизированным катализаторам реакции окисления водорода, представленным в работе [5]. Исследования проводились при загрузке аппарата двумя типами катализаторов, принципиальным отличием которых являлся способ модификации неорганического у-Al2O3 и содержание активного металла. Модификация поверхности для катализатора типа Pt/Al2O3(SiO2) осуществлялась гидрофобными частицами высокодисперсного кремнезема, физико-химические основы процесса описаны в работе [6]. Разработанная методика позволила добиться модификации поверхности γ-Al₂O₃ из гидрофильной в супергидрофобную. Для модификации катализатора типа Pt/Al2O3(ПДМС) в качестве модификатора поверхности применялись кремнийорганические эмульсии на основе силоксанов (ПДМС) в органических растворителях. Носитель подвергался обработке методом химической прививки соединений-модификаторов на неорганическую подложку, который также описан в работе [6]. Катализаторы были синтезированы по стандартной методике, включающей предварительную модификацию неорганического носителя, а затем нанесение платины на модифицированный образец, аналогично работе [4]. Следует отметить, что массовое содержание активного металла в образцах отличается в два раза и составляет 0,5 масс. % и 0,25 масс. % для образцов Pt/Al2O3(ПДМС) и Pt/Al2O3(SiO2) соответственно.

Таблица 1

Образец	Носитель	Марка модификатора	γ, г/см ³	S _{уд} , м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Угол смач, Q, °	Т деформа- ции моди- фицир-ого слоя, (Тер- мостой- кость) °С	К _э , с ⁻¹	Рt, масс. %
$Pt/Al_2O_3(SiO_2)$	НП-1 (про- извод. ЗАО «РКЗ» РФ) γ-Аl ₂ O ₃	Порошок гид- рофобного SiO2 марки Орисил- М300 (Орисил- Калуш, Украи- на)	0,7±0,1	180±10	0,45±0,05	135±5	не менее 450	2,0±0,5	0,25
Pt/Al2O3(II,IMC)	SG (произ- вод. Sorbis Group, Гон-Конг) γ-Al ₂ O ₃	Кремнийорга- ническая про- питка на основе ПДМС (3÷15 масс. %) в смешанном органическом растворителе	0,7±0,1	300±20	0,40±0,05	150±5	не менее 300	4,5±0,5	0,50

Свойства исследуемых образцов

Был проведен анализ методом ASAP для определения физикохимических характеристик образцов: удельной поверхности, пористости и среднего диаметра пор. Также были определены значения краевого угла смачивания поверхности, характеризующие гидрофобность образцов, по методике, представленной в работе [4]. Определение температуры деформации модифицированного слоя, характеризующей термостойкость синтезированных образцов катализатора, проводилось прокаливанием неподвижного слоя носителя в печи сопротивления шахтного типа, в диапазоне температур 200-500 °С, методика эксперимента также подробно описана в работе [4]. Далее была определена экспериментальная константа скорости реакции окисления водорода для всех образцов. Определение наблюдаемой константы скорости проводилось в отношении реакции окисления микроконцентраций водорода в «сухом» (жидкая вода отсутствует в реакционном объеме аппарата) конверторе, по методике, аналогичной для работы [7]. Окисление проводилось в потоке воздуха (относительная влажность 40-50 % при температуре 20-25 °C), равном 2 м³, при температуре 60 °C, объем загружаемого в реактор образца катализатора составлял 20 мл, измерения проводились при концентрациях водорода в потоке воздуха в диапазоне 300–900 ррт, для расчета константы скорости реакции окисления использовалось уравнение первого порядка. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что поверхность синтезированных образцов катализаторов обладает выраженными гидрофобными свойствами, что предотвратит образование пленки жидкой воды на активных центрах и падение каталитической активности при их контакте с водой, термостойкость образцов составляет не менее 300 °C, что более, чем в два раза превышает данное значение для полимерных катализаторов [8]. Образцы, модифицированные с помощью гидрофобных частиц кремнезема, обладают большими значениями температуры деформации слоя. Следует отметить, что наблюдаемая константа скорости реакции, измеренная для катализатора Pt/Al₂O₃(SiO₂) в примерно два раза ниже, чем для катализатора Pt/Al₂O₃(ПДМС), что может быть связано как с меньшим содержанием активного металла (табл. 1), так и с особенностями строения модифицированного слоя подложки.

Исследование катализаторов в процессе низкотемпературного окисления водорода при концентрации кислорода, близкой к стехиометрической

Для исследования процесса низкотемпературного окисления водорода был создан экспериментальный стенд, схема которого представлена на рис. 1. Основными узлами установки являются: источник водорода и кислорода – электролизер с твердо-полимерным электролитом, узел каталитического окисления; циркуляционный контур для снятия тепла.

Узел каталитического окисления представляет собой низкотемпературный каталитический конвертор водорода, основной конструкционной особенностью которого является обеспечение прямого контакта циркулирующего потока теплоносителя (воды) непосредственно с каталитическим слоем в реакционном объеме аппарата. Описанный аппарат аналогичен, представленному в работе [8].


Рис. 1. Схема экспериментального стенда для испытания каталитического конвертора водорода. 1 – конвертор; 2 – электролизер; 3, 4, 7 – теплообменники; 5 – накопительная емкость; 6 – перистальтический насос; 8 – термостат; 9 – газоанализатор; 10 – пламенная горелка; 11 – патрубок для сброса избыточных газов; А – амперметр; ИП – источник питания; T₁, T₂, T₃ – термопары

Каталитический конвертор представляет собой полый цилиндр из нержавеющей стали диаметром 57×3 мм и высотой 30 см. Внутри конвертора на протяжении его длины расположен карман для термопары, что позволяет измерять распределение температуры по высоте конвертора в любой заданной точке. Конвертор загружен послойно, каждый слой состоит из исследуемого гидрофобного катализатора и гидрофильного носителя в объемном соотношении 1:4 соответственно. Общее количество слоев составляет 12, общий объем загруженного катализатора 96 см³. Так как реакция окисления водорода экзотермическая, а тепловой эффект значителен, то распределение тепловой нагрузки на катализатор по высоте конвертора характеризует распределение окисленного в данной области потока водорода с достаточной степенью точности. Для достижения максимальной эффективности процесса окисления необходимо добиться равномерного распределения потоков водорода и кислорода во всем объеме каталитического слоя. Это обеспечит равномерное распределение теплового эффекта реакции на весь объем конвертора и, следовательно, равномерную тепловую нагрузку на катализатор, что в свою очередь должно способствовать длительной и надежной работе системы. Полученные данные позволяют оценить тепловую нагрузку на катализатор, измерив, распределение температуры по высоте конвертора. Условия проведения экспериментов представлены в табл. 2. Кривые распределения тепловой нагрузки были получены для обоих образцов катализаторов и представлены на рис. 2.

Несмотря на различия в характерах зависимости для разных типов катализатора, можно выделить некоторые общие закономерности протекания про-

цесса. Представленные зависимости тепловой нагрузки от высоты аппарата можно условно разделить на три области: зону смешения газовых потоков в верхней части реактора, зону окисления основного потока и зону окисления остаточных количеств водорода.



Рис. 2. Кривые распределения тепловой нагрузки на катализатор в процессе низкотемпературного окисления водорода

Испытания катализатора Pt/Al₂O₃(SiO₂) в процессе низкотемпературного окисления водорода показали, что относительно невысокое исходное значение экспериментальной константы скорости реакции обеспечивает расширение зоны протекания реакции окисления основного потока водорода до 20–22 см каталитического слоя (при его суммарной длине в реакторе равной 28 см), а, следовательно, позволяет более равномерно распределить тепловую нагрузку на полный объем загруженного катализатора.

Высокое значение экспериментальной константы скорости, характеризующее катализатор Pt/Al₂O₃(ПДМС), привело к резкому сокращению зоны, в которой окисляется основное количество водорода, до 5 см каталитического слоя, а, следовательно, к значительному росту тепловой нагрузки на катализатор внутри данной зоны. Окисление основного топливного потока внутри узкой зоны приводит к росту максимальной тепловой нагрузки на катализатор приблизительно в четыре раза, вызывая перегрев зерен катализатора, принимающих непосредственное участие в реакции.

Для определения надежности работы установки и стабильности каталитических свойств во времени, испытания катализаторов продолжались в течение 60 часов. Испытания проводились в два этапа: длительность первого этапа составила 40 часов, длительность второго этапа еще 20 часов. Общее время эксплуатации катализаторов в рабочем режиме составило 60 часов. Эффективность окисления составляла не менее 99,99 %. Погрешность в определении теплового баланса не превышала 5 %. По окончании каждого этапа катализаторы выгружались и определялись их каталитические и физико-химические характеристики. Условия проведения испытаний и свойства всех образцов катализаторов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Катализатор	Условия испытания	Наблюдаемая константа скорости реакции, К ₂ , c ⁻¹			Краевой угол смачивания, Θ, °		
		до испы- таний	после І этапа	после II этапа	до испы- таний	после І этапа	после II этапа
$Pt/Al_2O_3(SiO_2)$	Удельная производитель- ность 0,6 нлН ₂ /см ³ _{кат} • ч; диапазон рабочих темпера- тур 60–70 °С; поток орошающей воды 16,4 л/ч общий объем окисленного водорода 3,4 нм ³	2,0±0,5	2,3±0,5	2,1±0,5	135±5	100±5	100±5
Pt/Al2O3(IIJMC)	Удельная производитель- ность 0,58 нлH ₂ /ч; диапазон рабочих темпера- тур 55–60 °С; поток орошающей воды 16,4 л/ч общий объем окисленного водорода 3,3 нм ³	4,3±0,5	3,9±0,5	4,0±0,5	150±5	150±5	150±5

Результаты испытаний исследуемых катализаторов

Испытания катализатора Pt/Al₂O₃(SiO₂) в течение 60 часов показали стабильность исходных значений экспериментальной константы скорости реакции, однако наблюдается падение гидрофобных свойств поверхности до значений краевого угла 100°, что по-видимому связано с разрушением модифицированного гидрофобного слоя носителя в процессе работы. Испытания катализатора Pt/Al₂O₃(ПДМС) в течение 60 часов показали стабильность исходных значений экспериментальной константы скорости реакции в пределах погрешности и сохранение гидрофобных свойств поверхности образцов. В работе [8] показано, что в аналогичных условиях при окислении стехиометрической смеси водорода и кислорода, наблюдается падение каталитических свойств РХТУ-3СМ, а именно константы скорости реакции окисления, более чем в три раза. В свою очередь, для исследуемых катализаторов тенденции к падению каталитических свойств не наблюдалось. Термическая стойкость модифицированного гидрофобного покрытия более 300 °C (табл. 1), что в сочетании с более высокой теплопроводностью γ -Al₂O₃ по сравнению с полимер-

ным материалом – сополимером стирола с дивинилбензолом, очевидно приводит к такому тепловому режиму в порах катализатора, при котором он сохраняет все свои исходные свойства. Стабильность гидрофобных свойств катализатора Pt/Al₂O₃(ПДМС) в течение 60 часов показывает, что при указанных условиях не наблюдается аккумулятивной термической деградации модифицированного слоя, что, в свою очередь, позволяет сделать вывод об устойчивости исследованного катализатора.

Так как испытания образцов проводились в стационарных условиях с постоянным сохранением оптимального режима теплопередачи, то можно утверждать о приемлемых значениях термостойкости модифицированного слоя и теплопроводности исследуемых образцов катализатора в исследованных условиях, что позволяет предотвратить термическое старение модифицированного слоя и сохранить каталитические свойства катализатора при более длительной эксплуатации, чем время проведенных испытаний.

Принципиальная схема верхнего узла обращения потоков

Принципиальная технологическая схема ВУОП на основе катализатора Pt/Al₂O₃(ПДМС) представлена на рис. 3.



Рис. 3. Принципиальная схема верхнего узла обращения потоков для систем «водаводород» на основе низкотемпературного каталитического конвертора водорода. 1 – конвертор; 2 – колонна химического изотопного обмена (ХИО); 3 – холодильникконденсатор; 4 – узел осушки электролизного кислорода; 5 – дополнительный источник кислорода; 6 – емкость; 7 – насос; 8 – теплообменник; 9 – криостат; 10 – газоанализатор; 11 – контроллер

Поток парогазовой смеси, содержащий водород и пары воды, при рабочей температуре колонны 2 поступает в холодильник-конденсатор 3, в котором происходит процесс конденсации паров воды. Сконденсированная вода сливается обратно в колонну 2. Водород после конденсатора поступает в низкотемпературный каталитический конвертор 1. Для окисления водорода в конвертор подается электролизный кислород из узла осушки 4. Также имеется дополнительный источник кислорода 5, обеспечивающий его избыточное содержание в потоке для наиболее полного сжигания водорода и увеличения эффективности окисления. Для поддержания рабочей температуры конвертора и съема реакционного тепла из приемной емкости 6 с помощью насоса 7 в конвертор поступает контролируемый поток орошающей воды. Образующаяся в процессе окисления вода, также, как и орошающая, поступает в приемную емкость 6, а затем потоки делятся: на поток, орошающий колонну и соответствующий количеству окисленного в конверторе водорода, и на поток, орошающий конвертор в качестве теплоносителя по замкнутому контуру. Температура орошающей воды контролируется с помощью теплообменника 8, связанного непосредственно с криостатом 9. Полнота протекания реакции контролируется с помощью газоанализатора 10, находящегося на выходе из патрубка для отвода отходящих газов. Поток отходящих газов измеряется с помощью контроллера 11 и поступает на сброс через вентиль В. Также предусмотрены: конденсация паров воды в потоке отходящих газов в холодильнике для отходящих газов и возможность отбора проб из приемной емкости 6 для контроля содержания в воде целевого изотопа.

Были проведены пробные испытания ВУОП с целью синхронизации его работы с разделительной установкой, состоящей из электролизера – НУОП (нижний узел обращения потоков) и колонны химического изотопного обмена (ХИО), заполненной послойно катализатором РХТУ-3СМ и спиральнопризматической насадкой. Продолжительность пуска каталитического конвертора до рабочего потока водорода (0,85 л/мин) составила около 120 мин, в течение которых устанавливались гидравлические характеристики колонны и ВУОП. Общее время эксплуатации ВУОП составило 12 часов, температура орошающей воды находилась в диапазоне 65–70 °С, поток орошающей воды составлял 240 л/мин. Концентрация водорода в потоке отходящих газов не превышала 5 ppm.

Заключение

В работе проведены исследования синтезированных гидрофобных катализаторов процесса низкотемпературного окисления водорода Pt/Al₂O₃(SiO₂) и Pt/Al₂O₃(ПДМС). Испытания каталитического конвертора водорода в течение 60 часов показали стабильность исходных значений экспериментальной константы скорости реакции и сохранение гидрофобных свойств поверхности образца катализатора Pt/Al₂O₃(ПДМС). Эффективность окисления водорода составила 99,99 %. Стабильность каталитических свойств и высокие значения эффективности окисления позволили создать и испытать низкотемпературный конвертор водорода на основе катализатора Pt/Al₂O₃(ПДМС) в качестве основного элемента для ВУОП установок химического изотопного обмена в системе «вода-водород». Была разработана технологическая схема и проведен пробный запуск ВУОП в составе установки химического изотопного обмена.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере договор код 0020605, конкурс УМНИК 15-12.

Список литературы

1. Vasyanina T. V. Heavy water purification from tritium by CECE process / T. V. Vasyanina, I. A. Alekseev, S. D. Bondarenko, O. A. Fedorchenko, K. A. Konoplev, E. A. Arkhipov, V. V. Uborsky // Fusion Engineering and Design. 2008. 83. P. 1451–1454.

2. Перевезенцев А. Н., Белл Э. К., Розенкевич М. Б., Сахаровкий Ю. А., Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Пак Ю. С. Реактор взаимодействия газообразных водорода и кислорода. Патент РФ № 2384521 С2.

3. Бекман И. Н. Ядерная индустрия. Курс лекций. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2005. с. 436–450.

4. Иванова Н. А. Исследование основных характеристик гидрофобного Рt-катализатора реакции низкотемпературного окисления водорода / H. A. Иванова, М. А. Морозова, И. В. Рябов // Успехи в химии и химической технологии. 2015. т. XXIX, № 6. С. 39–41.

5. Hydrogen Combustion Catalyst and Method for Producing Thereof, and Method For Combusting Hydrogen: pat. US 20120263636 A1; заявл. 7.01.2011; опубл. 18.10.2012.

6. Бойнович Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // Успехи химии. 2008, 77(7). С. 619–638.

7. Букин А. Н. Закономерности глубокого каталитического окисления водорода с использованием гидрофобного платинового катализатора / А. Н. Букин, В. И. Петрова // Сборник докладов Третьей Международной конференции и Седьмой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова. Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'11 JUNIOR. Звенигород. 2011. С. 353.

8. Иванова Н. А. Низкотемпературное каталитическое окисление водорода в стехиометрической смеси с кислородом в конверторе на основе гидрофобного катализатора / Н. А. Иванова, И. А. Ничипорук, Ю. С. Пак // Успехи в химии и химической технологии. т. XXVIII, 2014, № 6. С. 128–130.

РЕКТИФИКАЦИЯ ВОДЫ КАК МЕТОД ИЗОТОПНОЙ ОЧИСТКИ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

Э. П. Магомедбеков¹, Д. Ю. Белкин², И. Л. Растунова¹, А. Б. Сазонов¹, И. Л. Селиваненко¹

¹РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва ²ФГУП «Производственное объединение «Маяк», Озерск *absazonov@mail.ru*

В докладе представлены методика и результаты расчета каскада насадочных ректификационных колонн для детритизации тяжелой воды. В основу расчета положены результаты лабораторных испытаний регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки, разработанной в РХТУ им. Д. И. Менделеева, и нерегулярной спирально-призматической насадки из нержавеющей стали. Показано, что использование рулонной ленточно-винтовой насадки в колоннах позволяет снизить объем разделительного оборудования при сохранении производительности каскада.

Введение

Тяжеловодный реактор – ядерный реактор, в котором роль теплоносителя и замедлителя нейтронов играет тяжелая вода (D₂O, оксид дейтерия). Поскольку сечение радиационного захвата тепловых нейтронов ядрами дейтерия $(5,2\cdot10^{-4} \text{ б})$ значительно меньше, чем протонами (0,333 б), такой реактор имеет улучшенный нейтронный баланс, что позволяет использовать в качестве ядерного топлива природный уран или же направить «лишние» нейтроны для наработки радионуклидов.

В процессе работы тяжеловодного реактора D₂O загрязняется другими изотопами водорода – легким водородом (протием, H) и тритием (T). Источниками образования протия в тяжеловодном реакторе являются реакции быстрых нейтронов и жестких гамма-квантов с конструкционными материалами реактора, приводящие к отщеплению протона. Среди них 50 Cr(n, p) 50 V, 54 Fe(n, p) 54 Mn, 58 Ni(n, p) 58 Co, $d(\gamma, p)n$ и некоторые другие. Существенный (а в ряде случаев и основной) вклад в загрязнение протием вносит изотопное разбавление при химической очистке замедлителя: в процессах фильтрации, дистилляции и т. п. Разбавление дейтерия протием приводит к ухудшению ядерно-физических свойств замедлителя: резко снижается коэффициент замедления, в результате чего уменьшается запас реактивности реактора. Поэтому для поддержания нормальной работы тяжеловодного реактора необходимо подерживать концентрацию протия в замедлителе на уровне не более 0,5 %.

Основным источником загрязнения тритием является реакция $d(n, \gamma)t$. Кроме того, если из теплоносителя не удаляется радиогенный ³Не (продукт распада трития), его реакция ³Не(n, p)t с нейтронами любых энергий будет воспроизводить тритий. Другие реакции, характерные для реакторов всех типов (тройное деление, ${}^{14}N(n, t){}^{14}C$ и др.), вносят значительно меньший вклад. Образование трития не ухудшает ядерно-физических свойств D₂O. Однако оно приводит к увеличению дозовой нагрузки на персонал в результате вдыхания им паров тритийсодержащей воды. Принято, что максимальная концентрация трития в замедлителе работающего реактора не должна превышать 5 Ки/л. Расчеты и практика эксплуатации тяжеловодных реакторов показывают, что указанные выше критические показатели по протию и тритию могут быть превышены уже через 4–5 лет после ввода реактора в эксплуатацию.

Для изотопной очистки тяжеловодных замедлителей в разные годы предлагались самые разные методы разделения изотопов водорода [1]. Общепризнанным на сегодняшний день является комбинированный подход. Выделение протия из тяжелой воды (депротизация) проводится методом ректификации воды при пониженном давлении. Выделение трития производится в два этапа, что связано с радиолизом воды при высокой концентрации трития. Начальное концентрирование трития (до $\sim 10^2 - 10^3$ Ки/л) проводят методом каталитического изотопного обмена водорода с водой. Для более глубокого концентрирования вплоть до получения чистого Т₂ используют либо низкотемпературную ректификацию водорода, либо изотопный обмен в системе «водород – твердый металлический гидрид». Альтернативным методом для первой стадии детритизации может стать метод ректификации воды: более затратный энергетически, но обладающий такими неоспоримыми преимуществами, как простота аппаратурного оформления и взрывобезопасность.

В настоящей работе мы представляем результаты математического моделирования процесса детритизации тяжеловодного замедлителя с целью выбора оптимальных условий разделения и оценки материальных затрат на его осуществление.

Математическое моделирование каскада детритизации

Задачу начального концентрирования трития при изотопной очистке тяжеловодного замедлителя можно рассматривать как задачу бинарной (двух-компонентной) ректификации, так как содержание других изотопных форм трития в D₂O, нежели DTO, даже при его удельной активности 10³ Ки/л крайне невелико и не влияет на конечные результаты.

Наиболее полные и точные данные по давлению насыщенных паров различных изотопных форм воды были получены в работах Ван Хука [2, 3]. На рис. 1 представлена рассчитанная по данным этих работ температурная зависимость коэффициента разделения в рассматриваемой системе как отношение давлений насыщенных паров соответствующих изотопных форм:

$$\alpha(T) = \frac{P_{\rm D_2O}(T)}{P_{\rm DTO}(T)}.$$
(1)

Особенностью коэффициента разделения в рассматриваемой системе является его быстрое уменьшение до единицы с ростом температуры, а значит, и давления. В связи с этим проведение ректификации при атмосферном

давлении потребует большого объема разделительных колонн, так как необходимое число теоретических ступеней разделения (ЧТСР) растет с уменьшением коэффициента разделения. По этой причине ректификацию воды с целью разделения изотопов проводят, как правило, при пониженном давлении. При этом гидравлическое сопротивление контактного устройства колонны позволяет получить наперед заданное низкое давление лишь в верхней ее части (или, как говорят, в голове колонны). По мере приближения к кубовой части давление и температура будут расти, что самым отрицательным образом скажется на разделительной способности колонны. Поэтому одно из требований, предъявляемых к контактным устройствам колонн для ректификации тяжелой воды, – малое гидравлическое сопротивление.



Рис. 1. Отношение давлений насыщенных паров D₂O и DTO

Изменение коэффициента разделения при переходе от одной теоретической ступени разделения (TCP) к другой приводит к необходимости использовать вычислительный метод, получивший название «расчет от ступени к ступени». В рамках этого метода потки жидкости и пара, покидающие TCP (*out*), находятся в полном термодинамическом равновесии:

$$x_{out} = \alpha(T) y_{out} \,. \tag{2}$$

При этом температура (давление) принимается постоянной в пределах одной TCP. Количества и изотопный состав каждого из входящих (*in*) и выходящих с TCP потоков связаны соотношениями материального баланса

$$L_{in} + G_{in} = L_{out} + G_{out}, \qquad (3)$$

$$L_{in}x_{in} + G_{in}y_{in} = L_{out}x_{out} + G_{out}y_{out}, \qquad (4)$$

где L и G – потоки жидкости и пара (кг/с), x и y – концентрации трития в жидкости и паре соответственно. Величины внутренних потоков L и G в пределах одной колонны разделительного каскада постоянны и определяются заданием питающего потока, потока продукта (отбор), и флегмового или парового числа. Данное постоянство обусловлено малостью того изменения энтальпии жидкой воды и пара, к которой приводит изотопное замещение, в силу чего уравнения теплового баланса колонны могут быть оставлены за рамками метода.

Большое ЧТСР, необходимое для решения поставленной задачи разделения, приводит к необходимости использования разделительных каскадов: последовательности нескольких колонн меньшей высоты, а часто и меньшего диаметра (каскад с сокращением потоков) взамен одной колонны большего размера. Для каскада колонн, концентрирующего тритий, расчет которого сводится к расчету колонны с промежуточными испарителями (рис. 2), наиболее удобным оказывается определение внутренних потоков через паровые числа R_v , связывающие количества пара и жидкости, покидающих нижние ТСР каждой ступени *m*:



Рис. 2. Концентрирующий каскад со ступенчатым сокращением потоков

$$R_{vm} = G_m / L_{m+1} . ag{5}$$

При этом для самой последней (M-той) ступени каскада $L_{M+1} = B$. Таким образом, метод расчета «от ступени к ступени» сводится к следующей последовательности операций.

А. На основании заданной степени разделения

$$K = \frac{x_B \left(1 - x_F\right)}{x_F \left(1 - x_B\right)} \approx \frac{x_B}{x_F} \tag{6}$$

(см. рис. 2) по уравнению Фэнске

$$K = \alpha^{N_{\min}} \tag{7}$$

рассчитывается минимальное ЧТСР N_{\min} , необходимое для получения продукта нужной концентрации. Для заданной наперед производительности каскада F с учетом очевидного неравенства

$$Fx_F \ge Bx_B \tag{8}$$

выбирается величина потока B, отводимого с последней ступени каскада. Задается паровое число $R_{v1} > 0$: такое, чтобы поток пара G_1 в точке отбора был не менее отвального потока P = F - B. С учетом величины отвального потока определяется и флегмовое число R_f (рис. 2).

Б. По уравнению равновесия (2) определяется концентрация трития в паре, покидающем нижнюю ТСР. По уравнениям материального баланса (3–4) определяются концентрация трития в жидкости, приходящей на нижнюю ТСР, и величины потоков пара и жидкости. Далее расчет повторяется для $N_{\min} + 1$ ступеней разделения.

В. Определяется достигнутая степень разделения. Если таковая меньше заданной, ЧТСР увеличивается на единицу, и расчет Б согласно уравнениям (2-4) проводится далее. Операция повторяется до тех пор, пока заданная степень разделения не будет достигнута. Таким образом, на данной стадии определяется реальное ЧТСР (*N*).

Г. На данном этапе проводится собственно каскадирование, т. е. на одной или более TCP «устанавливаются» промежуточные испарители. В рамках вычислительного алгоритма это сводится к заданию паровых чисел $R_{vm} > 0$ для второй, третьей и т. д. ступеней каскада. Внутренние потоки жидкости и пара на каждой из ступеней связаны соотношениями общего материального баланса

$$L_m = G_m + B . (9)$$

Д. После осуществления операций ввода, описанных в п. Г, повторяется расчет согласно пп. Б и В. При этом дополнительное число TCP, если таковое получается в ходе расчета, прибавляется к первой ступени каскада.

Е. Рассчитывается условный объем разделительной части каскада

$$V^* = \sum_{m=1}^{M} N_m G_m , \qquad (10)$$

где *N*_{*m*} – ЧТСР на *m*-той ступени каскада.

Сравнение различных вариантов каскадной схемы позволяет в итоге найти минимум условного объема разделительной аппаратуры. Для перехода к реальному, физическому объему необходимо знать характеристики контактного устройства, которое планируется использовать на практике. Использование различных контактных устройств в одном каскаде может привести к тому, что реальный минимум не будет совпадать с условным. Те же последствия может иметь игнорирование изменения коэффициента разделения с температурой. Для устранения подобного несовпадения и для создания расчетного кода с перспективой использования для проектных расчетов вышеописанный алгоритм должен учитывать гидродинамические и другие характеристики контактных устройств, которыми будут заполнены колонны каскада.

Характеристики насадок

Для обеспечения интенсивного массообмена между паром и жидкостью необходимо создать в колонне развитую поверхность контакта фаз, что достигается при использовании различных контактных устройств: тарелок или насадок. Как известно [1], наибольшую эффективность в ректификационных процессах демонстрируют нерегулярные насадки, имеющие высокую удельную поверхность и большую удерживающую способность по отношению к жидкости. Широкое применение в маломасштабных производствах находит спирально-призматическая насадка Левина (СПН) и некоторые другие разновидности нерегулярной насадки с характерными размерами элемента от 1,5-2 до 5-6 мм. Для колонн с большей производительностью (диаметром более 200 мм) используют регулярные насадки. Наибольшее распространение получили регулярные насадки, производимые компанией Sulzer (Mellapak, Rombopak и др.). В РХТУ им. Д. И. Менделеева созданы опытные образцы регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки (РЛВН), по ряду своих характеристик превосходящие такую известную насадку, как Sulzer Mellapak 750.CY [4].

Основными характеристиками любой насадки, определяющими ее эф-фективность, являются следующие величины.

1) Высота эквивалентная теоретической ступени разделения (ВЭТС) *h*, м – высота, равная высоте участка колонны, на которой при бинарной ректификации достигается полное термодинамическое равновесие между паром и жидкостью в выходящих с этого участка потоках. Так как в итоге ВЭТС определяет высоту колонны, то ее значение при заданных условиях разделения должно быть по возможности меньшим.

2) Пропускная способность $L^*(\max)$, кг/(м²·с) – максимальное значение потока жидкости на единицу сечения колонны (удельной нагрузки, или плотности орошения), при котором сохраняется пленочный режим движения жидкости по насадке. При дальнейшем увеличении плотности орошения происходит инверсия фаз: жидкость становится непрерывной, а пар, проходящий наверх в виде одиночных пузырей – дисперсной фазой. Во избежание этого явления, резко ухудшающего массообмен, рабочую удельную нагрузку обычно выбирают равной около 80 % от пропускной способности насадки. Пропускная способность определяет сечение (диаметр) колонны и поэтому должна иметь как можно большее значение.

3) (Удельное) гидравлическое сопротивление Δp , Па/м – падение давления на единице высоты насадочного слоя, определяющееся, с одной стороны, удельной нагрузкой, а с другой – свойствами насадки. Гидравлическое сопротивление любой насадки растет особенно сильно при приближении удельной нагрузки к максимальной. Поскольку давление (температура кипения) в нижней части колонны будет тем выше, чем выше гидравлическое сопротивление,

последнее должно быть по возможности меньшим. В противном случае, как уже говорилось в предыдущем разделе, повышение температуры кипения может стать причиной снижения общей эффективности разделения, так как коэффициент разделения обычно снижается с ростом температуры (рис. 1).

4) Коэффициент масштабного перехода (КМП) – относительное увеличение ВЭТС при увеличении диаметра колонны, связанное, как правило, с поперечной неравномерностью в структуре потоков жидкости и пара, движущихся навстречу друг другу. Поскольку теоретический прогноз этой величины в подавляющем большинстве случаев оказывается неудовлетворительным, считают, что КМП \approx 1, определенный по данным лабораторных исследований, есть критерий пригодности насадки для использования ее в колоннах промышленного масштаба.

Исходя из указанных характеристик насадок, оказывается возможным составить критерии, определяющие целесообразность их использования при решении той или иной задачи разделения. При моделировании процессов разделения в качестве оптимизируемой величины обычно выступает объем разделительной аппаратуры, определяющий такие технико-экономические показатели, как капитальные затраты на строительство каскада, его энергоемкость (интегральные потери тепла), а также общее количество перерабатываемого вещества внутри каскада. Последний показатель имеет существенное значение, если имеются ограничения по доступному количеству вещества или оно представляет опасность при обращении с ним (пожароопасность, взрывоопасность, радиоактивность и т. п.).

Минимум объема V разделительной части каскада (насадочного слоя) соответствует минимальному суммарному объему всех его ТСР. Поэтому наиболее общий критерий оптимизации (NHS-критерий)

$$V \propto \text{NHS} = \sum_{n=1}^{N} h_n \left(L_n^*, p_n \right) / L_n^* \left(p_n \right) \to \min$$
(11)

зависит не только от ВЭТС и пропускной способности насадки, но и от необходимого количества ТСР (N), а также гидродинамических (L^*) и термодинамических (p) условий, реализуемых на каждой n-той ТСР.

Нахождение NHS-критерия, по существу, означает проведение полного расчета разделительного каскада с многочисленным перебором вариантов различных насадок, а также величин отбора, паровых и флегмовых чисел, числа колонн в каскаде и т. п. Поэтому при проведении оценочных расчетов на начальном этапе более удобно использовать частный HS-критерий,

$$HS = h(L^*, p) / L^*(p) \to \min, \qquad (12)$$

служащий характеристикой только насадки (при некотором выбранном среднем давлении p) и не включающий параметры стоящей задачи разделения. Отметим, что из размерности обоих критериев (м³/(кг/с)) непосредственно вытекает их физический смысл: это объем TCP (HS-критерий) или каскада (NHSкритерий), отнесенный к единице производительности. Таким образом, на первом этапе целесообразно свести к минимуму объем некоторой средней TCP, после чего уже на втором этапе решить задачу минимизации разделительной части колонны (колонн) с выбранной насадкой. В настоящей работе, посвященной математическому моделированию каскада детритизации, рассматривались два следующих типа насадок.

1. СПН (сталь 12Х18Н10Т) с различными размерами элемента (высота (z) × сторона основания (z) × толщина проволоки): от 1,5×1,5×0,2 до 10×10×0,5 мм. Высота слоя насадки в колонне составляла 1 м.

2. РЛВН (сталь 12Х18Н10Т, сетка с ячейкой 0,76 мм из проволоки диаметром 0,27 мм) из гофрированных лент с зазором между витками 3 мм. Высота гофра 5 мм, угол наклона гофра 45°. Высота секции насадки 1 м.

Основные характеристики указанных насадок были определены экспериментально на созданном в РХТУ им. Д. И. Менделеева испытательном стенде, подробное описание которого можно найти в работе [4]. Ниже приводятся некоторые результаты, использованные при моделировании.

Зависимость ВЭТС (см) для СПН от размера элемента z (мм) при p = 0,2 атм и $L^* = 0,8 \cdot L^*(\max)$ представлена на рис. 3.



Рис. 3. Зависимость ВЭТС от размера элемента СПН

Эта зависимость достаточно точно описывается уравнением $h = 0.0578z^2 + 0.8416z + 0.0003$.

Согласно экспериментальным данным, приведенным в [1], увеличение давления в колонне ректификации воды от 0,2 до 1 атм приводит к небольшому уменьшению ВЭТС для СПН: на 10–15 %, что объясняется температурным снижением диффузионного сопротивления в жидкой фазе, лимитирующего массообмен. Зависимость ВЭТС от удельной нагрузки также слабая: $h \sim L^m$, где m = 0,15-0,2. При увеличении диаметра колонны от 60 до 120 мм наблюдается очень незначительный рост ВЭТС для насадок одного и того же размера и изготовленных одним и тем же способом. Таким образом, при условии постоянства способа обработки поверхности и упаковки насадки КМП для СПН близок к единице.

Пропускная способность СПН как функция базового размера элемента насадки удовлетворительно описывается уравнением

(13)

$$L^{*}(\max) = 1500z^{0.8} \left(\rho_{y}\right)^{0.6/z^{0.25}},$$
(14)

где ρ_y – плотность водяного пара, кг/м³. Гидравлическое сопротивление (Па) как функция геометрических параметров насадки и удельной нагрузки (кг/(м²·с)) выглядит следующим образом [1]:

$$\Delta p = \frac{26a(L^{*})^{2}}{\left(\frac{4V_{r}L^{*}}{a\mu_{y}}\right)^{0.77}}\rho_{y}(V_{r} - \Delta H)^{3},$$
(15)

где *a* – удельная поверхность насадки (M^2/M^3), V_r – доля свободного объема, μ_y – вязкость водяного пара (Па·с), ΔH – доля объема насадочного слоя, занимаемого жидкостью (задержка). Последняя величина мало меняется с ростом нагрузки, пока L^* все еще меньше, чем $L^*(\max)$, и составляет в среднем около 6 % свободного объема для СПН с разными размерами элемента. На рис. 4–5 приведены зависимости гидравлического сопротивления СПН 2×2×0,2 и 8×8×0,5 мм от нагрузки, рассчитанные согласно (15).

Можно отметить, что гидравлическое сопротивление почти линейно снижается с ростом давления (обратная пропорциональность ρ_y), что само по себе уже обусловливает существование оптимальной температуры проведения процесса разделения. При одинаковой удельной нагрузке сопротивление мелкой насадки, как это следует и из общих соображений, значительно выше. Однако для значений рабочей удельной нагрузки, равных, например, 0,8 L^* (max), сопротивление крупной СПН оказывается выше, что, как будет показано дале, ограничивает ее использование при ректификации воды с целью разделения изотопов.



Рис. 4. Гидравлическое сопротивление СПН 2×2×0,2 мм



Рис. 5. Гидравлическое сопротивление СПН 8×8×0,5 мм



Рис. 6. Гидравлическое сопротивление РЛВН

Перейдем к свойствам РЛВН. Экспериментальное значение ВЭТС для описанного выше образца этой насадки составляет около 18 см при давлении 0,2 атм. Как показано в работе [4], влияние удельной нагрузки на ВЭТС практически отсутствует. При испытаниях РЛВН не было также отмечено влияния давления на величину ВЭТС, что, вероятнее всего, объясняется отсутствием лимитирующего диффузионного сопротивления со стороны обеих фаз: увеличение коэффициента диффузии в жидкости с ростом температуры компенсируется уменьшением этой величины в паровой фазе. Наконец, КМП для РЛВН, как и в случае СПН, оказывается близким к единице.

На рис. 6 показана зависимость гидравлического сопротивления РЛВН от удельной нагрузки и давления. Сравнение с данными, представленными на рис. 4–5, показывает, что даже при значительных нагрузках, а также в области малых давлений пара гидравлическое сопротивление этой насадки незначительно: не более 5 кПа/м. При этом диапазон рабочих нагрузок оказывается значительно более широким, чем в случае СПН (рис. 7).



Рис. 7. Пропускная способность СПН (указана величина z) и РЛВН

Пропускная способность РЛВН (кг/(м²·с)) описывается степенной зависимостью от давления (атм)

$$L^*(\max) = 3,143p^{0,326}$$
. (16)

Аппроксимация зависимости гидравлического сопротивления РЛВН от давления и удельной нагрузки уравнением, подобным (15), дает следующее:

$$\Delta p = \frac{6,25a(L^*)^2}{\left(\frac{4V_r L^*}{a\mu_y}\right)^{0.5} \rho_y^{0.6} (V_r - \Delta H)^3},$$
(17)

где (по данным измерений и расчетов) удельная поверхность РЛВН составляет 1055 m^2/m^3 , доля свободного объема равна 93 %, а задержка жидкости на насадке 6 %.

Так как уравнение (15) было получено при рассмотрении сопротивления зернистого слоя, перенос его на РЛВН, очень мало напоминающую какойлибо зернистый слой, привел к необходимости замены первой степени плотности пара, стоящей в знаменателе, на дробную. Тем не менее, уравнение (17) достаточно хорошо работает в области давлений до 0,5 атм, а при любых давлениях – в области нагрузок более 70 % от $L^*(\max)$. При более высоких давлениях в области малых нагрузок наблюдается завышение расчетных значений гидравлического сопротивления.



Рис. 8. HS-критерий для СПН и РЛВН при 0,2 атм

Сравнение СПН и РЛВН по HS-критерию (при p = 0,2 атм) представлено на рис. 8. На первый взгляд, можно предположить, что использование мелких СПН (с размером элемента менее 8 мм) будет приводить к заметному выигрышу при минимизации объема разделительной части каскада. Однако, как будет показано в следующем разделе, низкое гидравлическое сопротивление РЛВН при гораздо более высокой пропускной способности делает ее незаменимой для использования на первых ступенях каскада с сокращением потоков.

Результаты оптимизации разделительного каскада

С учетом гидродинамических и массообменных характеристик насадок, программа расчета разделительного каскада методом «от ступени к ступени», основной алгоритм которой описан выше, была модифицирована следующим образом. На этапе Г расчета каскадной схемы осуществляется выбор насадки для каждой колонны и задается величина удельной нагрузки (не превышающая 80 % от рассчитанной по формулам (14) или (16)), а также давление в голове каждой колонны (ТСР под номером n = 1). Расчет давления на каждой следующей ТСР (n > 1) с учетом ВЭТС (м),

$$p_{n+1} = p_n + h \cdot \Delta p_n \,, \tag{18}$$

проводится с использованием формул (15) или (17). Расчет концентраций и потоков на этапе Д проводится с использованием зависимости коэффициента

разделения от температуры, определяющейся давлением на каждой TCP. Добавление нескольких TCP к голове первой ступени каскада проводится в предположении постоянного давления на них, равного *p*1. После этого осуществляется пересчет первой колонны с учетом реального перепада давления. Если после пересчета ЧТСР в первой колонне снова увеличивается, пересчет производится еще раз, и так далее до тех пор, пока ЧТСР не перестанет меняться. В связи с этим при построении оптимальной каскадной схемы целесообразно, по крайней мере, на этапе предварительного расчета выбрать для первой ступени каскада наименьшее ЧТСР.

Блок-схема модифицированного алгоритма расчета каскада изображена на рис. 9. На заключительном этапе расчета определяются высоты и диаметры колонн. Минимизация объема разделительной части каскада путем изменения величины отбора, схемы разбиения и сокращения потоков производится по NHS-критерию (11) в результате анализа данных предыдущего расчета.



Рис. 9. Блок-схема алгоритма расчета каскада детритизации

В настоящем разделе мы приводим результаты математического моделирования каскада детритизации замедлителя тяжеловодного реактора. Результатом работы каскада должно стать поддержание стационарной концентрации трития на уровне 5 Ки/кг путем выведения его избытка, образующегося со скоростью 220 кКи/год. В качестве других условий было принято следующее. А) Концентрация трития в D₂O, отправляемой на длительное хранение или конечное концентрирование, составляет 1000 Ки/кг. Б) Имеются ограничения по высоте помещения для установки разделительной аппаратуры: общая высота колонн, включая узлы обращения потоков (кипятильник, дефлегматор) и распределители орошения, не должна превышать 40 м. В связи с этим максимальная возможная высота разделительной части колонны была принята равной 30 м.

Схема каскада детритизации (итог расчетов) представлена на рис. 10. Каскад состоит из пяти последовательно соединенных колонн (К1-К5), каждая из которых имеет верхний и нижний узлы обращения потоков. Питающий поток (40 кг/ч D₂O с концентрацией трития 5 Ки/кг) подается на 20-ю теоретическую ступень разделения колонны К1. При переходе от К1 к К2, от К2 к К3 и т. д. происходит сокращение внутренних потоков жидкости *L*. Головные части колонн присоединены к общему вакуумному коллектору. Часть кубовой жидкости из кипятильника колонны К1 направляется на орошение верхней ТСР колонны К2. В то же время конденсат из дефлегматора колонны К2 направляется на нижнюю ТСР колонны К1. Аналогичным образом осуществляется связь между колоннами К2 и К3, и т. д. Отбор выводимой из обращения D₂O производится в виде кубовой жидкости колонны К5. В реакторную установку возвращается часть флегмы из конденсатора колонны К1.



Рис. 10. Принципиальная схема каскада детритизации

Колонна	К1	К2	К3	К4	К5
ЧТСР	165	165	165	165	500
Насадка	РЛВН	РЛВН	РЛВН	РЛВН	СПН
					4×4×0,25
Высота разделительной части, м	30	30	30	30	22
Поток жидкости по колонне, кг/ч	1351,3	753,1	491,8	242,9	62,3
Соотношение потоков жидкость/пар	$0,97^{***}$				
	1,00004	1,00006	1,0001	1,00025	1,00037
Диаметр, см	50	35	30	24	20
Межколонный поток, кг/ч*	-	400	300	200	59,5
Концентрация в конденсаторе, Ки/кг**	4,418	8,226	12,830	24,944	56,634
Концентрация в кубе, Ки/кг**	8,284	12,907	25,058	57,005	1005,771
Давление в верхней части, кПа	25	25	25	25	25
Давление в нижней части, кПа	45,2	45,2	45,2	45,2	55,8

Основные эксплуатационные характеристики колонн каскада, определенные по результатам расчета, представлены в следующей таблице.

*Из предыдущей колонны в данную

**Жидкая фаза

***В исчерпывающей части

Приведенные результаты оптимизации нуждаются в следующих комментариях. Во-первых, предлагаемая схема разделения не является классической «открытой» схемой [1], несмотря на то, что исчерпывающая часть в первой колонне содержит всего 20 TCP.

Во-вторых, как было отмечено в ходе расчетов, использование СПН для заполнения колонн каскада приводит к необходимости иметь последовательность из двадцати колонн относительно малой (до 7–8 м) высоты и большего (до 1,5 м) диаметра. Нетрудно установить, что данный результат обусловлен малой эффективностью нижних ТСР высоких колонн с большим гидравлическим сопротивлением и малой пропускной способностью СПН. Хотя полученный результат и кажется приемлемым с точки зрения общего объема аппаратуры, однако засыпка СПН колонн такого большого диаметра резко повышает вероятность выйти за пределы области КМП ≈ 1 и на практике потерять очень большое число ТСР. Разбиение же на параллельные колонны меньшего диаметра увеличивает не только капитальные, но и эксплуатационные затраты и сводит, таким образом, на нет весь смысл оптимизации.

В результате оказывается, что заполнение колонн РЛВН позволяет минимизировать объем разделительной аппаратуры при сохранении небольшого числа колонн. Лишь на последней, пятой ступени каскада использование СПН 4×4×0,25 мм оправдано, так как сокращение потоков, имевшее место на предыдущих ступенях, уже достаточно велико.

В заключение остановимся на материальных затратах, с которыми сопряжена очистка тяжеловодного замедлителя реактора от трития методом ректификации воды. Помимо капитальных затрат, минимизированных выбором оптимальной схемы разделения, а также сравнительно недорогой регулярной насадки отечественного производства (РЛВН, СПН), существенную статью расходов представляет потребление тепловой энергии греющего пара, достигающее (с учетом потерь тепла) ~1 МВт. Однако использование вторичного реакторного тепла, а также высокоэффективных холодильных агрегатов – чиллеров [4], с помощью которых может быть реализована схема с рекуперацией тепла, позволяют исключить энергоемкость процесса ректификации D₂O из числа критических показателей. В целом же по предварительным оценкам проведение детритизации методом ректификации воды требует заметно меньших капитальных и эксплуатационных затрат, чем проведение во многом аналогичного процесса депротизации.

Выводы

В РХТУ им. Д. И. Менделеева создан экспериментальный стенд для изучения гидродинамических и массообменных характеристик насадочных контактных устройств, использующихся при разделении изотопов методом ректификации воды. Экспериментально показано, что разработанная в РХТУ им. Д. И. Менделеева рулонная ленточно-винтовая насадка (РЛВН) обладает всеми необходимыми свойствами высокоэффективных регулярных насадок. В частности, влияние давления и нагрузки на величину ВЭТС у РЛВН отсутствует; коэффициент масштабного перехода близок к 1; гидравлическое сопротивление при высокой пропускной способности – наиболее низкое для насадок данного класса.

Разработан алгоритм и написан программный код для проведения расчетов каскада колонн детритизации тяжелой воды, учитывающий характеристики насадки и связанные с ними изменения термодинамических и гидравлических параметров при переходе от одной ТСР к другой. Проведена оптимизация и выданы предварительные технологические параметры для проектирования каскада детритизации тяжеловодного замедлителя ядерного реактора для поддержания стационарной концентрации трития на уровне 5 Ки/кг. Как показывают результаты расчета, использование РЛВН в колоннах позволяет снизить объем разделительного оборудования при сохранении производительности каскада.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образоварамках соглашения предоставлении субсидии науки 0 И В ния № 14.580.21.0001 от 01.12.2014 г. «Разработка и создание эффективных аппаратов-разделителей для получения кондиционной (с концентрацией 99,8 %) ФГУП «ПО «Маяк» (идентификатор тяжелой воды на проекта RFMEF158014X0001).

Список литературы

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

2. Chan T. C., Alexander Van Hook W. Vapor Pressure Isotope Effects in Aqueous Systems. VIII. J. Solution Chem., Vol. 5, p. 107 (1976).

3. Alexander Van Hook W. Vapor Pressures of Isotopic Waters and Ices. J. Phys. Chem., Vol. 15, p. 1234 (1967).

4. Магомедбеков Э. П., Белкин Д. Ю., Растунова И. Л., Селиваненко И. Л. Высокоэффективные контактные устройства для разделения изотопов водорода методом ректификации воды. Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM'15 JUNIOR: Сб. докл. Десятой международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова / Под ред. А. А. Юхимчука. – Саров, ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2016. С. 223–238.

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО КОНСТРУКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ТРИТИЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

<u>И. П. Максимкин</u>¹, А. А. Юхимчук¹, А. С. Хапов², В. В. Балуев¹, И. Е. Бойцов¹, А. В. Вертей¹, С. К. Гришечкин², В. Г. Киселев², И. Л. Малков¹, Р. К. Мусяев¹, В. В. Попов¹, А. В. Бучирин¹

¹РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.
 $^2 \Phi \Gamma {\rm У} \Pi$ «ВНИИА», г. Москва

В работе представлены результаты сравнительных экспериментов по определению потоков дейтерия через стенки камер из аустенитной нержавеющей стали AISI304 (DIN 1.4301) и из керамики Al₂O₃ марки F99.7. Камера представляет собой трубу Ø26ר22×117 мм со сферическим дном. Установлено, что при температуре 773 К и давлении дейтерия 1200 мбар поток диффундирующего дейтерия из стальной камеры составляет $8 \cdot 10^{-5}$ см³/с, а из керамической камеры не превышает чувствительности метода измерения, которая составляет ~1,5 \cdot 10⁻⁷ см³/с. Показано, что камера из керамики Al₂O₃ выдерживает более тысячи циклов нагрева до температуры 773 К без разрушения и потери герметичности и остается работоспособной при нагружении вплоть до 10 бар. Также приведены результаты испытаний прототипа ловушки для обратимого хранения трития, силовой корпус которой изготовлен из алюмооксидной керамики марки F99.7, а в качестве гидридообразующего металла используется титан.

Введение

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 находиться под давлением тритийсодержащей среды при повышенных температурах (камеры тритирования образцов, насыщение различного рода мишеней и т. п.). Ситуация 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.

В данной работе представлены результаты сравнительных экспериментов по определению потоков дейтерия, проникающего через стенки камер из аустенитной нержавеющей стали AISI304 (DIN 1.4301) и из керамики Al₂O₃ марки F99.7.

Проведенный нами обзор литературных данных по параметрам водородопроницаемости (ВП) керамических материалов и аустенитных нержавеющих сталей показал:

– ВП аустенитных нержавеющих сталей типа 12Х18Н10Т хорошо изучена. По результатам исследований опубликовано значительное количество работ, в которых приведены параметры проницаемости изотопов водорода (ИВ) через эти стали при различных температурах и давлениях [1–10]. Для расчетных оценок величин потоков и растворимости ИВ в камере, выполненной из нержавеющей стали AISI304 (DIN 1.4301), мы использовали данные из [4];

– величины параметров проницаемости ИВ через алюмооксидную керамику могут колебаться в очень широких пределах в зависимости от технологии ее производства (и соответственно от чистоты материала, наличия или отсутствия связующего, открытой пористости, размера зерна, температуры отжига, усилия прессования и т. д.). Коэффициент проницаемости вакуумплотной беспористой алюмооксидной керамики на порядки меньше, чем у металлов. В литературе не обнаружено публикаций, посвященных прямым измерениям параметров ВП керамики Al₂O₃ такого типа в требуемом для данной работы диапазоне температур. Лишь в единичных источниках приведены данные по коэффициенту диффузии и растворимости ИВ в Al₂O₃, на основании которых лишь в одной работе [11] косвенным методом определена температурная зависимость коэффициента ВП - Рн. Для предварительной оценки величин потоков и растворимости ИВ в камере, выполненной из керамики Al₂O₃, мы использовали данные из [11].

1. Объект и методика исследований

1.1. Объект исследований

Объектами исследований являлись камера из алюмооксидной керамики (рис. 1, *a*) и камера из нержавеющей стали (рис. 1, *б*).

Керамическая камера изготовлена из беспористой керамики Al₂O₃ марки F99.7 и имеет цилиндрическую часть с полусферическим окончанием, соеди-

ненную паяным соединением с присоединительным фланцем, изготовленным из нержавеющей стали типа AISI304 (DIN 1.4301).



а – камера, изготовленная из керамики Al₂O₃ марки F99.7



Рис. 1. Конструкция камеры

1.2. Методика исследования ВП

Исследование ВП камер проводили в специально разработанной испытательной ячейке (рис. 2).

Камера 1 устанавливается между корпусом 2 и крышкой 3. На каждом из этих трех элементов выполнены места для установки прокладок 4. Крышка и корпус ячейки стягиваются между собой при помощи болтов 5, за счет чего осуществляются раздавливание прокладок и герметизация мест соединения сборки.

В верхней части корпуса ячейки испытательной, изготовленного из стали 12X18H10T, выполнена полость для циркуляции охлаждающей жидкости. Для подачи и вывода хладагента используются штуцеры В и С. В процессе всех испытаний для предотвращения перегрева паяного соединения проводилось непрерывное охлаждение сборки с контролем температуры по термопаре T1. Нижняя часть корпуса ячейки испытательной изготовлена из меди М1, что обеспечивает равномерное распределение температуры по длине камеры. Во фланце и на дне корпуса ячейки испытательной выполнены отверстия, в которые установлены два трубопровода, позволяющие осуществлять подачу и вывод газа-носителя (наружная часть камеры, штуцеры II и III). Герметизация соединений элементов корпуса ячейки испытательной, в том числе выполненных из различных металлов, обеспечена аргонно-дуговой сваркой.

Трубопровод (штуцер I), установленный в крышку ячейки испытательной, позволяет осуществлять подачу дейтерия во внутреннюю полость камеры и откачку газа из этой полости. В качестве индикатора температуры используются термоэлектрические преобразователи типа «хромель-алюмель» (T1–T4 на рис. 2).



Рис. 2. Испытательная ячейка: 1 – камера; 2 – корпус ячейки; 3 – крышка; 4 – медные прокладки; 5 – болты; 6 – нагревательный элемент; T1–T4 – термопары

Измерение проницаемости дейтерия через материалы исследуемых камер проводили в следующем порядке.

После монтажа камеры в испытательную ячейку проводили отжиг камеры при температуре 500 °С и остаточном давлении внутри камеры $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ мбар, при этом наружная поверхность камеры омывалась газомносителем аргоном (через штуцеры II и III, см. рис. 2), который далее поступал на детектор теплопроводности (ДТ). После часовой выдержки при данных условиях процесс отжига продолжали в режиме накопления, то есть, полость испытательной ячейки, в которой находилась исследуемая камера, в течение 10 минут для стальной камеры и 30 минут для керамической камеры была в закрытом положении, а в течение следующих 10 и 30 минут соответственно омывалась инертным газом-носителем с регистрацией потока на ДТ. Отжиг продолжали до тех пор, пока сигнал с ДТ при открытой ячейке не снизился до

фонового значения и только после этого через трубопровод в крышке (штуцер I на рис. 2) напускали дейтерий в камеру.

2. Результаты экспериментального определения потоков дейтерия через камеры из стали AISI304 и из керамики Al₂O₃

Исследования проницаемости дейтерия через стальную и керамическую камеры были начаты с контрольного эксперимента по проницаемости диффузионно-чистого дейтерия через камеру, изготовленную из стали AISI304. Данный эксперимент проводили при температуре 500 °C (контролировалась по показаниям термопары ТЗ) и давлении дейтерия внутри камеры 1200 мбар абсолютных.

В течение первых 40 минут эксперимент проводился в дифференциальном режиме, т. е. наружная часть камеры непрерывно омывалась газомносителем с регистрацией сигнала детектором теплопроводности. Поскольку за это время не было зарегистрировано проникающего потока дейтерия, было принято решение продолжать эксперимент в интегральном режиме с временем накопления и анализа по 10 минут. После первого 10-минутного накопления и переключения потока газа-носителя через ячейку, на графике, отображающем сигнал ДТ, появился пик. При дальнейшем многократном 10-минутном накоплении и анализе на графике так же появлялись пики той же площади и амплитуды. На рис. 3 представлена часть данного графика, соответствующая двум этапам накопления и анализа.



Рис. 3. Показания ДТ после выхода проникающего через стальную камеру потока дейтерия на стационарный уровень. 1, 2 – пики, соответствующие количеству водорода,накопившемуся в ячейке за 10 мин

Пики на графике в моменты времени 40, 50, 60 и 70 минут соответствуют моментам переключения потока газа-носителя через ячейку и минуя ее. Данные пики связаны с изменением скорости потока газа-носителя в детектирующей системе.

Таким образом, мы получили, что за время \approx 40 минут проникающий поток дейтерия через стальную камеру уже вышел на стационарный режим. Проведя соответствующую процедуру калибровки ДТ и сопоставив калибровочные и экспериментальные пики, было получено, что при температуре 500 °C и давлении внутри камеры 1200 мбар абсолютных проникающий через стальную камеру поток дейтерия после выхода на стационарный режим находится на уровне $\approx 8 \cdot 10^{-5}$ см³/с.

Следующим этапом было исследование проницаемости дейтерия через камеру, изготовленную из Al₂O₃.

Измерение проницаемости дейтерия через керамическую камеру при температуре 500 °С и давлении дейтерия внутри камеры 1200 мбар абсолютных сразу же начали проводить в интегральном режиме, время накопления и анализа составило по 30 минут. По истечении суток при работе экспериментальной установки в данном режиме сигнал ДТ по-прежнему находился на уровне фона (рис. 4).



Рис. 4. Показания ДТ при исследовании проницаемости дейтерия через керамическую камеру

Эксперимент продолжался 140 часов, при этом никаких изменений в показаниях ДТ не произошло, сигнал по-прежнему находился на уровне фона.

При выполнении процедуры калибровки минимально значимый пик, по сравнению с фоновыми значениями, на графике показаний ДТ соответствует $\approx 0.25 \cdot 10^{-3}$ см³ дейтерия. Таким образом, чтобы за 30 минут накопления через керамическую камеру прошло такое количество дейтерия, необходимо, чтобы

проникающий поток был на уровне $1,5 \cdot 10^{-7}$ см³/с. Отсутствие регистрирующего сигнала ДТ за все время проведения эксперимента говорит о том, что при температуре 500 °C и давлении дейтерия внутри камеры 1200 мбар проникающий поток через стенку камеры не превышает значения $1,5 \cdot 10^{-7}$ см³/с, что более чем на два порядка ниже проникающего потока дейтерия через стальную камеру.

3. Ресурсные и прочностные испытания керамических камер

После измерения проницаемости дейтерия через керамическую камеру нами были проведены ресурсные испытания двух камер. Целью ресурсных испытаний являлось определение стойкости камеры к термо-бароциклированию в условиях ее работы как камеры насыщения тритиевых мишеней для нейтронных генераторов. При проведении данных испытаний камеру размещали в той же испытательной ячейке.

Перед ресурсными испытаниями внутренняя полость камеры вакуумирувалась до остаточного давления не выше $1 \cdot 10^{-6}$ мбар, после чего заполнялась дейтерием до давления 100 мбар абсолютных. С наружной части камеры создавалась инертная газовая среда, имитирующая среду бокса. Затем проводили термо-бароциклирование (ресурсные испытания):

– нагрев камеры до температуры 500 °С за время, не превышающее 30 минут;

- охлаждение с печью до температуры 100 °С.

По завершении термо-бароциклирования камера извлекалась из испытательной ячейки, через трубопровод в крышке (см. рис. 2 поз. 3) подстыковывалась к течеискателю и методом обдува гелием при установленной чувствительности прибора не менее 1·10⁻⁹ м³·Па/с проверялась на герметичность.

Обе камеры выдержали 1000 циклов термо-бароциклирования без разрушения и потери герметичности, оставаясь полностью работоспособными. Типичная диаграмма термо-бароциклирования приведена на рис. 5. Из рисунка видно, что время нагрева до 500 °C (по термопаре ТЗ) составляет чуть более 20 минут, охлаждение с печью до 100 °C – 44 минуты, при этом давление дейтерия внутри камеры изменялось в пределах от 105 до 130 мбар.

Затем были проведены прочностные испытания одной из камер. После вакуумирования внутренней полости камеры до остаточного давления не выше $1 \cdot 10^{-6}$ мбар камеру нагревали до температуры 500 °C и подавали внутрь 1 бар дейтерия. После 10-минутной выдержки поднимали давление с шагом 0,5 бар и выдержкой 10 минут на каждом шаге. Давление внутри камеры было поднято до 10 бар, при этом камера не потеряла герметичности, оставаясь полностью работоспособной.



Рис. 5. Типичная диаграмма термо- бароциклирования: T1, T3 – термопары (см. рис. 2), *P* – изменение давления дейтерия внутри камеры

4. Испытания прототипа ловушки для хранения трития

Положительные результаты описанных выше исследований, а также высокие прочностные характеристики наряду со свойственными керамике высокими удельными диэлектрическими свойствами позволили нам предложить использовать данную керамику в качестве конструкционного материала ловушки с индукционным нагревом для обратимого хранения трития [12]. С этой целью нами были проведены исследования прототипа ловушки (рис. 6).

Керамическая камера, описанная выше, использовалась в качестве герметичного корпуса ловушки, в качестве гидридообразующего металла использовался порошок титана, для его нагрева применялся высокочастотный нагреватель ВЧ-25А. При проведении данных экспериментов в качестве модельного газа использовался дейтерий.

На рис. 7 представлены зависимости температур (T1 – корпуса устройства и T2 – гидрида титана) и давления внутри герметичного корпуса от времени в процессе десорбции дейтерия из гидрида титана. Из этих зависимостей следует, что:

 – максимальная температура T2 разогрева гидрида титана превышает максимальную температуру T1 разогрева корпуса устройства более чем на 650 °C;

 время, необходимое для выделения требуемого количества газа (создание необходимого давления, в данном случае 2400 мбар), составило порядка 2 минут.



Рис. 6. Прототип ловушки для хранения трития: 1, 2 – герметичные каналы для ввода контрольных термопар; 3 – трубопровод для подачи и вывода газа; 4 – индукционный нагреватель; 5 – порошок титана



Рис. 7. Зависимость температуры и давления внутри ловушки от времени: T1 – температура корпуса ловушки; T2 – температура гидрида титана; Р – давление дейтерия внутри ловушки

Опыт проведения экспериментов с использованием термодесорбционных источников изотопов водорода на основе гидридов металлов, построенных по традиционной схеме (металлический простой или составной корпус и внешний электронагреватель сопротивления), показывает, что температура корпуса источника, как правило, превышает температуру гидрида металла на десятки градусов, а время, необходимое для получения давления в 2400 мбар, составляет несколько часов.

Заключение

В рамках данной работы проведены сравнительные исследования проницаемости дейтерия через стенки камер, изготовленных из аустенитной нержавеющей стали AISI304 и из керамики Al₂O₃, при температуре 500 °C 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-бароциклирования была показана работоспособность конструкции камеры без разрушения и потери герметичности. Кроме того, керамическая камера остается герметичной при ее нагружении внутренним давлением вплоть до 10 бар.

Экспериментально показана возможность использования керамики и индукционного нагрева для создания ловушки обратимого хранения трития, 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 (в том числе – за счет низкой температуры корпуса);

- повысить безопасность эксплуатации устройства при работе с тритием;

- снизить на сотни градусов температуру герметизирующего корпуса;

– значительно (с десятков часов до минут) сократить времена проведения технологических операций, связанных с нагревом металлогидрида;

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

Список литературы

1. Беляков Ю. И., Звездин Ю. И. Масс-спектрометрический метод исследования водородопроницаемости жаропрочных материалов. Заводская лаборатория, № 9, 1965.

2. Черных Н. П., Арсеньев В. И., Корчагин А. П. Водородная коррозия и водородопроницаемость двухслойных сталей. Защита металлов, том IV, № 5, 1970, с. 594.

3. Крипякевич Р. И., Качмар Б. Ф., Сидоренко В. М. Влияние механических напряжений на водородопроницаемость хромоникелевой стали X18H10T при повышенных температурах. ФХММ, № 5, 1970, с. 94–95.

4. Louthan M. R., Derrick R. G. Hydrogen Transport in Austenitic Stainless Steel. Corrosion Science, Vol. 15, 1975, p. 565–577.

5. Caskey G. R., Sisson R. D. Hydrogen Solubility in Austenitic Stainless Steel. Scripta Met. V. 15, 1981, p. 1187–1190.

6. Perng T. P., Altstetter C. J. Effects of deformation on hydrogen permeation in austenitic stainless steels. Acta Metallurgica 34 (1986), p. 1771–1781.

7. Yukhimchuk A. A., Gaevoy V. K. Study of hydrogen isotope permeation through some construction materials. Journal nuclear materials. 1996. Vol. 233–237. p. 1193–1197.

8. Денисов Е. А., Курдюмов А. А. и др. Водород и радиогенный гелий в стали 12X18H10T. ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2008, вып. 2, с. 56–66.

9. Кульсартов Т. В., Кенжин Е. А., Таджибаева И. Л. и др. Исследование влияния реакторного излучения на процесс проникновения изотопов водорода сквозь нержавеющую сталь SS316IG. ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2008, вып. 2, стр. 36–40.

10. Malkov I. L., Yukhimchuk A. A., Zhlatoustovskiy S. V. Calculated and Experimental Study of Saturation with Helium-3. Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. p. 613–616.

11. Causey R. A., Karnesky R. A., San Marchi C. Tritium Barriers and Tritium Diffusion in Fusion Reactors. http:/arc.nucapt.northwestern.edu. Causey-2009_10704.pdf.

12. Юхимчук А. А., Максимкин И. П, Балуев В. В., Хапов А. С., Киселев В. Г. и др. Способ хранения и выделения изотопов водорода и устройство для его осуществления. Патент на изобретение № 2556110.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЛОВУШКА ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ТРИТИЯ

Л. Ф. Беловодский, А. С. Хапов, В. Г. Киселев, А. С. Рохманенков

ВНИИА им. Н. Л. Духова, Москва vniia4@vniia.ru

При гидрировании мишеней отпаянных нейтронных трубок для нейтронных генераторов используется тритий. Гидрирование мишеней проводят на установках насыщения, прообразом которых является установка Сивертса. В качестве источника трития обычно используют ловушку с тритидом металла или сплава.

Во ФГУП «ВНИИА» создана технологическая ловушка для хранения трития, корпус которой изготовлен из алюмооксидной керамики методом изостатического прессования. Емкость ловушки – до 37 ТБк (1000 Ки) трития.

Для выделения трития из ловушки применяется высокочастотный индукционный нагрев.

Ловушка с корпусом из алюмооксидной керамики существенно снижает потери трития и нагрузку на систему очистки среды бокса от трития при гидрировании мишеней нейтронных трубок для портативных нейтронных генераторов.

Введение

Ранее для гидрирования мишеней нейтронных трубок использовалась установка, прообразом которой является установка Сивертса. Условная схема подобной установки представлена на рис. 1: в рабочую камеру с предварительно подготовленными для гидрирования заготовками мишеней напускали отмеренную при помощи калиброванного объема порцию трития. Между операциями гидрирования тритий хранился в ловушке в форме тритида урана. В зависимости от типа в мишени находилось (0,02 до 2) ТБк трития (от долей Кюри до 50 Ки), поэтому до полного израсходования трития ловушка претерпевала многократные циклы нагрева/охлаждения.

В настоящее время установка для гидрирования мишеней при полном сохранении идеологии установки Сивертса, претерпела существенные изменения, продиктованные, прежде всего, требованиями радиационной безопасности. Все детали и сборочные единицы установки изготовлены из металлов или сплавов (в подавляющем большинстве случаев – из нержавеющей стали). Сама установка размещается в герметичном перчаточном боксе с инертной газовой средой (аргона или азота) и непрерывной очисткой этой среды от трития. В качестве источника трития в такой установке используется специальная технологическая ловушка, которую заполняют тритием от транспортной ловушки с использованием специальной установки диспенсирования. Активность трития в технологической ловушке может быть от 4 до 11 ТБк (100–300 Ки), что определяется номенклатурой и количеством насыщаемых

мишеней. В отличие от транспортной ловушки предприятия-поставщика трития, технологическая металлическая ловушка имеет неразъемный корпус и не требует водяного охлаждения во время десорбции из нее трития.



Рис. 1. Упрощенная схема установки для гидрирования мишеней

Так как корпус технологической ловушки изготовлен из нержавеющей стали, уже после нескольких операций гидрирования мишеней содержание трития на внешней поверхности ловушки становится таким, что приводит к ухудшению радиационной обстановки и в соответствии с санитарными правилами [1] требуются специальные меры для защиты персонала.

Во «ВНИИА» создана технологическая ловушка для хранения и десорбции трития с корпусом из алюмооксидной керамики. Ловушка предназначена для работы в установках гидрирования мишеней тритием.

Технологическая ловушка для хранения и десорбции трития с корпусом из алюмооксидной керамики

Возможность использования алюмооксидной керамики в качестве конструкционного материала для изготовления устройств, содержащих тритий при повышенной температуре, основана на результатах исследований, представленных в [2]. На основании этих результатов были запатентованы способ хранения и выделения изотопов водорода и устройство для его осуществления [3]. Конструкция ловушки описана в [4].

В качестве носителя трития в ловушке, предназначенной для гидрирования мишеней, традиционно использован обедненный уран, достоинства которого для данного применения описаны, например, в [5, 6]. Ловушка
(см. рис. 2) состоит из двух частей: капсулы, изготовленной из алюмооксидной керамики методом изостатического прессования, и подсоединенного к ней через фланцевое соединение вентиля. Внутри капсулы находится стальной контейнер с тритидом обедненного урана. Для предотвращения миграции мелкодисперсного порошка урана (гидрида урана) за пределы ловушки между вентилем и капсулой установлен фильтр из пористой стали. Для десорбции трития необходимо нагреть контейнер с тритидом урана. Это можно сделать двумя способами: нагревом керамической капсулы (и опосредованно – контейнера с тритидом урана), например, при помощи съемной печи сопротивления, либо индукционным нагревом непосредственно контейнера с тритидом урана.



Рис. 2. Фотография ловушки для хранения трития с корпусом, изготовленным из алюмооксидной керамики методом изостатического прессования

Упрощенная схема установки для диспенсирования (перепуска) трития из транспортной ловушки завода-изготовителя в технологические ловушки усановки гидрирования мишеней приведена на рис. 3.

Установка предсталяет собой вакуумный коллектор, к которому через вакуумные вентили могут подсоединяться транспортная и технологические ловушки, а также калиброванные объемы. Установка оснащена средствами измерения вакуума, температуры и давления. Выхлоп из средств создания вакуума отправляется в установку очистки от трития. Сама установка диспенсирования размещается в герметичном перчаточном боксе с нейтральной газовой средой (азот или аргон), непрервыно очищаемой от трития.

Для выделения трития транспортную ловушку нагревают печью сопротивления. Требуемую порцию трития отмеряют при помощи одного из калиброванных объемов (по величине давления и температуры). Если необходимо, то перед заполненим тритием технлогические ловушки активируют (нагревают) либо при помощи печи сопротивления, либо индукционным нагревом. Выделяемые из ловушки газы направляют в установку очистки от трития («Очистка 1» на рис. 3).



Рис. 3. Упрощенная схема установки диспенсирования трития

На рис. 4 представлены экспериментально полученные зависимости давления трития (P) в ловушке с подсоединенным к ней объемом ~30 см³ и температуры внешней поверхности керамического корпуса ловушки (T) от времени индукционного нагрева при потребляемой мощности ~350 Вт.



Рис. 4. Зависимости от времени индукционного нагрева давления трития и температуры внешней поверхности корпуса ловушки

Специалисты «ВНИИА» создали численную модель водородопроницаемости через стенки керамической ловушки при гидрировании мишеней. Модель учитывает диффузию водорода и теплопроводность материалов ловушки. Давление трития внутри ловушки полагалось равным 100 мбар, нагрев тритида урана – до 670 К. Расчет показал, что, хотя проникновение трития через керамику практически отсутствует, незначительная его диффузия происходит через металлическое соединение, при помощи которого осуществляется переход от керамического корпуса к герметизирующему стальному фланцу. На рис. 5 представлена зависимость активности трития, прошедшего через корпус ловушки, от количества циклов нагрева/охлаждения при содержании трития 37 ТБк (1000 Ки). Из графика видно, что даже после двухсотого цикла активность выхода трития меньше 0,24 ГБк (6,5 мКи) за цикл.



Рис. 5. Зависимость активности выхода трития через стенки ловушки от номера цикла нагрева/охлаждения

Заключение

Ловушка с корпусом из алюмооксидной керамики существенно снижает потери трития и нагрузку на систему очистки среды бокса от трития при гидрировании мишеней нейтронных трубок для портативных нейтронных генераторов.

Список литературы

1. Санитарные правила СП 2.6.1.05-04. Радиационная безопасность при работе с тритием и его соединениями (СП РБ-РТС-04).

2. Yukhimchuk A. A., Khapov A. S., Maksimkin I. P., Baluev V. V., Boitsov I. E., Vertey A. V., Grishechkin S. K., Kiselev V. G., Malkov I. L., Musyaev R. K., Popov V. V., Sitdikov D. T. Application of Nonporous Alumina Based Ceramics as Structural Material for Devices Handling Tritium at Elevated Temperatures // Fusion Science and Technology. 2015. Vol. 67. P. 662–665.

3. Максимкин И. П., Баранов С. В., Валеев С. М-А., Зайцев А. Б., Юхимчук А. А., Хапов А. С., Киселев В. Г., Целлер А. Р., Балуев В. В. Способ хранения и выделения изотопов водорода и устройство для его осуществления // Патент РФ № 2556110, зарегистрирован 15.06.2015.

4. Khapov A. S., Grishechkin S. K., Kiselev V. G. A Uranium Bed with Ceramic Body for Tritium Storage // Fusion Science and Technology. 2015. Vol. 67. P. 412–415.

5. Kolasinski R. D., Shugard A. D., Tewell C., Cowgill D. F. Uranium for hydrogen storage applications: A materials science perspective // SAND2010-5195. August 2010.

6. Tritium handling and safe storage // DOE-HDBK-1129-2008.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ И РАЗМЕРОВ БЛОКА СВЕРХПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ВАНАДИЯ С ПЛАЗМЕННОЙ ДИССОЦИАЦИЕЙ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В УСТАНОВКАХ ТИПА ДЕМО-ТИН И ITER

А. В. Жмуровский

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.

Работа посвящена оценке возможностей использования сверхпроницаемых мембран на основе ванадия в качестве диффузионных насосов с плазменной диссоциацией изотопов водорода в установках типа ДЕМО-ТИН и ITER. Произведены оценочные расчеты энергоэффективности работы мембранных модулей с плазменной диссоциацией изотопов водорода, а так же их габаритные характеристики. Для сравнительного анализа были проведены расчеты энергоэффективности и габаритных размеров модулей сверхпроницаемых мембран с термической атомизацией. Предложена схема реорганизации топливного цикла в соответствии с включением в нее модулей сверхпроницаемых мембран.

Введение

На данный момент осуществление термоядерного синтеза наиболее перспективно в замкнутых магнитных ловушках для удержания плазмы типа токамак. Полная локализация плазменного шнура в токамаке невозможна, поэтому имеет место распыление стенок камеры «холодной» (пристеночной) плазмой, что приводит к смещению топливного баланса и ухудшению параметров плазмы. Увеличение концентрации гелия в плазме, вследствие реакции синтеза, также влияет на скорость термоядерного синтеза. Поэтому, для поддержания стабильности реакции, необходимо осуществлять непрерывный отвод продуктов реакции из активной зоны. Для этого используется особая конфигурация магнитного поля, отклоняющая низкоэнергетическую плазму в дивертор – устройство служащее для приема потоков частиц с периферии плазменного шнура. Откачиваемая из дивертора смесь газов содержит порядка 90 % дейтерий-тритиевого топлива, которое необходимо отделить от продуктов реакции и распыленных плазмой материалов камеры, для повторного использования в реакторе. В работе [1], для этих целей планируется использовать установки низкотемпературной дистилляции, ресиверы, геттеры, насосы, палладиевые фильтры, системы детритизации воды и системы дополнительной очистки и др., что в совокупности ведет к нежелательному накоплению трития в коммуникациях и функциональных узлах термоядерного реактора, снижению ресурса работы оборудования вследствие водородного охрупчивания, увеличение вовлекаемого в топливный цикл трития.

В связи с этим, авторами [2] было предложено использовать явление сверхпроницаемости для организации короткоцикловой сепарации D-T смеси диффузионными мембранными насосами.

Переходные металлы V группы – ванадий, ниобий и тантал, обладают наиболее выгодными свойствами в отношении возможности осуществления сверхпроницаемости для надтепловых водородных частиц при высокой плотности потока (до 10^{19} см⁻²с⁻¹) в широком диапазоне температур (300–2000 °C) и при толщине мембраны вплоть до нескольких мм [2–7]. Однако наиболее перспективным материалом для термоядерных реакторов следует считать ванадий, вследствие его низкой наведенной радиоактивности, меньшей, чем в ниобии и тантале растворимости водорода при более высоком коэффициенте диффузии.

Топливный цикл ТИН

Ранее упоминалось, что внедрение блоков сверхпроницаемых мембран (СПМ) в топливный цикл установок ТИН (термоядерный источник нейтронов) может существенно сократить цикл переработки топлива и удешевить конструкцию.

ТИН – стационарная установка. Следовательно, все системы топливного цикла должны работать в непрерывном режиме и иметь соответствующую производительность, обеспечивать хранение топлива, ввод топлива в термоядерную плазму, откачку продуктов, сепарацию и очистку откачиваемого топлива, дообогащение топливной смеси до заданной концентрации и его хранение.

Данные задачи, с учетом установки в схему топливного цикла блока сверхпроницаемых мембран, реализуются, в соответствии со схемой, рис. 1. Для поддержания термоядерного горения в плазму ТИН инжектируется топливо системами инжекции, а именно, в порядке приоритета, системами пеллет-инжекции, газовыми клапанами и системой инжекции нейтральных атомов. Продукты горения откачиваются из диверторов, вакуумной камеры и системы нейтральной инжекции крионасосами, перед которыми ставится мембранный блок, осуществляющий отделение D/T смеси от гелия и др. примесей в размере 90 % от потока газа. Далее смесь газов, содержащая изотопы водорода, не отделенные в блоке СПМ, направляется в систему очистки, представленную криогенной очисткой, системой каталитического разложения, системой разделения тяжеловодных отходов и геттерным накопителем. Топливная смесь изотопов водорода должна проходить разделение и дообогащение и помещаться в геттетреный накопитель, откуда будет подаваться в систему инжекции.



Рис. 1. Модернизированная схема функциональных элементов топливного цикла [1]. Толщина линий указывает на условную величину газового потока. Пунктирные линии указывают на поток многокомпонентного газа. Сплошные линии указывают на поток однокомпонентной газовой смеси

Из рис. 1 видно, что большая часть D/T смеси должна проходить по короткому циклу, а вследствие модульности конструкции ТИН, остальные элементы конструкции очистки и переработки могут быть масштабированы в соответствии с проходящими через них потоками.

ВЧ-разряд

Известны два основных способа возбуждения высокочастотного разряда низкого давления – емкостной и индукционный. Соответственно два вида ВЧ-разряда: Е-разряд и Н-разряд. На рис. 2 изображены типичные способы осуществления индукционного и емкостного ВЧ-разрядов. Н-разряд зажигают при помощи спиралевидного индуктора, внутри которого располагается, как правило, цилиндрическая кварцевая камера, соединенная с вакуумной системой, поддерживающей необходимое давление плазмообразующего газа. Ток высокой частоты пропускается через индуктор. В этом случае силовые лини электрического поля замкнуты внутри газоразрядной плазмы, возбуждающее поле является вихревым. На сегодняшний день существует большое количество различных конструкций ВЧИ- и ВЧЕ-плазмотронов разной мощности, разные способы поджига разряда, различные способы охлаждения разрядных камер ВЧ-плазмотронов, которые позволяют активно использовать ВЧ-плазмотроны в различных технологических процессах [8].



Рис. 2. Способы осуществления ВЧ-разряда низкого давления. а) индукционный разряд: 1 – индуктор, 2 – разрядная камера; б) емкостной разряд: 1 – электроды, 2 – разрядная камера, 3 – диэлектрические пластины, 4 – цилиндрическая кварцевая разрядная камера

При индукционном разряде пробой осуществляется вихревым электрическим полем, напряженность которого, согласно закону электромагнитной индукции, прямо пропорциональна скорости изменения магнитного потока. Отсюда с ростом частоты ВЧ поля растет и напряженность вихревого электрического поля возбуждающего разряд, увеличивается энергия, передаваемая в плазму. При низких частотах индукционный разряд малоэффективен в сравнении с емкостным. С увеличением частоты до десятков и сотен МГц вкладываемая в Н-разряд мощность растет и он становится более эффективным, чем Е-разряд. При аналогичных условиях (одинаковой мощности ВЧ генератора, давлении в разрядной камере) плотность плазмы индукционного разряда, в случае высоких частот, становится более высокой, чем емкостного. Для Е-разряда, вкладываемая мощность с ростом частоты поля уменьшается [9].

Оценочный расчет эффективности СПМ модуля с ВЧ-атомизатором

Использование разряда как генератора надтеплового D/T газа вместо атомизатора в предлагаемой схеме (рис. 1) могло бы дать значительную выгоду по затратам энергии. Основным препятствием для использования плазменного разряда в диверторе ITER было большое количество углеводородов, ожидаемых в выхлопе.

Явное преимущество ВЧ-разряда перед другими видами разрядов заключается в отсутствии горячих катодов. Экспериментальная величина затрат энергии диссоциации водородной молекулы в ВЧ-разряде доходила до значения ~15 eV [10].

Ожидаемый поток газа на выходе дивертора ДЕМО – ТИН примерно такой же как и в ITER: $Q = 200 \text{ м}^3 \Pi \text{a/c}$. Таким образом, принимая величину нормального давления $P_{\text{атм}} = 101325 \Pi \text{a}$, объем, занимаемый одним молем любого газа при н.у. за v = 22,4 л/моль, количество частиц в 1 моль любого вещества $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ частиц/моль, рассчитаем количество частиц, проходящих через сечение трубопровода в единицу времени:

$$n = \frac{Q\left[\frac{\pi \cdot \Pi a}{c}\right] N_A \left[\frac{\text{частиц}}{\text{моль}}\right]}{v[\pi/\text{моль}] P_{\text{атм}}[\Pi a]} = \frac{200 \cdot 1000 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4 \cdot 101325} = 5,305 \cdot 10^{22} \frac{\text{частиц}}{c}.$$
 (1)

В формуле (1) рассчитано общее количество частиц, включая 5 % содержание гелия в откачиваемой смеси. На самом деле количество газов в смеси несколько больше и зависит от технологических решений, которые будут реализованы в проекте ДЕМО-ТИН.

$$n_{D-T} = n \cdot 0.95 = 0.95 \cdot 5.305 \cdot 10^{22} = 5.04 \cdot 10^{22} \frac{\text{частиц}}{\text{с}}, \tag{2}$$

где n_{D-T} – количество молекул изотопов водорода.

Тогда энергия диссоциации потока водорода будет равной:

$$E = n_{D-T} \cdot e \cdot E_d = 5,04 \cdot 10^{22} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 15 = 120 \text{ kBt},$$

где E_d – энергия, требуемая для диссоциации молекулы водорода в ВЧразряде, эВ.

Таким образом необходимо порядка 120 кВт энергии для диссоциации максимума потока D_2/T_2 , который планировался в ITER: 200 Па м³/с. Если предположить эффективность передачи мощности на разряд как ~50 %, то максимальная мощность затрат окажется на уровне ~240 кВт.

Возможность взаимосвязи СПМ с емкостным асимметричным разрядом в ITER была рассчитана А. С. Смирновым [11]. Была предложена геометрия цилиндра с коаксиальными электродами, где СПМ использует внешний заземленный электрод, установленный вдоль стены тракта. Важной особенностью емкостного RF-разряда является высокий отрицательный потенциал электродов относительно плазмы (особенно внутреннего электрода, на который приложена мощность RF. Потенциал электрода тем выше, чем выше плотность RF-мощности.

Это приводит к ограничению плотности RF-мощности и к увеличению размера мембранной системы, если мы хотим ограничивать потенциал электрода приемлемой величиной.

В случае индукционного RF-разряда нет проблемы с потенциалом электрода. Например, плазменный генератор, который используется для производства H⁻ в NBI ASDEX-U (рис. 3) может быть использован как прототип. RF катушка с 6-витками отделена от плазмы кварцевой камерой, которая имеет площадь 32.61 см^2 . Вплоть до 160 кВт RF-мощности при 0,92 МГЦ тратится на разряд [12]. Экран Фарадея, сделанный из 3 мм толстой меди с вертикальными щелями 3 мм шириной примыкает к боковым стенкам. Таким образом, этот плазменный источник действует при очень высоких плотностях RF-мощности, приложенной к довольно большому объему плазмы и авторы верят, что их плазменный источник может быть масштабирован до любого размера. Присутствие металлического экрана является другой важной особенностью этого плазменного источника, так как мембрана может быть установлена вместо экрана.



Рис. 3. Эскиз генератора RF плазмы, используемого для получения H в NBI ASDEX-U [13]

Оценочный расчет габаритов СПМ модуля с термической атомизацией

Минимальная площадь мембраны для откачки 90 % D-T смеси:

$$S_{\min} = \frac{0.9(Q - Q_{\text{He}})}{V_{\text{cp}}} = \frac{0.9(200 - 10) \left[\text{ m}^3 \Pi \text{a} / \text{c} \right]}{1.4 \left[\text{m} \Pi \text{a} / \text{c} \right]} = 122 \text{ m}^2.$$
(3)

где
$$Q$$
 – общий поток газа, $\frac{M^3 \Pi a}{c}$, Q_{He} – поток гелия, $\frac{M^3 \Pi a}{c}$, V_{cp} – средняя ско-

рость откачки мембраной при усредненном давлении —



Рис. 4. Зависимость удельной скорости откачки трития ванадиевой мембраной площадью 1 м² от давления, при температуре атомизатора 2100 К и площади атомизатора 0.2 м² [14]

Таким образом, на каждый из четырех откачных трактов придется по $30,5 \text{ м}^2$, что соответствует следующим габаритным размерам одного блока сверхпроницаемых мембран: диаметр 1-1,2 м, длина 4-4,9 м в длину.

Оценочный расчет габаритов СПМ модуля с ВЧ-атомизатором

При использовании ВЧ- разряда в качестве атомизатора можно добиться практически полной атомизации всего падающего потока водорода. В этих условиях скорость мембранной откачки будет определяться уже не скоростью атомизации, а проводимостью самой мембраны, порядка 10^{18} – 10^{19} частиц на см² в секунду.

Количество частиц, проходящих через сечение трубопровода в единицу времени составляет, как было подсчитано $5,04 \cdot 10^{22} \frac{\text{частиц}}{\text{с}}$, учитывая, что каждая молекула диссоциирует на два атома, найдем минимальную площадь мембраны для откачки 90 % смеси из общего потока:

$$S = 10^{23}/10^{18} = 10^5 \text{ cm}^2 = 10 \text{ m}^2.$$

Данное значение рассчитано для всех четырех откачных трактов, поэтому площадь мембраны в одном откачном тракте составит около 2,5 м². При диаметре 1–1,2 м длина мембранного модуля составит порядка 40–50 см.

Таким образом, данная конфигурация СПМ наиболее выгодна как в энергетическом плане, так и в плане компактности.

Оценка энергопотребления и КПД термического атомизатора

В качестве атомизатора рассматривалась танталовая проволока. Оценим ее энергетические потери на излучение при температуре 2100 °C, при которой достигается наибольший коэффициент атомизации.

$$F = \sigma T_{\text{pag}}^4$$
,

где F – энергетическая светимость абсолютно черного тела, T – абсолютная температура абсолютно черного тела, К, σ – постоянная Стефана – Больцмана

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = (5,6698 \pm 0,0011) \cdot 10^{-5} \text{ spr} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{rpag}^{-1},$$
$$T_{\text{pag}} = T\sqrt[4]{\epsilon_T} = 2100\sqrt[4]{0,25} = 1484,9 \text{ K},$$

где $T_{\text{рад}}$ – радиационная температура тела, ε_T – интегральная степень черноты материала,

$$F = \sigma T_{\text{pag}}^4 = 5,6698 \cdot 10^{-5} 1484, 9^4 = 2,75 \cdot 10^8 \text{ spr} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1} = 27,5 \frac{\text{BT}}{\text{cm}^2},$$
$$P = S \cdot F = 3.4 \text{ MBT}.$$

где S – площадь атомизатора, принятая равной 20 % от площади мембраны, M^2 .

Минимальная энергия диссоциации дейтерий-тритиевой смеси определяется как:

$$P_{\rm at} = E_{\rm at} n_{\rm at} = 4,54 \cdot 10^{22} \cdot 4,57 = 20,73 \cdot 10^{22} \frac{9 \text{B}}{\text{c}} = 33,2 \text{ kBt},$$

где *Т*2-4,59 эВ, *D*2-4,55 эВ, HD-4,51 эВ, HT-4,52 эВ [15],

$$-n_{\rm at} = n_{D-T} 0.9 = 0.9 \cdot 5.04 \cdot 10^{22} = 4.54 \cdot 10^{22} \frac{\text{частиц}}{\text{c}}$$

 количество молекул изотопов водорода принимающих участие в атомизации,

*n*_{*D*-*T*} – согласно (1) и (2).

Энергопотребление складывается из энергии диссоциации и тепловых потерь. Как видно, энергия, затрачиваемая на диссоциацию, во много раз меньше потерь энергии на излучение термического атомизатора, поэтому грубо оценивая энергопотребление, можно сказать что оно будет на уровне 3,4 МВт, а КПД составит:

$$\mu = \frac{P_{\rm at}}{p} = \frac{33,2}{3400} \, 100\,\% = 0,97\,\%.$$

Таким образом, крайне низкий КПД не позволяет использовать термическую атомизацию для диссоциации больших потоков водорода.

Выводы

Произведенные расчеты габаритных размеров мембран в сверхпроницаемых мембранных блоках показывают, что при использовании плазменной диссоцииации потока водорода на выходе из дивертора установок термоядерного синтеза типа ДЕМО-ТИН и ITER возможно снизить площадь мембраны более чем в 10 раз в сравнении с термической атомизацией. При этом, длина мембранного модуля окажется порядка полуметра в длину при диаметре 1 м.

Расчеты энергопотребления и эффективности термического атомизатора так же показывают его неэффективность: при потребляемой мощности 3,4 МВт, КПД не превышает 1 %. В этом плане, 240 кВт для плазменной диссоциации выглядит более перспективно.

Предложена схема реорганизации топливного цикла в соответствии с включением в нее модулей сверхпроницаемых мембран.

Список литературы

1. Ананьев С. С. «Топливный цикл стационарного термоядерного реактора», НИЦ «Курчатовский институт», Программа совещания по проекту ОПГР и ДЕМО-ТИН 17–18 февраля 2014 г., Москва.

2. Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A., J. Nucl. Mater., 170 (1990) 74.

3. Livshits A. I. // Sov. Tech. Phys. Lett. 1977. Vol. 3. P. 236.

4. Livshits A. I. // Vacuum. 1979. Vol. 29. P. 103.

5. Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A., Busnyuk A. O., Doroshin A. Yu., Pistunovich V. I. // Ibid. 1992. Vol. 196–198. P. 159.

6. Livshits A. I., Ohyaby N., Bacal M. et al. // Ibid. 1999. Vol. 266–269. P. 1267.

7. Livshits A. I., Ohyaby N. et al. // Ibid. 1997. Vol. 241–243. P. 1203.

8. Peters 2002 Internal Versus External RF Coupling into a Volume Source, Paris, 2002.

9. Чернетский А. В. Введение в физику плазмы. – М.: Атомиздат, 1969, 303 с.

10. Peters 2002 Internal Versus External RF Coupling into a Volume Source, Paris, 2002.

11. Smirnov A. S. Discharge Atomizer for ITER exhaust, Technical Proposals, St. Petersburg, 1994.

12. Kraus W., P. Mc Neely, Speth E., Heinemann B., Vollmer O., Wilhelm R. Rev. Sci. Instr. 73 (2002) 1096.

13. Kraus W., Feist J.-H., Speth E. Paper presented on the 19th International Symposium on Fusion Technology (SOFT-19), Lisbon, 1998.

14. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. // Проницаемость водорода через металлы, Московский инженерно-физический институт, Москва 2008.

15. Таблицы физических величин // Справочник, под ред. акад. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976, 1008 с.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Н. Е. Гурин, О. П. Вихлянцев, А. В. Курякин, А. В. Вертей

РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Нижегородская обл. *e-mail: otd4@expd.vniief.ru*

Введение

В РФЯЦ-ВНИИЭФ интенсивно развивается тематика, связанная с изучением взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами (КМ). Это обусловлено, в частности, потребностями развития современных направлений в энергетике – созданием ядерных реакторов нового поколения, созданием материалов и топливного цикла термоядерных реакторов, а также созданием материалов и инфраструктуры водородной энергетики.

В конструкционных материалах, работающих в среде изотопов водорода при высоких давлениях (до нескольких тысяч атмосфер) и температурах (сотни градусов) происходят изменения прочностных характеристик, в основном, вследствие диффузии и накопления изотопов водорода в структуре КМ [1]. При длительном пребывании образцов в среде изотопов водорода при высоких давлениях и температурах диффузионные потоки через образец могут быть достаточно велики, что в свою очередь приведет к образованию взрывоопасных смесей водорода с кислородом воздуха и к ухудшению радиационной обстановки в случае работы с тритием.

Актуальной задачей является получение экспериментальных данных по проницаемости изотопов водорода через КМ в зависимости от давления и температуры. Частью таких исследований является получение экспериментальных данных о коэффициентах диффузии, водородопроницаемости и растворимости изотопов водорода при высоких давлениях и температурах, а также получение зависимостей этих параметров от давления и температуры в области больших внутренних напряжений (влияние напряженно-деформированного состояния).

Для проведения экспериментов в этой области, используется разработанная в РФЯЦ ВНИИЭФ исследовательская установка «ПЕГАС» [2]. Работы, проводимые на установке, относятся к категории особо опасных, поэтому для контроля параметров и управления узлами установки была разработана автоматизированная система контроля и управления.

Исследовательская установка «ПЕГАС»

Исследовательская установка «ПЕГАС» позволяет проводить измерения проницаемости изотопов водорода через КМ в широком диапазоне температур (20–1000 °C) и давлений (1–3000 кгс/см²).

Установка включает в себя следующие составные части (рис. 1):

- 1. Блок откачки и напуска газа.
- 2. Блок диффузионных ячеек (ДЯ).
- 3. Аналитическая часть.
- 4. АСКУ.



Рис. 1. Блок-схема установки «ПЕГАС». ДЯ1-ДЯ3 – диффузионные ячейки; К1-16 – клапаны электромагнитные; VF – регулятор расхода газа Cole Parmer; KT – катарометр; VP1-9 – вентили пневматические; РД1, РД2 – редуктора; CV1, CV2 – буферные емкости; Д1, Д3-6 – датчики давления типа AP-17; Д2, Д7-9 – датчики измерения вакуума (Balzers); Пр – пробоотборник; Ф/Насос – насос форвакуумный; Н1 – нагревательный элемент с медным теплообменником; Н2 – нагревательный элемент, Ar – баллон с аргоном

Блок откачки и напуска газа (см. блок 1 на рис. 1) включает в себя вентили высокого давления с пневматическим приводом, датчики измерения высокого давления, датчики измерения низкого давления (вакуума), форвакуумный насос, буферную емкость (CV1), источник водорода и нагревательный элемент H2. Откачные системы обеспечивают возможность откачки обеих сторон образца до вакуума не хуже $1,3 \times 10^{-2}$ Па.

Блок ДЯ (см. блок 2 на рис. 1) включает в себя диффузионные ячейки, нагревательный элемент H1, предназначенный для выравнивания температурного поля по объему образца, электромагнитные клапаны, пневматические вентили, датчики высокого и низкого давления.

Аналитическая часть (см. блок 3 на рис. 1) содержит баллон с аргоном, газовые редукторы, манометр, буферную емкость, емкость с эталонным газом (пробоотборник), регулятор расхода газа (VF), электромагнитные клапаны, датчик давления. Для измерения концентрации примесей в газе-носителе, используется детектор теплопроводности (катарометр). Детектор теплопроводности является универсальным детектором, он реагирует на все вещества (ор-

ганические и неорганические), теплопроводность которых отличается от теплопроводности газа-носителя. В его основе лежит принцип изменения сопротивления материалов от температуры. Сигнал с детектора регистрируется модулем аналогового ввода I-7011 и представляет собой хроматографический пик. Площадь пика пропорциональна сигналу детектора и количеству вещества в пробе, на чем и основано количественное определение. Детектор реагирует на все компоненты, за исключением газа-носителя.

Дистанционное управление и контроль рабочих параметров установки «ПЕГАС», а также регистрация измеряемых параметров, обеспечивается автоматизированной системой установки.

Автоматизированная система контроля и управления

При работе на установке, нужно измерять и стабилизировать температуру нагревателей, отключать их при превышении заданных температур и давлений. Контролировать эти процессы, а также поддерживать заданные давления и температуры, отображать в графическом и цифровом виде измеряемые параметры, вести протокол эксперимента, собирать и обрабатывать данные, получаемые в ходе опыта, позволяет автоматизированная система установки «ПЕГАС».

АСКУ представляет собой распределенную сеть, состоящую из управляющего компьютера, находящегося на удаленном расстоянии (в другом помещении) от установки, набора модулей аналогового и дискретного ввода/вывода серии I-7000, а также устройств измерения температур и давлений. Модули аналогового ввода/вывода обеспечивают высокую точность и помехоустойчивость при измерениях электрических сигналов температурных и тензометрических датчиков. Модули объединяются в локальную сеть по двухпроводной линии связи в стандарте RS-485 на скорости 115200 бод и питаются от блока питания с напряжением +24B. Между компьютером и модулями I-7000 имеется гальваническая развязка 3000 Вольт постоянного тока. Кроме того, все модули управления серии I-7000 имеют сторожевой таймер (WatchDog), который при возникновении неисправности переводит модуль в безопасный режим. Блок-схема системы АСКУ представлена на рис. 2.

АСКУ установки обеспечивает:

• измерение температур термопарами типа К (хромель-алюмель);

• измерение давлений тензометрическими датчиками и датчиками фирмы Balzers;

• регулирование и стабилизацию температуры термостата детектора теплопроводности, с использованием для обратной связи платиновых датчиков типа Pt100;

• управление электронагревателями и стабилизацию температуры нагрева;

• управление форвакуумным насосом;

• контроль наличия подаваемого напряжения на электронагреватели и насос;

• управление пневматическими вентилями;

• управление электромагнитными клапанами;

• динамическое отображение всех измеряемых параметров в виде графиков и таблиц;

- отображение состояния клапанов на экране управляющего компьютера;
- сохранение результатов измерений аналоговых параметров;
- обработку экспериментальных данных.

Характеристики АСКУ:

- количество измеряемых аналоговых сигналов 22
- количество дискретных сигналов контроля 50
- количество дискретных сигналов управления 25
- частота опроса каналов до 10 Гц
- отображение информации в реальном времени
- время непрерывной работы не ограничено



Рис. 2. Блок-схема АСУ установки «ПЕГАС». РС – управляющий компьютер системы; I-7520 – преобразователь интерфейса RS-232 в RS-485; VP1-VP9, K1-K16 – контролируемые вентили и электромагнитные клапаны; TPG-256 – 6-канальный контроллер для вакуумных датчиков фирмы Balzers; D2, D7-D9 – датчики вакуума фирмы Balzers; D1, D3-D6 – датчики давления тензометрические; KM1-KM43 – реле электромагнитные; K1, K2 – реле твердотельные; Pt100 – резистивный платиновый термо-датчик; T1-T7 – термопары типа хромель-алюмель; I-7018 – 8-канальный модуль аналогового ввода; I-7043 – 16-канальный модуль дискретного вывода; I-7053 – 16-канальный модуль дискретного ввода; I-7011 – модуль аналогового ввода; I-7024 – 4-канальный 14-разрядный модуль аналогового вывода АСКУ обеспечивает управление режимом нагрева двух объектов. Каждый канал управления включает термопару для измерения температуры объекта, твердотельное реле для управления процессом нагрева, электромагнитное реле для блокировки и нагревательный элемент.

В качестве метода для регулирования мощности нагревателей выбран метод широтно-импульсной модуляции. Данный метод позволяет стабилизировать температуру нагреваемого объекта с точностью 1–2 °С. На выходе управляющих цепей идет контроль наличия напряжения с помощью модуля I-7058. Допустимость такого метода регулирования обоснована тем, что нагреваемые объекты достаточно массивны и колебания, связанные с меандром, эффективно интегрируются и на температуре объекта не проявляются.

Схемы релейных блокировок позволяют исключить выход температур и давлений за предельно допустимые значения. Реле управляются программно через многоканальный модуль цифрового вывода (I-7043). Для каждого канала управления предусмотрена возможность программной установки блокировок по температуре, давлению и таймеру.

Метод измерения давлений мостовыми тензометрическими датчиками организован посредством моста Уитстона. Питание датчиков обеспечивается высокостабильным блоком питания с выходным напряжением +12B.

Термо-ЭДС термопар, а также напряжения разбаланса тензометрических мостов измеряются многоканальным модулем аналогового ввода (тип – I-7018) с погрешностью 0,05 %. Преобразование измеренных значений напряжения в температуру или давление выполняется программным образом. Для преобразования зарегистрированных напряжений, используются полиномиальные калибровки. Экспериментальная калибровочная зависимость задается массивом точек кривой и аппроксимируется полиномом по методу наименьших квадратов. Значения давлений и температур вычисляются по измеренному напряжению с использованием полученной полиномиальной калибровочной зависимости.

Программное обеспечение для автоматизации экспериментов на установке «ПЕГАС»

В качестве основного программного средства для создания АСКУ исследовательской установкой «ПЕГАС», используется официально зарегистрированный пакет CRW-DAQ [3], разработанный и применяемый в РФЯЦ-ВНИИЭФ. Пакет CRW-DAQ является программной средой для решения задач экспериментальной физики: сбора данных, управления и автоматизации физических установок, хранения, анализа и первичной обработки экспериментальных данных [4, 5].

Открытая программная среда CRW-DAQ облегчает разработку драйверов и интеграцию разнообразных измерительных устройств в одну систему. Открытый исходный код дает полную информацию о деталях работы системы управления, позволяя сделать ее поведение более предсказуемым и надежным. Характерной особенностью исследовательских установок является их частая модернизация и открытая программная среда позволяет быстро адаптировать программное обеспечение к новым условиям. В системе CRW-DAQ программы разрабатываются на встроенном в пакет языке DAQ-Pascal. Каждая программа ACKУ работает в отдельном потоке, в изолированном друг от друга адресном пространстве и решает определенную задачу. Потоки взаимодействуют между собой через базу данных реального времени (кривые и теги) и сообщения. Структура автоматизированной системы позволяет оперативно адаптировать ее к внешним изменениям, таким как обновление или ввод новой аппаратуры, датчиков и каналов управления. Параллелизм, изоляция ресурсов, а также иерархическая распределенная структура управления обеспечивают надежность и отказоустойчивость работы установки.

Для высокоточного поддержания температуры катарометра используется программный ПИД-регулятор. ПИД-регулятор вырабатывает выходной сигнал, который является суммой трех составляющих: пропорционального регулирования, регулирования по интегралу и регулирования по производной [6]. Первая часть пропорциональна ошибке выходной величины – разнице между реальным и целевым значением температуры. Вторая часть пропорциональна интегралу по времени ошибки выходной величины, а третья часть пропорциональна производной ошибки.

Основная мнемосхема, изображенная на рис. 3, полностью соответствует принципиальной схеме газового контура установки «ПЕГАС».



Рис. 3. Мнемосхема управляющей программы

Автоматизированная система позволяет проводить эксперименты длительное время без участия обслуживающего персонала. Для работы системы в автоматическом режиме, необходимо установить требуемое время открытия, в течение которого газ-носитель продувается через диффузионную ячейку, омывая выходную поверхность исследуемого образца, и смешивается с диффундирующим через образец водородом, и время закрытия, необходимое для продувки катарометра чистым газом. В автоматическом режиме происходит последовательное открытие и закрытие диффузионных ячеек, а также запись полученных в ходе эксперимента данных в текстовый файл.

Во время автоматической работы системы, регистрация продиффундировавшего водорода происходит в интегральном, либо дифференциальном режиме. В интегральном режиме идет накопление данных катарометра и автоматический расчет площадей пиков сигнала катарометра с нескольких диффузионных ячеек, переключаемых в циклическом режиме. В дифференциальном режиме происходит непрерывная регистрация потока только одной ячейки. Режим работы выбирается автоматически, в зависимости от количества используемых ячеек.

Интегральный режим позволяет проводить исследование нескольких образцов одновременно. Автоматический расчет площадей пиков значительно облегчает последующую обработку данных. Данные, полученные в ходе эксперимента с каждой ячейки, записываются в текстовый файл в структурированном виде. Структура файла имеет табличный вид, каждая строка в нем идентифицирована номером ячейки и содержит данные, относящиеся к этой ячейке, такие как, время открытия ячейки, время закрытия и площадь пика, зарегистрированного катарометром.

Для первичной обработки экспериментальных данных, в АСКУ реализована программа, которая позволяет рассчитать количество продиффундировавшего водорода, поток водорода, построить график зависимости потока от времени и рассчитать подынтегральную площадь S1 и площадь дополнительной к прямоугольнику области S2 (рис. 4).



Поток водорода Фн – это количество газа, проходящего в единицу времени через исследуемый образец. Значение потока определяется по формуле:

$$\Phi_{\rm H} = \frac{Q_{\rm H}}{dt} \tag{1}$$

где $Q_{\rm H}$ – количество водорода, dt – время накопления водорода на выходной стороне ячейки.

Количество водорода определяют по формуле:

$$Q_{\rm H} = ax + b \tag{2}$$

где *а* и *b* – калибровочные коэффициенты, *x* – площадь пика, зарегистрированного катарометром.

Время накопления водорода на выходной стороне ячейки – это время, которое ячейка находится в закрытом состоянии и накапливает диффундирующий сквозь образец водород и определяется по формуле:

$$dt = t_{o2} - t_{c1} \tag{3}$$

где t_{o2} – время открытия следующей ячейки, t_{c1} – время закрытия предыдущей ячейки.

Для построения *S*-образной кривой вычисляется среднее значение времени, в течение которого исследуемый образец омывается газом-носителем.

$$t = \frac{(t2-t1)}{2} + t1.$$
 (4)

Площадь S1 (площадь под кривой) вычисляется интегрированием этой кривой, причем после применения функции интегрирования, вычитается площадь подложки Sn1:

$$S_1 = \int_{x1}^{x2} f(x) - (x2 - x1)y1.$$
 (5)

Для расчета площади *S*2, нужно вычислить площадь *S* прямоугольника, учитывая при этом площади подложек *S*п1 и *S*п2:

$$S = a \cdot b$$

где $a = y_2 - y_1$, $b = x_2 - x_1$, а затем вычесть из площади прямоугольника площадь под кривой:

$$S_2 = S - S_1$$

На рис. 5 изображена *S*-образная кривая, построенная после выполнения расчетов. Площади S1 и S2 равны соответственно 0,0142 и 0,0056.



Рис. 5. График построенной S-образной кривой

После выполнения расчетов, полученные значения используются для определения следующих параметров водородопроницаемости:

• Коэффициент диффузии $D_{\rm H} = \frac{r_1^2 - r_2^2 + (r_1^2 + r_2^2) \ln \frac{r_1}{r_2}}{4t_k \ln \frac{r_1}{r_2}} \frac{S_1 + S_2}{S_1} -$ вели-

чина, характеризующая количество водорода, диффундирующего через единицу площади за одну секунду при градиенте концентрации водорода, равном единице.

• Коэффициент водородопроницаемости: $P_{\rm H} = \frac{\Phi_{\rm H}(r_1 - r_2)}{\pi(r_1 + r_2)L_3(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2})}$

величина, численно равная плотности потока водорода через образец приведенной к единице толщины.

• Растворимость: $S_{\rm H} = \frac{P_{\rm H}}{D_{\rm H}}$ – равновесное количество водорода, кото-

рое может быть растворено в металле при заданной температуре и давлении.

Выводы

Разработанная автоматизированная система и программное обеспечение для нее, позволили проводить исследования по проницаемости изотопов водорода через конструкционные материалы и получать экспериментальные данные о коэффициентах диффузии, водородопроницаемости и растворимости изотопов водорода при высоких давлениях и температурах.

Разработка и внедрение методов по автоматизированному расчету количества продиффундировавшего водорода через образцы, а также автоматизация проведения экспериментов по определению кинетических параметров водородопроницаемости позволили значительно повысить эффективность и безопасность оператора при работе на установке, снизить трудовые затраты при проведении экспериментов, а также снизить вероятность возникновения ошибок при обработке большого объема экспериментальных данных за счет автоматизации расчетов.

Список литературы

1. Агеев В. Н., Бекман И. Н., Бурмистрова О. П. Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А. П. Захарова. – М.: Наука, 1987.

2. Вертей А. В. Установка для изучения водородопроницаемости конструкционных материалов. Сборник докладов Четвертой международной Школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-08» Нижний-Новгород, 2008. С. 299.

3. Курякин А. В., Виноградов Ю. И. Программа для автоматизации физических измерений и экспериментальных установок (CRW-DAQ) // Свиде-

тельство РФ об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006612848 от 10.08.2006 г., сайт www.crw-daq.ru.

4. Курякин А. В., Виноградов Ю. И. Программное обеспечение автоматизированных измерительных систем в области тритиевых технологий // ВАНТ. Сер.: Термоядерный синтез, 2008, вып. 2.

5. Vinogradov Yu. I., Kuryakin A. V., Yukhimchuk A. A. Measurement and control systems of tritium facilities for scientific research // Fusion Science and Technology, July/August 2005, Vol. 48, P. 696–699.

6. Олссон Г., Пиани Дж. Цифровые системы автоматизации и управления. Невский диалект, Санкт-Петербург, 2001.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА, МЕТОДОМ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ

А. А. Кузнецов, П. Г. Бережко, С. М. Кунавин, Е. В. Жилкин, М. В. Царев, В. В. Ярошенко, В. В. Мокрушин, О. Ю. Юнчина, С. А. Митяшин

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл. kuznetsov@dep19.vniief.ru

В работе исследованы изменения, происходящие с образцами металлического титана при гидрировании, которые сопровождаются возникновением сигналов акустической эмиссии высокой амплитуды. Установлено, что наиболее вероятной причиной возникновения этих сигналов является образование трещин в гидрируемых образцах вследствие нарастания внутренних напряжений, вызванных структурными изменениями в материале. Характерные размеры образующихся трещин сопоставимы с размером частиц гидрируемых образцов, при этом атомное отношение [H]/[Ti] в твердой фазе, при котором образование трещин происходит наиболее интенсивно, для титановой губки, как правило, меньше, чем для изготовленного из нее порошка.

Ключевые слова: акустическая эмиссия, гидрирование, титановая губка, мелкодисперсный порошок, растрескивание

Введение

Согласно стандартному определению [1], явление акустической эмиссии обусловлено кратковременным распространением упругих волн, которые генерируются вследствие быстрого высвобождения энергии из локализованных источников внутри какого-либо материала. В частном случае, явление акустической эмиссии заключается в генерации акустических волн, обусловленной перестройкой внутренней структуры веществ [2, 3]. Данный эффект наблюдается при различных физико-химических превращениях [2–8], в частности, сопровождающих процессы гидрирования металлов или интерметаллических соединений [6–8], что позволяет изучать эти превращения путем регистрации и обработки акустических сигналов. Данная работа посвящена изучению изменений, происходящих в образцах металлического титана при их взаимодействии с водородом, которые являются источниками возникновения акустических сигналов высокой амплитуды.

Материалы и методы

В данной работе объектами исследования являлись образцы металлического титана, находящегося в различном исходном состоянии: в виде титановой губки с характерным размером кусков ~10 мм, и в виде мелкодисперсного порошка, изготовленного из этой губки, размер частиц которого составлял менее ~40 мкм. В работе исследовалась кинетика взаимодействия указанных материалов с водородом, а также регистрировались сигналы акустической эмиссии, сопровождающие процесс гидрирования. Принципиальная схема экспериментальной установки для проведения гидрирования представлена на рис. 1.



Рис. 1. Принципиальная схема установки для изучения процесса гидрирования титана, где Д1, Д2 – датчики давления, В1-В3 – вентили, 1 – источник газа, 2 – емкость, 3 – реакционная камера, 4 – мобильная установка для записи сигналов акустической эмиссии, 5 – система контроля и регистрации температуры, 6 – система вакуумирования

В процессе эксперимента исследуемый образец помещался в реакционную камеру 3 (см. рис. 1), где подвергался предварительному вакуумному отжигу, необходимому для перевода титана в активное состояние по отношению к водороду. Масса образца во всех опытах составляла ~14 грамм. Режимы вакуумного отжига титана выбирались с учетом рекомендаций, приведенных в работе [9]. После остывания образца в камеру 3 из емкости 2 подавался водород при давлении ~20 МПа. Количество водорода, поглощенное титаном в процессе опыта, определялось по значениям давления газа в системе, с последующим пересчетом этих значений в количество газа с использованием вириальных коэффициентов из работы [10]. Контроль температуры в процессе опыта осуществлялся с помощью термопары, припаянной к корпусу реакционной камеры 3.

Запись сигналов акустической эмиссии, сопровождающих гидрирование титана, проводилась с использованием мобильной установки, изготовленной на базе стандартного оборудования, производимого компанией ООО «Глобал Тест» (Россия). Поскольку амплитуда акустического сигнала пропорциональна интенсивности физико-химических процессов, сопровождающих гидрирование, а для вещественных функций средняя мощность сигнала P на промежутке времени T подсчитывается по формуле:

$$P(t_0,T) = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \left[x(t) \right]^2 dt$$
(1)

где t_0 – начальное время; x(t) – физический сигнал [11], то для оценки степени интенсивности процессов, произошедших в образце за определенный отрезок времени, в данной работе использовалась величина, равная сумме квадратов амплитуды сигнала акустической эмиссии, зарегистрированного на данном временном отрезке.

Результаты

На рис. 2 представлены характерные зависимости величины атомного отношения [H]/[Ti] в твердой фазе от времени на начальных стадиях гидрирования титановой губки и изготовленного из нее порошка титана. При этом следует обратить внимание, что величина атомного отношения [H]/[Ti] является интегральной, поскольку ее расчет произведен исходя из количества водорода, поглощенного всем образцом, и реальный состав твердой фазы в разных точках образца может отклоняться от приведенных значений.



Рис. 2. Характерные зависимости атомного отношения [H]/[Ti] в твердой фазе от времени проведения эксперимента при гидрировании титановой губки и полученного из нее порошка

Из рис. 2 следует, что реакция гидрирования в обоих случаях интенсивно протекает уже на первых секундах после подачи водорода в реакционную камеру. Как и следовало ожидать, скорость поглощения водорода порошком титана, определяемая по начальным участкам кривых, приведенных на рис. 2, существенно выше, что объясняется большей удельной поверхностью порошка по сравнению с удельной поверхностью губки.

В то же время, зависимости квадрата амплитуды сигнала акустической эмиссии от величины атомного отношения [H]/[Ti] в твердой фазе, приведенные на рис. 3, свидетельствуют, что наибольшую акустическую активность исследуемые образцы проявляли только при достижении некоторой степени насыщения металла водородом. При этом во всех опытах, проведенных в рамках данной работы, максимальное значение квадрата амплитуды сигнала акустической эмиссии для титановой губки достигалось, как правило, при меньшем атомном отношении [H]/[Ti] по сравнению с титановым порошком. В частности, в экспериментах, представленных на рис. 3, для титановой губки этот максимум был достигнут при атомном отношении [H]/[Ti] ~1,3, тогда как для порошка титана – при ~1,7.



Рис. 3. Характерные зависимости квадрата амплитуды сигнала акустической эмиссии от величины атомного отношения [H]/[Ti] в твердой фазе при гидрировании титановой губки и полученного из нее порошка

Обсуждение результатов

Хорошо известно, что взаимодействие металлов с водородом сопровождается изменением кристаллической структуры исходного материала вследствие образования твердых растворов и гидридных фаз различного состава, что может сопровождаться появлением акустической активности. Вследствие этого, для объяснения причин возникновения акустических сигналов высокой амплитуды нами были проанализированы диаграммы состояния титанводород, полученные разными авторами [12–18], а также литературные данные о свойствах гидридов титана, и особенностях их получения по прямой реакции титана с водородом.

Согласно литературным данным, α -фаза титана обладает гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой, и при эвтектоидной температуре (~300 °C) [18] предельная растворимость водорода в α -фазе составляет ~8 % ат., что соответствует атомному отношению [H]/[Ti] ~0,09. Гидрид титана (δ -фаза) обладает структурой флюорита с гранецентрированной кубической решеткой. При этом прямое превращение α -фазы металла в δ -фазу гидрида, заключающееся в перестроении гексагональной кристаллической решетки металла в гранецентрированную кубическую решетку, имеет место при температурах ниже эвтектоидной, и полностью заканчивается при концентрации водорода в твердой фазе ~(40–60) % ат., что соответствует отношению [H]/[Ti] ~(0,7–1,5) [16]. Аналогичное превращение, проходящее при температурах выше эвтектоидной, сопровождается промежуточным образованием β -фазы титана, которая имеет кубическую объемно-центрированную решетку, и в достаточно широких диапазонах атомного отношения [H]/[Ti] может сосуществовать как с α -фазой металла, так и с δ -фазой гидрида.

Учитывая, что в условиях проведенных нами экспериментов разогрев корпуса реакционной камеры достигал ~170 °С, а порошок титана после опы-

тов частично спекался, с высокой долей уверенности можно предположить, что температура образца в процессе гидрирования с какого-то момента времени превышала эвтектоидную, и наиболее вероятный путь превращения металла в гидрид заключался в промежуточном образовании β-фазы титана. Следствием же происходящих структурных изменений в образце являлось закономерное увеличение объема твердой фазы за счет уменьшения ее плотности с ~4,505 г/см³ (α-фаза титана) до ~3,76 г/см³ (δ-фаза гидрида) [17]. Это, в свою очередь, приводило к нарастанию внутренних напряжений в материале, которые, при достижении некоторой степени насыщения, могли являться причиной растрескивания образца на макроуровне, которое сопровождалось генерированием акустических сигналов с явно выраженным максимумом амплитуды. По сравнению со скоростью гидрирования порошка скорость гидрирования титановой губки была значительно меньше из-за меньшей поверхности межфазного контакта. С другой стороны, при гидрировании губки из-за больших размеров кусков внутренние напряжения в образце, приводящие к увеличению объема твердой фазы, были выше по сравнению с напряжениями, возникающими в частицах порошка. Вероятно, по этой причине при гидрировании губки максимум амплитуды сигнала акустической эмиссии наблюдался при меньшем значении атомного отношения [H]/[Ti] по сравнению с аналогичным значением для титанового порошка (см. рис. 3).

С целью проверки сделанных предположений структура образцов титана до и после гидрирования была исследована с помощью электронного микроскопа. Характерные изображения титановой губки и титанового порошка до и после гидрирования приведены на рис. 4.

Анализ большого количества электронно-микроскопических изображений позволил заключить, что образцы титана после гидрирования отличаются от исходных образцов наличием хорошо различимых трещин на их поверхности, характерные размеры которых сопоставимы с размером частиц исследуемых материалов (см., напр., рис. 4). Для крупных индивидуальных частиц титанового порошка длина этих трещин составляет несколько микрон, тогда как для титановой губки она достигает нескольких сотен микрон. Эти результаты хорошо согласуются с данными работы [19], и наглядно подтверждают сделанное предположение о растрескивании титана при гидрировании, которое приводит к возникновению акустических сигналов высокой амплитуды. При этом следует отметить, что увеличение периода кристаллической решетки α-фазы титана, равно как и фазовые переходы, сопровождающие процесс гидрирования, также, вероятно, являются источниками акустической активности образца. В то же время, интенсивность этих сигналов, очевидно, чрезвычайно мала по сравнению с интенсивностью сигналов, сопровождающих растрескивание частиц на макроуровне, и в условиях проведенных нами экспериментов, амплитуда этих сигналов, вероятно, сопоставима с уровнем фоновых значений.



Рис. 4. Характерные электронно-микроскопические изображения титановой губки (a, b) и полученного из нее порошка (c, d) до и после гидрирования соответственно

Заключение

Взаимодействие металлического титана с водородом сопровождается генерированием сигналов акустической эмиссии высокой амплитуды, возникающих при достижении некоторого значения атомного отношения [H]/[Ti] в твердой фазе из-за растрескивания металла на макроуровне. Причиной растрескивания являются внутренние напряжения, возникающие в образце из-за роста объема твердой фазы вследствие изменения кристаллической структуры материала при гидрировании. При этом в случае использования титанового порошка, атомное отношение [H]/[Ti] в твердой фазе, соответствующее максимуму амплитуды сигнала акустической эмиссии, при прочих равных условиях, как правило, выше, чем при использовании титановой губки.

Благодарности

Авторы выражают благодарность М. В. Волонину и И. А. Царевой за помощь в проведении экспериментов, Ю. С. Иванушкину за помощь в обра-

ботке экспериментальных данных, а также В. В. Попову и В. В. Тихонову за ценные замечания, сделанные при обсуждении полученных результатов.

Список литературы

1. International Standard ISO 12716: 2001E. Non-destructive testing – acoustic emission inspection – Vocabulary, 2001.

2. Boyd J. W. R., Varley J. Chemical Engineering Science, 56 (2001) 1749– 1767.

3. Кирдяшкин А. И., Габбасов Р. М., Максимов Ю. М., Саламатов В. Г. Физика горения и взрыва. Т. 49, № 6 (2013), с. 62–67.

4. Klimchuk E. G. Proc. 12-th Inter. Symp. on SHS, 2013, Texas, USA, 37-38.

5. Merson E., Vinogradov A., Merson D. L. Journal of Alloys and Compounds, 645 (2015), S. 460–463.

6. C. J. M. Northrup, Jr., Kass W. J., Beattie A. G. Sandia Laboratories Report SAND-77-0418C, 1977.

7. Wemple R. P., Kass W. J. Sandia Laboratories Report SAND78-1803, July 1979.

8. Cannelli G., Cantelli R. Journal of Applied Physics, 50 (9), 1979, P. 5666–5675.

9. Мокрушин В. В. Труды Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». Черноголовка: РИО ИСМАН, 2002, с. 268–274.

10. Теплофизические свойства технически важных газов при высоких температурах и давлениях. Справочник под ред. В. Н. Зубарева и др. М.: Энергоатомиздат, 1989.

11. Макс Ж. Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях. Т. 1. Основные принципы и классические методы. Пер. с франц. М.: Мир, 1983.

12. Kirschfeld L., Sieverts A. Titan und Wasserstoff. Zeitschrift fur Physikalische Chemie A, Band 145 (1929), 2891.

13. Bevington C. F. P., Martin S. L., Mathews D. H. Proceedings of International Congress on Pure and Applied Chemistry (London), Vol. 11 (1947), 3–16.

14. T. R. P. Gibb Jr., H. W. Kruschwitz. Jr. Journal of American Chemical Society, Vol.72 (1950) 5365.

15. Mc-Quillan A. D. Proceeding of Royal Society (London), Series A, Vol. 204 (1950), 309.

16. Якимова А. М. Взаимодействие титана с водородом. Академия наук СССР. Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского. Труды комиссии по аналитической химии. Т. Х. Анализ газов в металлах. М.: Изд-во АН СССР, 1960, 142–149.

17. Гидриды металлов. Под. ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа и Дж. Либовица Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1973.

18. San-Martin A., Manchester F. D. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 8, No. 1 (1987), 30–42.

19. Prokudina V. K., Kovalev D. Yu., Ratnikov V. I. et. al. Int. Journal of SHS, Vol. 22, N 2 (2013), 114–118.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕЙТРОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ ПУТЕМ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ МэВ-ных ЭНЕРГИЙ

А. А. Медников, Н. П. Бобырь, А. В. Спицын, А. В. Голубева

НИЦ «Курчатовский институт», Россия, г. Москва, *cuprum.777@mail.ru*

Введение

Управляемый термоядерный синтез является одним из потенциальных источников энергии будущего. Для его реализации в ряде стран ведется проектирование термоядерных энергетических реакторов (ДЕМО) и термоядерного источника нейтронов (ТИН). В этой связи возникает необходимость в новых конструкционных и обращенных к плазме материалах, требования к которым более строгие, чем в термоядерных установках предыдущих поколений: низкая активируемость при облучении термоядерными нейтронами с энергией 14 МэВ, высокая теплопроводность, быстрый спад наведенной активности, малое сечение захвата нейтронов.

В ходе работы ТЯР материалы первой стенки будут подвергаться воздействию интенсивных потоков тепла, компонентов термоядерной плазмы, а также быстрых нейтронов. Облучение нейтронами имеет ряд негативных последствий. Оно может привести к изменению элементного состава из-за трансмутаций (в т. ч. к образованию водорода, гелия и рения), а также может создать нейтронно-индуцированные повреждения (дефекты вакансионного и дислокационного типа, поры) в решетке металла. Эти повреждения являются центрами захвата водорода, и их наличие может привести к росту накопления водорода в поврежденном материале. Тритий – один из компонентов термоядерного топлива радиоактивен и дорог. По этой причине при выборе материалов для вакуумной камеры и защиты вакуумной камеры от воздействия плазмы необходимо минимизировать накопление изотопов водорода в этих материалах ТЯР. Поэтому исследование влияние таких дефектов на накопление изотопов водорода в материалах ТЯР.

Ввиду того, что на данный момент источника нейтронов термоядерного спектра, пригодного для материаловедческих применений, не существует, а так же, учитывая, что все нейтронные исследования сложны, дорогостоящи и связаны с повышенной радиационной опасностью, широко используются другие способы создания дефектов в материалах. Отдельные типы дефектов в материале могут быть созданы путем облучения образцов материалов высокоэнергетичными частицами.

Один из таких методов – облучение образцов материала высокоэнергетичными ионами. При таком методе формируются дефекты преимущественно каскадного типа. Но, если в случае нейтронного облучения поврежденный слой имеет толщину ~10 см, то в случае облучения высокоэнергетичными ионами дефекты концентрируются только в узком приповерхностном слое ~1 мкм. Стоит добавить, что скорость наработки дефектов при использовании данного метода составляет 10^{-4} ÷ 10^{-3} сна/с. На рис. 1, *а* представлен профиль распределения дефектов, который был получен в программе SRIM (http://www.srim.org). В расчете вольфрам облучался ионами вольфрама W⁶⁺ с энергией 20 МэВ до дозы 1,6· 10^{14} ион/см². Энергия смещения для вольфрама взята равная 90 эВ. По профилю видно, что уровень повреждений имеет максимум на глубине 2 мкм.

Другой метод заключается в облучении образцов материала высокоэнергетичными электронами. Преимуществом данного метода является то, что распределение дефектов по глубине более равномерное, а толщина поврежденного слоя ~1 мм. На рис. 1, δ представлен рассчитанный в программе Electron Damage [1] профиль распределения дефектов при облучении электронами с энергией 10 МэВ, до дозы 7.10¹⁸ е/см². Энергия смещения для вольфрама взята равная 90 эВ. Из рисунка видно, что облучение высокоэнергетичными электронами позволяет создать дефекты, более равномерно распределенные и глубина поврежденного слоя существенно больше, чем при облучении ионами. Стоить отметить, что недостатком данного метода является низкая скорость наработки дефектов ~10⁻⁷ сна/с.



Рис. 1. а – профиль распределения дефектов в вольфраме облученном ионами вольфрама W⁶⁺ с энергией 20 МэВ до дозы 1,6 · 10¹⁴ ион/см² (SRIM); б – профиль распределения дефектов в вольфраме облученном электронами с энергией 10 МэВ, до дозы 7 · 10¹⁸ e/см² (Electron Damage)

Модуль для облучения

В данной работе повреждения в образцах вольфрама создавались, используя высокоэнергетичные электроны. Для проведения экспериментов был разработан высоковакуумный водоохлаждаемый модуль для одновременного облучения до 12 образцов.

В качестве источника электронов использовался линейный ускоритель со средней энергией электронов 10 МэВ со следующими параметрами: максимальный ток импульса 400 мА, длительность импульса 4÷7 мкс, частота

10÷100 Гц, пятно пучка изменяемое в диапазоне 10÷100 мм. Вакуумная система, включающая в себя безмасляный ротационный насос, турбомолекулярный насос, магниторазрядный насос, датчики давления и систему вакуумопроводов и вентилей, позволяет поддерживать вакуум в ходе эксперимента не хуже 10^{-5} Па.

Для измерения импульсного тока пучка ускоренных электронов использовался индукционный датчик тока, устанавливаемый на выходе ускорителя, сигнал с выхода которого поступал на вход осциллографа. Импульсный ток электронов на образец рассчитывался путем измерения падения напряжения на резисторе сопротивлением 50 Ом.

В ходе экспериментов по облучению образцов высокоэнергетичными электронами, одной из проблем является нагрев образца в процессе облучения. Известно, что с ростом температуры образца увеличивается скорость отжига дефектов, а также происходит объединение дефектов в кластеры. Так, согласно данным работы [2], начиная с 600 К вакансии в вольфраме становятся подвижными и начинают объединяться в кластеры. Таким образом, в процессе электронного повреждения необходимо контролировать температуру образца, ее значение должно быть как можно ближе к комнатной. Также необходимо исключить процесс окисления образцов, поэтому в ходе эксперимента они должны находиться в вакууме.

В качестве технического решения был специально сконструирован и изготовлен модуль (рис. 2), который представляет собой вакуумную камеру с остаточным давлением не хуже $1 \cdot 10^{-5}$ Па, в которой образцы крепятся на водоохлаждаемый медный держатель для предотвращения отжига генерируемых дефектов. Геометрия вакуумной системы ускорителя и модуля облучения позволяет облучать одновременно до 4 образцов размером 10.10.1 мм, закрепленных на держателе образцов, при плотностях потока электронов до 5·10¹³ е/с см². Держатель образцов представляет собой полый медный цилиндр с припаянными трубками из нержавеющей стали, предназначенными для водяного охлаждения. Медь обладает хорошей теплопроводностью, и при обеспечении достаточного теплового контакта образца с держателем, температура задней поверхности образца практически совпадает с температурой держателя. Образцы крепятся к держателю с помощью прижимной пластины. Температура образцов измерялась с помощью термопар. Для измерения тока, который падает на образцы, держатель электроизолирован от остальной части модуля (для этого использовался патрубок с керамической вставкой). Дополнительно для отсечения остального пучка, который не попадал на образцы, в качестве диафрагмы был установлен фланец толщиной 30 мм, с квадратной прорезью 22.22 мм. Таким образом, поток электронов на образцы измерялся с хорошей точностью. В то же время, диафрагма позволяет расположить на ней и облучать одновременно с «основными» образцами до 8 образцов размером 10.10.1 мм. Плотность потока электронов на эти образцы в 2-3 раза меньше, чем на образцы на основном держателе.



Рис. 2. Модуль для облучения электронами. 1 – токовводы, 2 – керамическая вставка, 3 – держатель образцов, 4 – фланец-диафрагма, 5 – нержавеющая трубка водоохлаждения

Облучение образцов

В работе использовались образцы вольфрама размером 10.10.1 мм, изначально рекристаллизованные при температуре 1673 К в течение 60 минут для того, чтобы максимально снизить содержание естественных дефектов. В ходе предварительного тестового эксперимента с одним образцом вольфрама были подобраны оптимальные параметры облучения, при которых температура образцов не превышала 150 °C (см. табл. 1). В ходе последующих экспериментов по облучению образцов электронами использовались эти параметры.

Таблица 1

Параметр	Значение
Энергия электронов	9,5–10 МэВ
Импульсный ток	160 мА
Длительность импульса	4,5 мкс
Частота	20÷60 Гц
Пятно пучка	22×22 мм
Температура образца	50÷130 °C
Поток	$2 \div 5 \times 10^{13} \mathrm{e/c^{\cdot}cm^2}$

Параметра облучения

В дальнейшем были облучены 4 образца вольфрама одновременно. На рис. 3 показан держатель с установленными образцами. Температура облучения измерялась как в центре лицевой части держателя, так и с краю.



Рис. 3. Положение образцов в ходе облучения

В ходе проведения экспериментов по облучению образцов вольфрама высокоэнергетичными электронами с плотностью потока $5 \cdot 10^{13}$ e/c cm² в течение примерно 40 ч были получены образцы с дозой $7 \cdot 10^{18}$ e/cm².

Рассчет повреждений

Профили распределения дефектов по глубине были рассчитаны в коде Electron Damage. Этот программа представляет собой Монте-Карло код рассчитывающий повреждения, создаваемые электронами высоких энергий в металлах в одномерном приближении. В коде моделируется результат воздействия большого количества электронов (порядка нескольких сотен тысяч) на металл. При этом прослеживается движение каждого электрона в металле в отдельности. Все рассматриваемые электроны имеют одну и ту же начальную энергию и направление первоначального импульса (перпендикулярно поверхности образца). Траектория электрона считается прямой линией, которая испытывает изломы в местах столкновения электрона с ядром атома металла. Столкновения электронов с ядрами металла моделируется путем случайной генерации угла рассеяния согласно дифференциальному сечению Кулоновского рассеяния. Исходя из этого, вычисляется энергия, которую электрон передает атому металла в процессе столкновения. Считается, что произошло смещение атома металла из его положения в решетке, если переданная энергия превысила пороговую энергию для образования пары Френкеля. Количество созданных дефектов в результате этого элементарного акта взаимодействия вычисляется по формуле Кинчина-Пиза. Расчет неупругих потерь энергии электрона в процессе движения в металле проводится на основе формулы Бете-Блоха для электронов. При этом неупругие потери энергии считаются постоянными вдоль его прямолинейной траектории. Также учитываются потери энергии на генерацию тормозного излучения. В результате моделирования движения большого количества электронов в образце определяются количество смещений, созданных в каждом сегменте образца. Количество этих смещений делится на количество промоделированных электронов, в результате чего получается распределение количества дефектов по глубине, в среднем создаваемых одним электроном в процессе его движения по металлу. На рис. 4 представлены рассчитанные профили распределения дефектов по глубине для двух значений энергий смещения в вольфраме.



Рис. 4. Профили распределения дефектов по глубине

В расчетах полагается, что материал имеет температуру 0 К, поэтому тепловые эффекты, такие как колебания атомов решетки, термическая рекомбинация вакансии с междоузельным дефектом, объединение дефектов в кластеры, в коде не учитываются. Известно, что уже при температурах ниже комнатной в вольфраме происходит первая стадия отжига дефектов [3, 4]. Таким образом, в случае облучения образцов при комнатной температуре (и выше), большая часть первично созданных дефектов термически аннигилирует. Поэтому рассчитанные с помощью данного кода уровни повреждения следует рассматривать как оценку сверху концентрации созданных в образце точечных дефектов.

По полученным расчетам можно сказать, что уровень созданных повреждений составил ($4 \cdot 10^{-4}$ сна). Профиль распределения дефектов по глубине образцов плоский в диапазоне толщины 0÷0,6 мм. Уровень повреждений на оборотной стороне образца примерно в 2 раза меньше, чем на входной. Данный уровень относительно низок сравнительно с тем, который ожидается в реальном реакторе в случае нейтронного облучения. Для получения больших повреждений требуются более продолжительные эксперименты по облучению. Тем не менее образцы с дефектами такого типа и уровня можно использовать для изучения фундаментальных процессов накопления изотопов водорода в дефектах материалов ТЯР.

Заключение

В данной работе был опробован способ создания дефектов в материалах ТЯР путем облучения образцов высокоэнергетичными электронами. Для данных целей был изготовлен модуль для облучения с водоохлаждаемым держателем для образцов. Был проведен эксперимент по облучению образцов вольфрама пучком 10 МэВ-ных электронов с плотностью потока электронов
Секция 4

 $5 \cdot 10^{13}$ e/c·cm² до дозы $7 \cdot 10^{18}$ e/cm². Компьютерное моделирование распределения дефектов показало равномерное распределение дефектов в образце на уровне $4 \cdot 10^{-4}$ cна.

В дальнейшем планируется проводить эксперименты по созданию дефектов в образцах низкоактивируемой коррозионностойкой стали, с последующим изучением захвата изотопов водорода в материалах ТЯР с электронноиндуцированными дефектами.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00685 мол_а.

Список литературы

1. Messina L. Monte Carlo simulation for the prediction of gamma-induced damage in metals // Master Thesis; Politecnico di Torino, Kungliga Tekniska hög-skolan, 2010.

2. Eleveld H., van Veen A. Void growth and thermal desorption of deuterium from voids in tungsten // Journal of Nuclear Materials. 1994. T. 212–215, Part B, N 0. C. 1421–1425.

3. Maury F., Biget M., Vajda P., Lucasson A., Lucasson P. Frenkel pair creation and stage I recovery in W crystals irradiated near threshold // Radiation Effects. 1978. T. 38, N 1–2. C. 53–65.

4. Neely H. H., Keefer D. W., Sosin A. Electron Irradiation and Recovery of Tungsten // Physica status solidi (b). 1968. T. 28, N 2. C. 675–682.

СПИСОК УЧАСТНИКОВ

Список участников



Алимов Владимир Хасатович, с.н.с., ИФХиЭ им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, vkahome@mail.ru



Ананьев Сергей Станиславович, в.н.с., НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Ananyev_SS@nrcki.ru



Бородовский Антон Андреевич, инженерисследователь, РФЯЦ ВНИИЭФ, Саров, borodovski@yandex.ru



Букин Алексей Николаевич, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, aleks.bukin88@gmail.com



Артемьева Анастасия Олеговна, студент, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, nastya.art.94@mail.ru



Войт Алексей Петрович, ведущий инженер, к.ф.-м.н., СПбГУ, Санкт-Петербург, vovtalexev@mail.ru



Беграмбеков Леон Богданович, профессор, НИЯУ МИФИ, Москва, lbb@plasma.mephi.ru



Габис Игорь Евгеньевич, д.ф.-м.н., профессор, СПбГУ, Санкт-Петербург, igor.gabis@gmail.com



Беловодский Лев Федорович, г.н.с., д.т.н., профессор, ФГУП «ВНИИА им. Н. Л. Духова», Москва, vniia4@vniia.ru



Голубева Анна Владимировна, с.н.с, к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт», Москва, anna-golubeva@yandex.ru



Бобырь Николай Павлович, н.с., НИЦ «Курчатовский институт», Москва, koleksteel@mail.ru



Денисов Евгений Александрович, к.ф.-м.н., доцент, СПбГУ, Санкт-Петербург, denisov70@bk.ru



Гурин Николай Евгеньевич, инженерисследователь, РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, nikolas9@email.ru



Звягинцева Алла Витальевна, доцент кафедры химии, Воронежский ГТУ, Воронеж, zvygincevaav@mail.ru



Елец Денис Игоревич, аспирант, НИИФ СПбГУ, Петергоф, Base.91@list.ru



Зибров Михаил Сергеевич, студент, mikhail.zibrov@ipp.mpg.de



Ермохина Алена Вячеславовна, инженер-конструктор, РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Ermokhina.A.V@yandex.ru



Иванова Наталия Анатольевна, аспирант, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, ivanovana.1989@mail.ru



Жилкин Евгений Вадимович, инженер-исследователь, РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, zhilkinz@mail.ru



Иванов Борис Владимирович, начальник отдела, АО «ВНИИНМ», Москва, BVIvanov@bochvar.ru

Список участников



Жмуровский Артем Вадимович, инженер-исследователь, РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, l.a.r.e.s@mail.ru



Заика Юрий Васильевич, рук. лаб., г. н. с., д.ф.-м.н., Институт прикладных математических исследований КарНЦ РАН, Петрозаводск, zaika@krc.karelia.ru



Канунов Антон Евгеньевич, н.с., РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, a.kanunov@mail.ru



Каширин Евгений Павлович, инженер исследователь, НИЦ «Курчатовский институт», Москва, mailto:kashirin.e@list.ru



Киселев Владимир Григорьевич, нач. научно-исследоват. отдела, ВНИИА им. Н. Л. Духова, Москва, vniia4@vniia.ru



Кунавин Сергей Михайлович, инженер-исследователь, РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, zhilkinz@mail.ru



Кирдина Ольга Александровна, инженер-конструктор, РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Olga.Kirdina@mail.ru



Лесина Ирина Геннадьевна, директор отделения, к.т.н., АО «ВНИИНМ», Москва, IGLesina@bochvar.ru



Костикова Екатерина Константиновна, н.с., Институт прикладных математических исследований КарНЦ РАН, Петрозаводск, mailto:fedorova@krc. karelia.ru



Любименко Елена Николаевна, доцент кафедры электрической инженерии, «Донецкий национальный технический университет», Красноармейск, lyubimenko@inbox.ru Кудияров Виктор Николаевич, ассистент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, victor31479@mail.ru



Максимкин Игорь Петрович, начальник отдела, РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, arkad@triton.vniief.ru

Мелников

инженер.

институт», Звенигород,

Алексеевич.

НИЦ «Курчатовский

cuprum.777@mail.ru

Артем



Кукушкин Андрей Серафимович, к.ф.-м.н., в.н.с., НИЦ «Курчатовский институт», Москва, mailto:andre.kukushkin@ iter.org



Мерсон Евгений Дмитриевич, м.н.с., НИИ «Прогрессивные технологии», Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Mersoned@gmail.com



Родченкова Наталья Ивановна, к.ф.-м.н., н.с., Институт прикладных математических исследований Карельского НЦ РАН, Петрозаводск, nirodchenkova@krc. karelia.ru



Морозов Александр Николаевич, к.ф.-м.н., Национальный НЦ «Харьковский физикотехнический институт», Харьков, morozov@kipt.kharkov.ua



Мурзинова Мария Александровна, с.н.с., Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, mma@imsp.ru



Рохманенков Александр Сергеевич, н.с., ФГУП ВНИИА им. Н. Л. Духова, Москва, rohmanenkov@gmail.com



Рязанов Александр Иванович, нач. лаборатории, д.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Alexander.Ryazanov@ cern.ch

Список участников



Нецкина Ольга Владимировна, с.н.с., Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, netskina@catalysis.ru



Передистов Евгений Юрьевич, аспирант, СПбГУТ им. проф. М. А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, euperedistov@yandex.ru



Семенов Евгений Владимирович, н.с., НИЦ «Курчатовский институт», Москва, yevgenysemenov@gmail. com



Сергеечева Яна Владимировна, инженер, АО «ВНИИНМ», Москва, YVSergeecheva@bochvar.ru



Сивак Александр Борисович, с.н.с., НИЦ «Курчатовский институт», Москва, sivak ab@nrcki.ru



Хапов Александр Сергеевич, зам. директора – зам. гл. констр. к.т.н., ФГУП «ВНИИА им. Н. Л. Духова», Москва, vniia4@vniia.ru



Сидоров Николай Иванович, с.н.с., ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, n_sidorov@mail.ru



Спицын Александр Викторович, нач.лаб., к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт», Москва, alex- spitsyn@yandex.ru







Черкез Дмитрий Ильич, н.с., НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Cherkez@list.ru



Спицын Валерий Игоревич, студент, СПбГУ, Санкт-Петербург, v.i.spitsyn@ya.ru



Чернов Иван Ильич, профессор, НИЯУ МИФИ, Москва, i_chernov@mail.ru



Устинов Антон Сергеевич, старший преподаватель, ПетрГУ, Петрозаводск, anton-ustinov@psu. karelia.ru



Юхимчук Аркадий Аркадьевич, зам. начальника отделения по НИР, РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, yukhim ark@mail.ru



Фаттахов Павел Валерьевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт», Москва, t.n.ph.32@gmail.com

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

A

Алексеев П. Н. 130 Алимов В. Х. 45 Алимов В. Н. 104 Ананьев С. С. 86

Б

Батяев В. Ф. 130 Беграмбеков Л. Б. 72 Беграмбекова С. А. 72 Белкин Д. Ю. 258 Беловодский Л. Ф. 286 Бережко П. Г. 311 Бобырь Н. П. 318 Богачев И. А. 156 Буснюк А. О. 104

B

Вертей А. В. 275, 301 Вихлянцев О. П. 301

Γ

Гаспарян Ю. М. 156 Голубева А. В. 318 Гурин Н. Е. 301 Гусева Л. Ю. 156

Д

Давид Ж.-К. 130 Денисов Е. А. 98

E

Евсин А. Е. 72 Ефимов В. С. 156

Ж

Живун В. М. 130 Жилкин Е. В. 311 Жмуровский А. В. 292

3

Заика Ю. В. 10, 30 Захаров А. М. 72

И

Иванова Н. А. 248

К

Калин Б. А. 156 Каплевский А. С. 72 Киселев В. Г. 286 Комова О. В. 200 Костикова Е. К. 10 Кузнецов А. А. 311 Кукушкин А. С. 66 Кунавин С. М. 311 Курякин А. В. 301

Л

Лерэ С. 130 Лившиц А. И. 104 Любименко Е. Н. 192

M

Магомедбеков Э. П. 258 Максимкин И. П. 275 Малиновский С. В. 130 Марунич С. А. 248 Машник С. Г. 130 Медников А. А. 318 Митяшин С. А. 311 Мокрушин В. В. 311 Морозов А. Н. 145 Морозова М. А. 248 Мурзинова М. А. 175

Η

Нецкина О. В. 200 Ноткин М. Е. 104

Π

Павлов К. В. 130 Пак Ю. С. 248 Передистов Е. Ю. 104 Писарев А. А. 156

P

Растунова И. Л. 258 Рогов В. И. 130 Родченкова Н. И. 30 Рохманенков А. С. 286

С

Сазонов А. Б. 130, 258 Селиваненко И. Л. 258 Симагина В. И. 200 Спицын А. В. 86, 318 Спицын В. И. 98 Стальцов М. С. 156 Станковский А. Ю. 130

Т

Титаренко А. Ю. 130 Титаренко Ю. Е. 130

Х

Хапов А. С. 286

Ц

Царев М. В. 311

Ч

Чаузова М. В. 130 Чернов И. И. 156

Ш

Штромбах Я.И. 130

Ю

Юнчина О. Ю. 311 Юхимчук А. А. 220, 275

Я

Ярошенко В. В. 311

Научное издание

Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'16 JUNIOR

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

Печатается с оригинальных текстов авторов

Компьютерная подготовка оригинала-макета: М. С. Мещерякова

Подписано в печать 13.06.2017 Формат 70×108/16 Печать офсетная Усл. печ. л. ~28 Уч.-изд. л. ~26,8 Тираж 120 экз. Зак. тип. 1513-2017

Отпечатано в ИПЦ ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» 607188, г. Саров Нижегородской обл., ул. Силкина, 23