



**Сборник докладов  
Десятой Международной Школы  
молодых ученых и специалистов  
им. А. А. Курдюмова.  
Москва, 28 июня – 4 июля 2015 г.**

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА  
С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**

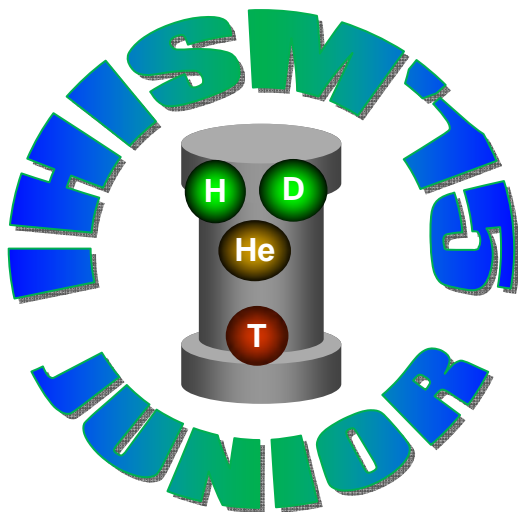
**IHISM'15 Junior**

**IHISM'15 Junior**

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

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

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM'15 JUNIOR



г. Москва, 28 июня – 4 июля 2015 г.

Под редакцией доктора технических наук А. А. Юхимчука

Саров  
2016

УДК 564.11  
ББК 24.121  
В-40

Составители:  
*А. А. Юхимчук, Н. Ю. Туманова, А. В. Бучирин*

**В-40**      **Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'15 JUNIOR:** Сборник докладов Десятой Международной Школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова (составители: А. А. Юхимчук, Н. Ю. Туманова, А. В. Бучирин) / Под ред. д-ра техн. наук А. А. Юхимчука – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2016. – 299 с : ил.

ISBN 978-5-9515-0323-7

Сборник содержит доклады, представленные на Десятую Международную школу молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'15 Junior».

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

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

Редколлегия с большой благодарностью отмечает П. Г. Бережко, А. Н. Голубкова, Е. А. Денисова, В. Г. Клевцова, Т. Н. Компаниец, С. В. Маврина, И. Л. Малкова, В. В. Мокрушина, Р. К. Мусяева, В. В. Попова, С. А. Пелескова, И. Л. Растунову, А. А. Селезенева, А. В. Спицина, Ю. А. Хабарова, В. М. Чернова, Д. В. Чулкова, А. А. Юхимчука, взявших на себя нелегкий труд рецензирования статей.

УДК 564.11  
ББК 24.121

ISBN 978-5-9515-0323-7

© ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2016

# **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM'15 JUNIOR**

г. Москва, 28 июня - 4 июля 2015 г.

## **Организаторы и спонсоры Школы**

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ  
«РОСАТОМ»

НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

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

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

## **Международный научно-организационный комитет**

### **Сопредседатели:**

М. В. Ковальчук (НИЦ «Курчатовский институт», СПбГУ)

Р. И. Илькаев (РФЯЦ-ВНИИЭФ).

### **Заместители председателя:**

П. К. Кашкаров (НИЦ «Курчатовский институт»)

А. А. Юхимчук (РФЯЦ-ВНИИЭФ).

### **Члены оргкомитета:**

В. Н. Вербецкий (МГУ им. М. В. Ломоносова),

С. Е. Власов (ГК «Росатом»),

А. Н. Калашников (ГК «Росатом»),

Б. А. Калинин (НИЯУ «МИФИ»),

Т. Н. Компаниец (НИИФ СПбГУ),

Б. В. Кутеев (НИЦ «Курчатовский институт»),

Э. П. Магомедбеков (РХТУ им. Д. И. Менделеева),

А. А. Писарев (НИЯУ «МИФИ»),

И. Л. Тажибаева (ИАЭ НЯЦ РК),

В. М. Чернов (ОАО «ВНИИНМ»),

В. М. Шарапов (ИФХЭ РАН).

## **Исполнительный оргкомитет**

### **Председатель:**

А. В. Спицын – НИЦ «Курчатовский институт», Россия

### **Заместители председателя:**

Е. А. Денисов – СПбГУ, Россия

В. В. Попов – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

### **Секретари:**

В. В. Тихонов – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

И. С. Феоктистова – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

### **Члены комитета:**

С. С. Ананьев – НИЦ «Курчатовский институт», Россия

А. Ю. Баурин – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

Н. П. Бобырь – НИЦ «Курчатовский институт», Россия

И. В. Божек – НИЦ «Курчатовский институт», Россия

А. В. Бучирин – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

С. Ю. Виргильев – НИЦ «Курчатовский институт», Россия

А. В. Вертей – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

Ю. М. Гаспарян – МИФИ, Россия

Голубева А. В. – НИЦ «Курчатовский институт», Россия

И. П. Максимкин – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

А. А. Медников – НИЦ «Курчатовский институт», Россия

С. Н. Множин – НИЦ «Курчатовский институт», Россия

Р. К. Мусяев – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

А. Б. Сивак – НИЦ «Курчатовский институт», Россия

В. В. Тихонов – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

И. С. Феоктистова – РФЯЦ-ВНИИЭФ, Россия

Д. И. Черкез – НИЦ «Курчатовский институт», Россия

Е. Б. Яцишина – НИЦ «Курчатовский институт», Россия

## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

Юбилейная 10-я Международная школа молодых ученых и специалистов имени А. А. Курдюмова проходила с 28 июня по 4 июля 2015 г. в Москве на базе НИЦ «Курчатовский институт».

В работе Школы приняли участие 91 человека из 37 организации России, Украины, Белоруссии, Казахстана, Германии и США, в том числе 49 молодых специалиста (до 35 лет).

На Школе были прочитаны обзорные лекции и узкоспециализированные доклады, связанные с ее тематикой, рассмотрен широкий круг вопросов по направлениям: кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода с твердыми телами, включая эффекты накопления радиогенного гелия; механические свойства и структурные превращения; гидриды и гидридные превращения; аппаратура и методы исследования. Участники Школы выступали со своими докладами, которые оценивались строгим жюри.

Оргкомитет благодарит за помощь в организации и спонсорскую поддержку руководителей и сотрудников НИЦ «Курчатовский институт», ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 16-38-10171 мол-г).

Оргкомитет

## **Вступительное слово научного руководителя ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», академика РАН Р. И. Ильяева**

Хочется выразить свое восхищение молодыми учеными, которые на протяжении 10 лет с таким заразительным энтузиазмом, преодолевая всевозможные трудности, из года в год проводят данную Школу-конференцию. Этот год является юбилейным для атомной отрасли (прошло уже 70 лет со дня ее образования). Как известно, лаборатория № 2 Академии Наук СССР (как тогда назывался Курчатовский институт) внесла выдающийся вклад в становление и развитие атомной отрасли, после чего произошли кардинальные изменения в облике не только промышленности страны, но и фундаментальной науки.

Водородная тематика занимает одно из важных мест в атомной энергетике. Если рассматривать водород, то он является простейшей системой, состоящей из одного протона и электрона. Увеличивая массу водорода на единицу (за счет нейтрона), мы получаем дейтерий, который является великолепным ядерным горючим. Еще один нейтрон – и вот уже тритий, скорость реакции которого с дейтерием в 100 раз выше дейтерий-дейтериевой реакции. Самый простейший элемент дает совершенно потрясающую картину в плане реализации возможностей по созданию систем с очень интересными свойствами, побуждающими ученых из различных стран мира бросить все силы на их изучение.

Если рассматривать энергетику будущего, то, конечно же, водород будет занимать в ней главенствующую роль. Я уже не говорю об оборонной составляющей: без трития ни одна мощная ядерная держава существовать не может.

Хотелось бы напоследок пожелать вам, глубокоуважаемые коллеги, чтобы те энтузиазм, любовь и преданность науке и технике, которыми вы обладаете, вы смогли сохранить и передать вашим ученикам, которые, я верю, обязательно появятся и смогут поддержать это, безусловно, важное направление, как фундаментальной физики, так и техники.

СЕКЦИЯ 1

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

---

---



# РАЗРАБОТКА ГИДРОФОБНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

*Н. А. Иванова, Ю. С. Пак*

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
ivanovana.1989@mail.ru

*Окисление водорода – одна из важнейших задач ядерной и водородной энергетики. Наиболее безопасным и надежным считается беспламенное окисление водорода кислородом (или воздухом) в каталитических контактных аппаратах. Исходя из условия протекания процесса (высокий тепловой эффект, наличие капельной жидкости) предъявляются высокие требования к характеристикам используемых катализаторов, важнейшие из которых гидрофобность и термостабильность. В России наилучшие результаты были получены при использовании катализаторов типа Pt/СДВБ (сополимер стирола и дивинилбензола), а именно, разработанного в РХТУ им. Д. И. Менделеева катализатора марки РХТУ-3СМ [1]. Но дальнейшие исследования указанного катализатора, наиболее полно отраженные в работе [2], показали, что в процессе работы происходит термическая деструкция зерен, падение экспериментальной константы скорости реакции и эффективности окисления. Значит, его использование возможно только в периодическом режиме со своевременной заменой отработавшего катализатора.*

*В настоящей работе рассматривается создание термостойкого гидрофобного катализатора на основе неорганического носителя для реакции низкотемпературного каталитического окисления водорода. В результате исследований разработана методика предварительной гидрофобизации оксида алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), причем минимальное значение краевого угла смачивания составило  $110^\circ$ . Также сохранены высокие значения термостабильности (более  $250^\circ\text{C}$ ), паро-газопроницаемости, удельной поверхности (более  $200\text{ м}^2/\text{г}$ ) и общего объема пор (более  $0,4\text{ см}^3/\text{г}$ ) носителя. Были определены кинетические характеристики синтезированного катализатора в сравнении с другими, используемыми для реакции окисления водорода. Полученное значение наблюдаемой константы скорости составило  $4\text{ с}^{-1}$  и сопоставимо со значениями для катализатора марки РХТУ-3СМ. Последний блок экспериментов связан с испытаниями работоспособности катализатора в низкотемпературном каталитическом конверторе водорода.*

## Введение

Низкотемпературное каталитическое окисление водорода сложнейшая технологическая задача, для решения которой необходим катализатор, проявляющий гидрофобные свойства (из-за наличия в реакционном объеме жидкой

воды) и, одновременно, обладающий высокой термостабильностью (что связано с значительным тепловым эффектом реакции). В России, первоначально, наилучшие результаты были получены при использовании катализаторов типа Pt/СДВБ. Но дальнейшие исследования показали, что в процессе работы происходит термическая деструкция зерен полимерного носителя и падение активности катализатора [1]. В качестве носителя для катализаторов окисления водорода на основе Pt часто применяется оксид алюминия, особенно  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, термостойкость которого составляет 500 °С. Однако, в силу гидрофильности носителя, реакцию окисления необходимо проводить при температурах, значительно превышающих точку кипения воды. Этого можно избежать, если придать поверхности катализатора гидрофобные свойства.

### Методика гидрофобизации

В настоящее время разработан широкий спектр покрытий, способных модифицировать поверхность с целью придания гидрофобных свойств [3]. Учитывая специфику процесса окисления, на свойства модифицированного носителя накладывается также ряд дополнительных требований, а именно, термостабильность, паро-газопроницаемость, достаточные значения удельной поверхности (не менее 200 м<sup>2</sup>/г) и общего объема пор (не менее 0,4 см<sup>3</sup>/г). Наиболее подходящими можно считать составы на основе кремнийорганических соединений (полидиметилсилоксанов – ПДМС) и органических (водных) растворителей, эффективные, долговечные и технологичные. Наряду с простой методикой их нанесения, все кремнийорганические соединения обладают сравнительно «рыхлой» структурой, которая не является препятствием для проникновения небольших одиночных молекул, газов, паров воды. Это позволяет сохранить первоначальную структуру поверхности и паро-газопроницаемость, а также обеспечивает высокие значения заявленной термостабильности (до 250 °С).

Модификация поверхности эмульсиями на основе ПДМС осуществляется методом химической прививки, структура модифицированного слоя схематично представлена на рис. 1. Данный метод предполагает наличие на поверхности подложки поверхностного слоя (-ОН-группы), который взаимодействует с якорной группой прививаемого слоя ПДМС (-ОН-группы). Придание гидрофобных свойств осуществляется за счет ориентации метильных (функциональных, R) групп привитого слоя против поверхности. Жесткость структуре придает наличие так называемой ножки привитого слоя, в данном случае ее роль выполняет Si. Модификация поверхности кремнийорганической эмульсией на основе ПДМС представлена на рис. 2.

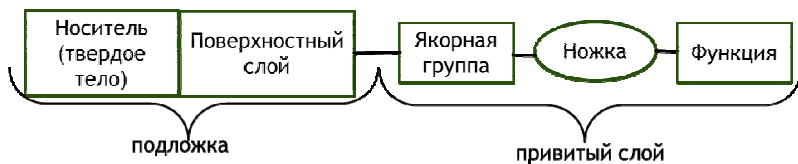


Рис. 1. Структура приповерхностного слоя, полученного методом химической прививки модификатора к подложке

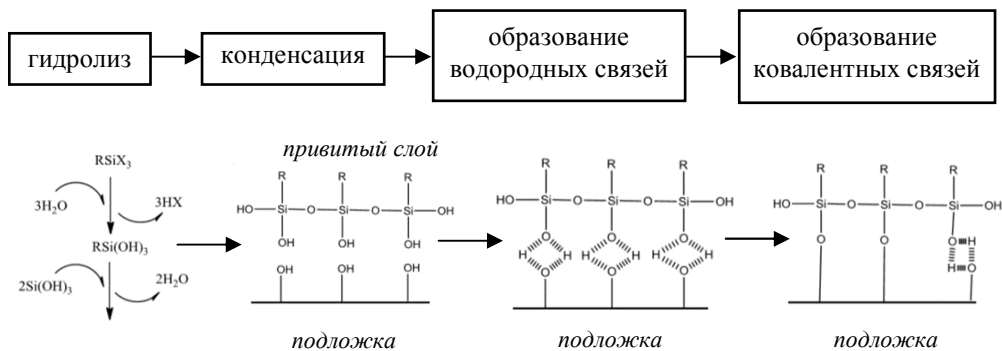


Рис. 2. Схема модификации поверхности кремнийорганической эмульсией на основе ПДМС

В качестве носителя был выбран образец носителя российского производства НП-1, основной компонент которого  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а заявленная термостабильность превышает  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . В качестве гидрофобных покрытий были выбраны кремнийорганические эмульсии марок PS-20 (Isomat, Греция) на основе органических растворителей и Типром К (Типром, Россия) раствор на водной основе. Эти покрытия позволяют придать поверхности носителя гидрофобные свойства (заявленные контактные углы смачивания около  $110\text{--}120^\circ$ ), причем модифицированный слой устойчив к воздействию температур вплоть до  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .

Методика гидрофобизации носителя предполагала три основных этапа: первый – подготовка гидрофобизирующего раствора, второй – объемная пропитка носителя (с равномерным распределением гидрофобизатора по внутренней и внешней поверхностям), третий – сушка носителя. Условия процесса модификации зависят от марки гидрофобизатора и представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия проведения процесса модификации поверхности образцов носителя

Марка покрытия	I этап подготовка покрытия	II этап пропитка носителя	III этап сушка носителя
PS-20	$V_{\text{PS-20}} : V_{\text{ацетон}} : V_{\text{носитель}} =$ как 1:5:5	24 часа, $20\text{ }^\circ\text{C}$	3 часа, $120\text{ }^\circ\text{C}$
Типром К	$V_{\text{ТипромК}} : V_{\text{носитель}} =$ как 1:1	72 часа, $20\text{ }^\circ\text{C}$ , декантация раствора	1. 4 часа, $110\text{ }^\circ\text{C}$ 2. 3 часа, $200\text{ }^\circ\text{C}$

В результате были получены образцы модифицированного гидрофобного носителя НПТК (НП-1 + Типром К) и NPPS (НП-1 + PS-20). Затем было исследовано соответствие свойств гидрофобных образцов свойствам исходного гидрофильного образца и заявленным требованиям. Полученные данные представлены в табл. 2. Было установлено, что модификация носителя кремнийорганическими эмульсиями практически не изменяет структуру подложки, сохраняя высокие значения удельной поверхности, пористости, паро-газопроницаемости. Оба образца приобрели в результате обработки гидрофобные

свойства, однако степень гидрофобности сильно зависит от марки гидрофобизатора. Поверхность, модифицированная эмульсией марки Типром К, можно отнести к гидрофобным (угол смачивания  $110\text{--}120^\circ$ ), в то время как обработка реагентом PS-20 придает подложке супергидрофобные свойства, характеризующиеся углом смачивания  $130\text{--}150^\circ$ .

Т а б л и ц а 2

Характеристики исходного и гидрофобизированных образцов носителя

Образец	НП-1	НПТК	NPPS	Требования к носителям
Основная фаза	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Покрытие		Типром К	PS-20	
Насыпная плотность, г/мл	0,70	0,78	0,72	до 0,8
Удельная поверхность $\text{м}^2/\text{г}$	250	210	240	более 200
Объем пор, $\text{м}^3/\text{г}$	0,46	0,42	0,44	более 0,40
Контактный угол смачивания <sup>1</sup> , $\Theta$ , $^\circ$	менее 90	107	150	более 90

<sup>1</sup> – Измерение всех контактных углов смачивания проводилось на приборе катетометр КМ-6 по стандартной методике [3].

В целом полученные образцы носителя соответствуют предъявляемым требованиям, однако необходимо определить термостойкость модифицированных покрытий. Последовательность эксперимента представлена на рис. 3. Первоначально были определены значения углов смачивания ( $\Theta_0$ ) для образцов при комнатной температуре. Затем проводилось прокаливание образцов при температуре ( $T$ ) в течение часа, после определялось текущее значение  $\Theta$ . Прокаливание в течение 10 часов без потери гидрофобных свойств ( $\Theta = \Theta_0$ ) считалось показателем термостабильности гидрофобного покрытия при данной температуре. Потеря гидрофобных свойств после прокаливании характеризовалась  $\Theta < 90^\circ$ . При значениях  $90^\circ < \Theta \leq \Theta_0$  наблюдалась частичная потеря гидрофобных свойств. Испытания проводились в интервале температур  $200\text{--}400^\circ\text{C}$ .

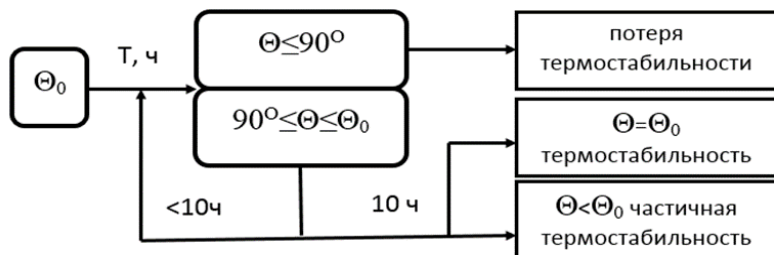


Рис. 3. Последовательность проведения эксперимента по определению термостабильности гидрофобного покрытия образцов катализатора

Из представленных данных (рис. 4) видно, что образец катализатора NPPS проявляет более выраженные гидрофобные свойства ( $\Theta = 150^\circ$ ), причем термостабильность данного покрытия сохраняется после прокаливании вплоть

до 350 °С. Напротив, образец НПТК после прокаливания при температуре 250 °С уже через час проявляет гидрофильные свойства, что связано с разрушением модифицированного слоя. В процессе эксплуатации, при длительном перегреве, это может привести к смачиванию активных центров катализатора, значительному снижению работоспособности и падению эффективности окисления. Необходимо отметить, что термостабильность исследуемых образцов значительно выше, чем для катализатора марки РХТУ-3СМ, деформация носителя которого происходит уже при 130 °С.

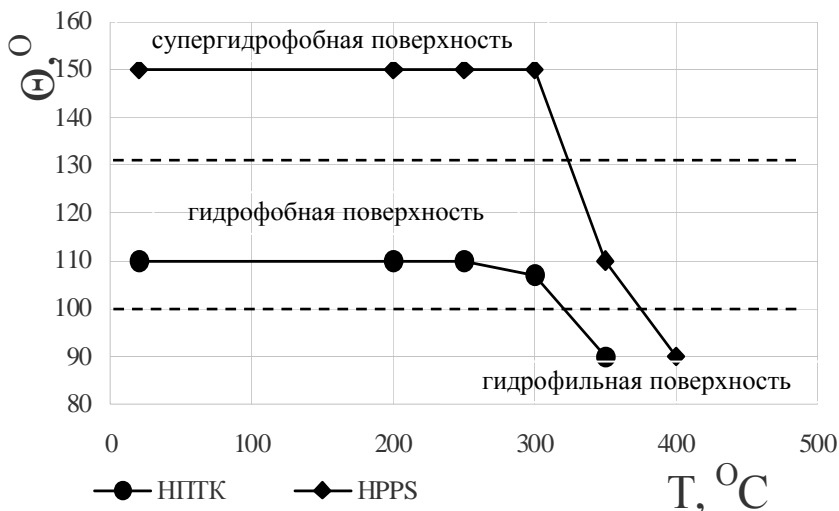


Рис. 4. Определение термостабильности покрытий модифицированных образцов

Таким образом, использование кремнийорганических покрытий позволило модифицировать поверхность исходного гидрофильного носителя, сохранив основные требуемые характеристики его поверхности. Полученные образцы обладают выраженными гидрофобными свойствами и сохраняют эти свойства вплоть до 250 °С.

### Синтеза платиновых катализаторов

На основе полученных гидрофобных образцов носителя были синтезированы Pt катализаторы. Платину наносили на поверхность методом объемной пропитки с использованием хлорплатиновой кислоты  $H_2[PtCl_6]$  в ацетоне. Пропитка осуществлялась в течение 3 суток при комнатной температуре. Затем проводилась сушка носителя при температуре 130 °С в течение 6 часов потоком сухого азота. Восстановление платины проводилось потоком влажного водорода при температуре 130 °С в течении 6–8 часов [1]. Количество раствора для пропитки носителя рассчитывалось таким образом, чтобы содержание платины в катализаторе составило 0,5 масс. %. Далее была определена экспериментальная константа скорости реакции окисления водорода для об-

разцов. Определение наблюдаемой константы скорости проводилось в отношении реакции окисления микроконцентраций водорода в «сухом» (жидкая вода отсутствует в реакционном объеме аппарата) конвертере, по методике аналогичной для работы [4]. Полученные результаты представлены в табл. 3. Наблюдаемая константа скорости исследуемых образцов сравнима или выше, чем для катализатора марки РХТУ-3СМ. Максимальное экспериментальное значение константы скорости получено для образца НПТК, ее значение составило  $7 \text{ с}^{-1}$ .

Таблица 3

Определение экспериментальной константы скорости реакции окисления водорода для образцов катализаторов

Образец	$K_0, \text{с}^{-1}$	
	$(L_{\text{возд}} = 33,3 \text{ л/мин}; T = 50 \text{ }^\circ\text{C}; V_{\text{кат}} = 20 \text{ мл}; \tau_{\text{к}} = 0,03 \text{ с})$	
	$C_{\text{H}_2} = 300 \text{ ppm}$	$C_{\text{H}_2} = 600 \text{ ppm}$
НПТК	$7,0 \pm 0,5$	$6,5 \pm 0,5$
NPPS	$4,5 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,5$
РХТУ-3СМ	$6,0 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,5$

### Изучение процесса низкотемпературного каталитического окисления водорода

Для исследования процесса низкотемпературного окисления водорода был создан экспериментальный стенд, схема которого представлена на рис. 5. Основными узлами установки являются: источник водорода и кислорода – электролизер с твердо-полимерным электролитом; узел каталитического окисления; циркуляционный контур для снятия тепла.

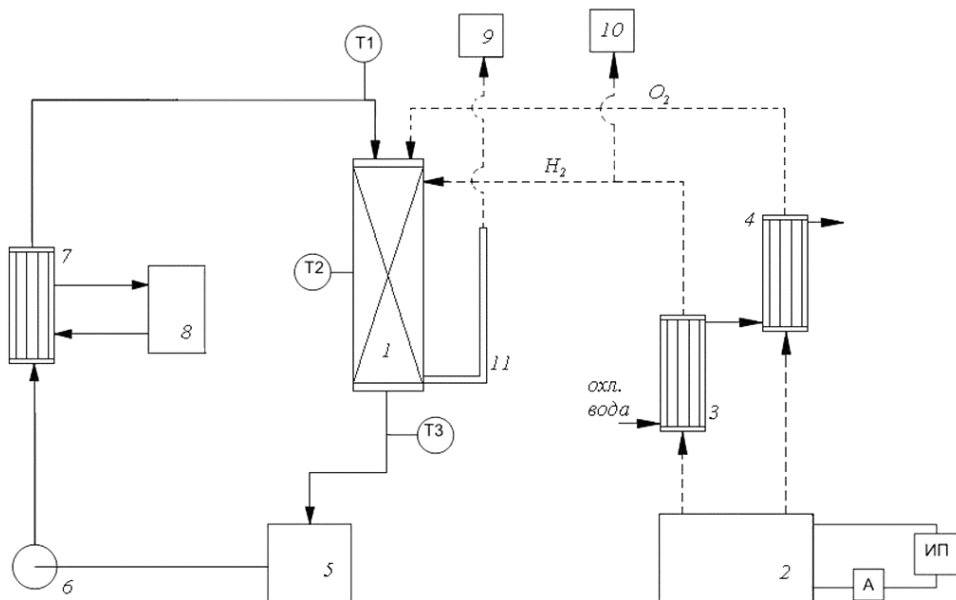


Рис. 5. Схема экспериментального стенда для испытания каталитического конвертера водорода

Водород и кислород, предварительно пройдя теплообменники 3 и 4, охлаждаемые водопроводной водой, поступают в конвертор 1. Отвод тепла, выделяемого в ходе реакции, происходит потоком орошающей воды, которая, покидая конвертор, поступает в приемную емкость 5, откуда с помощью перистальтического насоса 6 вновь подается на орошение конвертора. Максимальная производительность насоса составляет 36 л/час.

На выходе из патрубка для отвода избыточных газов 11 стоит газоанализатор марки Oldham OLCТ-20 (диапазон измеряемых концентраций водорода прибора составляет от 0 до 2000 ppm) 9, по показаниям которого можно судить о полноте протекания реакции.

Низкотемпературный каталитический конвертор водорода представляет собой полый цилиндр из нержавеющей стали диаметром 54 мм с толщиной стенки 2 мм и высотой 300 мм. Внутри конвертора по всей его длине расположен карман для термопары, который позволяет измерять распределение температуры по высоте конвертора в любой заданной точке. Так как реакция окисления водорода эндотермическая, а тепловой эффект значителен, то распределение тепловой нагрузки на катализатор по высоте конвертора характеризует распределение водородной нагрузки с достаточной степенью точности.

В первую очередь был испытан образец катализатора NPPS. Поскольку работоспособность синтезированных образцов неизвестна, в целях безопасности конвертор был загружен в верхней части смесью исследуемого образца и спирально-призматической насадкой марки СПН  $2 \times 2 \times 0,2$  мм в соотношении 1:4, всего было загружено 20 мл катализатора, а в нижней части – смесью катализатора РХТУ-3СМ и аналогичной насадки в аналогичном соотношении. В качестве разделителя слой насадки марки СПН  $2 \times 2 \times 0,2$  мм. В случае низкой работоспособности синтезированного катализатора непосредственно в реакторе, такой тип загрузки позволил бы избежать образования взрывоопасной смеси кислорода и водорода за счет окисления всего потока водорода катализатором РХТУ – 3СМ.

Испытания катализатора были проведены в следующих условиях: поток водорода составлял  $V_{H_2} = 30$  л/ч, температура орошающей воды на входе  $T_{вх} = 50$  °С, объем загрузки испытуемого катализатора  $V_{кат} = 20$  мл). Опытным путем была установлена необходимость предварительного прогрева конвертора до 50 °С и поддержания температуры входящего потока орошающей воды в диапазоне 52–54 °С. Всего было окислено 750 литров водорода при нормальной температуре и давлении. В ходе испытаний были сняты температурные кривые распределения тепловой нагрузки по высоте аппарата (рис. 6). Из графика видно, что исследуемый образец катализатора не только сохраняет активность, но и, в данных условиях, окисляет практически весь объем водорода, причем окисление происходит на первых 12 см насадочно-каталитического слоя.

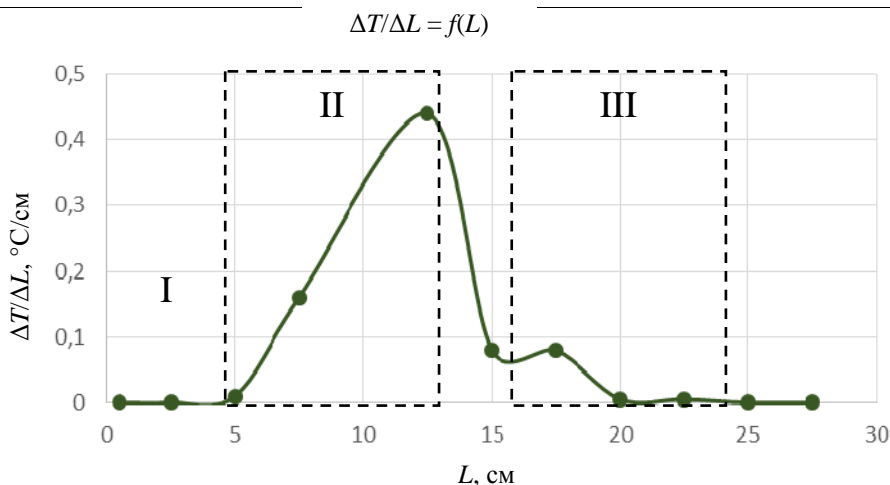


Рис. 6. Температурная кривая распределения тепловой нагрузки по высоте конвертора для катализатора HPPS

Представленную зависимость можно условно разделить на две области. Низкая скорость окисления водорода в первой области (I) связана с отсутствием предварительного смешения газовых потоков вне реактора и недостаточной активностью катализатора. Поток кислорода вводится в крышку аппарата, в то время как поток водорода поступает через полое кольцо, расположенное в 2 см от крышки. Следовательно, верхние 5 см конвертора используются для ввода газов и дальнейшего их диффузионного перемешивания в насадочно-каталитическом объеме и практически не участвуют в реакции окисления.

Вторая область (II) – зона непосредственного протекания реакции, характеризующаяся быстрым возрастанием температуры (за счет теплового эффекта при горении водорода) до характерного максимума. Именно на эту область приходится основной поток газов и основная тепловая нагрузка. Затем происходит спад температуры, что связано с наличием слоя насадки. Загруженный в нижней части конвертора катализатор РХТУ-3СМ окисляет остаточный водород, что подтверждается наличием второго максимума в третьей области (III). Минимум на графике связан с охлаждением газового потока при прохождении насадочного слоя. Исследуемый образец характеризуется узкой зоной окисления водорода, а значит, высокой тепловой нагрузкой на катализатор внутри данной зоны реакции. После испытания катализатор был выгружен для дальнейших исследований.

Завершающей частью работы стало исследование катализатора НПТК. В данной серии экспериментов конвертор был полностью загружен смесью катализатора и спирально-призматической насадки в соотношении 1:4, всего было загружено 80 мл катализатора. Опытным путем была установлена необходимость предварительного прогрева конвертора до 50 °С и поддержания температуры входящего потока орошающей воды в диапазоне 52–55 °С. В ходе испытаний также были получены температурные кривые распределения тепловой нагрузки по высоте аппарата (рис. 7).



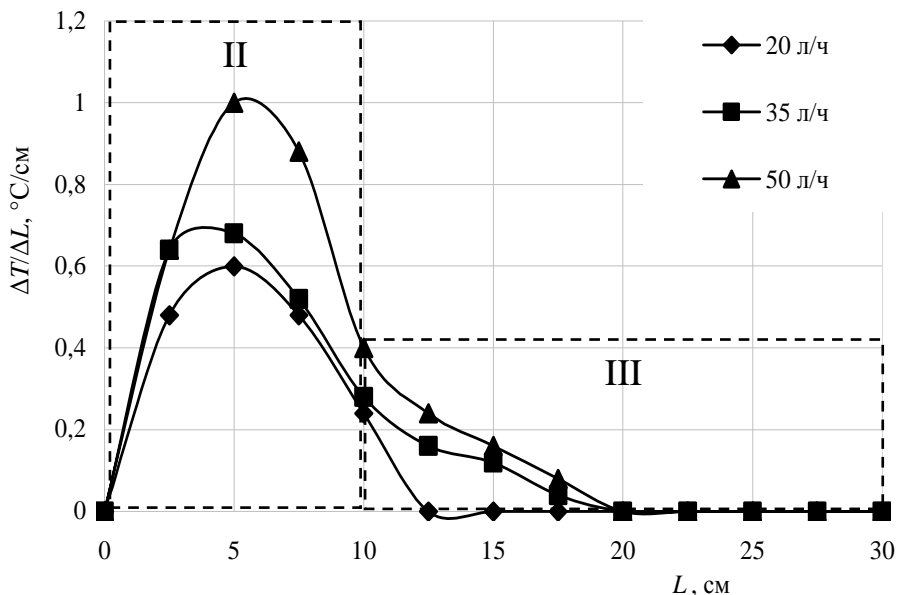


Рис. 7. Температурная кривая распределения тепловой нагрузки по высоте конвертора для катализатора НПТК

Катализатор НПТК характеризуется наибольшим значением наблюдаемой константы скорости реакции окисления микроконцентраций водорода из всех исследованных образцов ( $K_3 = 7 \text{ c}^{-1}$ ), поэтому процесс окисления начинается уже на верхнем слое катализатора. Об этом свидетельствует резкое возрастание температуры на 3–4 °С на первых 5 см насадочно-каталитического слоя. Отсутствует наблюдаемая для катализатора НРПС зона смешивания газовых потоков.

Вторая область (II) – зона непосредственного протекания реакции, характеризующаяся быстрым возрастанием температуры (за счет теплового эффекта при горении водорода) до характерного максимума, а, затем, падением скорости окисления, связанным с истощением топливного потока. Именно на эту область приходится основной поток газов и основная тепловая нагрузка. Это приводит к значительным локальным перегревам. Для третьей области (III) характерно небольшое снижающееся значение скорости реакции, связанное с окислением остаточных количеств водорода по высоте аппарата.

Для образца НПТК наблюдается наиболее узкая зона окисления, а значит распределение водородной нагрузки в по высоте аппарата неравномерно. Рабочими являются первые 10 см слоя, что соответствует примерно 30 мл катализатора, которые и испытывают максимальную нагрузку. Катализатор НПТК также был испытан в течение 40 часов, поток водорода составлял 50 л/ч, температура на входе  $T = 55 \text{ °C}$ , всего было окислено 2000 нл водорода. После испытаний катализатор был также выгружен. Далее была определена наблюдаемая константа скорости для выгруженных образцов НПТК и НРПС по отношению к реакции окисления микроконцентраций водорода. Данные представлены в табл. 4.

Таблица 4

Сравнение удельной нагрузки и каталитической активности образцов катализатора

Образец катализатора	$K_a^{\text{исх.}}$ , $\text{с}^{-1}$	$K_a^{\text{выгр.}}$ , $\text{с}^{-1}$	$V_{\text{H}_2}$ , нл	$V_{\text{кат.}}$ , мл	Удельная нагрузка, нл $\text{H}_2$ /мл кат
РХТУ-3СМ <sup>2</sup>	5,2	1,9	2006	120	16,7
NPPS	4,0	4,0	750	20	37,5
НПТК	7,0	7,0	2000	80	25

<sup>2</sup> – сведения взяты из [2].

При сравнении исследованных катализаторов с катализатором РХТУ-3СМ (Pt/СДВБ) можно сделать вывод о ряде преимуществ данных катализаторов. Прежде всего следует отметить больший ресурс работы катализаторов, который позволит осуществить непрерывный процесс окисления водорода в каталитическом конверторе. Однако нерешенным остается вопрос о значительных тепловых перегрузках катализатора, возникающих из-за неравномерного распределения водородной нагрузки по высоте конвертора и высокой активности катализаторов.

### Заключение

В результате проведенного исследования была разработана методика предварительной гидрофобизации неорганического оксида алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), причем минимальное значение краевого угла смачивания поверхности полученных модифицированных образцов составило  $110^\circ$ . Также сохранены высокие значения термостабильности (не менее  $250^\circ\text{C}$ ), паро-газопроницаемости, удельной поверхности (не менее  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и общего объема пор (не менее  $0,4 \text{ см}^3/\text{г}$ ) носителя. Определены кинетические характеристики синтезированного катализатора, а также проведено сравнение полученных значений с характеристиками других катализаторов, используемых для окисления водорода. Полученная наблюдаемая константа скорости реакции окисления составила  $4 \text{ с}^{-1}$  и  $7 \text{ с}^{-1}$  для образцов катализаторов NPPS и НПТК соответственно и сопоставима со значениями для катализатора марки РХТУ-3СМ.

Исследуемые образцы катализаторов по ряду параметров превосходят применяемый ранее в реакции низкотемпературного окисления водорода катализатор Pt/СДВБ (модифицированный образец марки РХТУ-3СМ). Учитывая высокую активность и работоспособность в каталитическом конверторе, образцы катализатора как НПТК, так и NPPS, могут успешно применяться в процессе низкотемпературного окисления водорода.

### Список литературы

1. Сахаровский Ю. А., Никитин Д. М., Магомедбеков Э. П., Пак Ю. С. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой. Патент № 2307708, приоритет от 31.01.06, зарегистрирован 10.10.2007 г.

2. Иванова Н. А., Контуганова Т. С. Марунич С. А., Пак Ю. С. Низкотемпературный каталитический конвертор водорода на основе гидрофобного платинового катализатора // Сборник докладов Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM' 13 JUNIOR». Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2014 г., 7-11 июля. С. 411–421.

3. Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. 2008. Т. 77(7). С. 619–638.

4. Букин А. Н., Петрова В. И. Закономерности глубокого каталитического окисления водорода с использованием гидрофобного платинового катализатора // 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, октябрь 2011 г. С. 353.

## DEVELOPMENT OF HYDROPHOBIC CATALYST FOR LOW-TEMPERATURE HYDROGEN COMBUSTION

*N. A. Ivanova, Y. S. Pak*

MUCTR, Moscow, Russia  
ivanovana.1989@mail.ru

Hydrogen combustion is one of most important problem in the nuclear and hydrogen energy. Its more save and sure solution is the flameless hydrogen combustion in oxygen (or air) in catalytic recombiners. On the strength of process conditions (high thermal effect, the presence of liquid water) high performance requirements are imposed of catalysts using. The most important of them are hydrophobicity and thermal stability. In Russia, the best result was obtained using catalysts Pt/SDVB. However, further studies showed that thermal degradation of the polymer granules reduces catalyst activity during operation. Its use is possible in periodic mode with timely overload.

This paper deals with the preparation of heat-resistant hydrophobic catalyst based on inorganic support for the low-temperature catalytic hydrogen combustion. New method of pretreating of inorganic aluminum oxide ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) has been developed in this research. It allowed in addition to hydrophobicity (obtained contact angle more than 110°) save high values of heat stability (over 573K), steam, gas permeability, surface area (over 300 m<sup>2</sup>/g) and total pore volume (over 0,4 sm<sup>3</sup>/g). The catalyst has been synthesized to determine its kinetic characteristics in comparison with other samples that are used for the reaction of hydrogen combustion. The obtained catalytic activity was 4 s<sup>-1</sup>. This value is similar from other catalysts such as Pt/SDVB. The last block of experiments related to testing catalyst performance in a low-temperature hydrogen recombiner.

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

*Т. В. Кульсартов<sup>1</sup>, Е. В. Чихрай<sup>1</sup>, В. П. Шестаков<sup>1</sup>,  
А. О. Муканова<sup>1</sup>, И.Е.Кенжина<sup>1</sup>,  
И. Л.Тажимаева<sup>2</sup>, Ю. Н. Гордиенко<sup>2</sup>, Ж. А. Заурбекова<sup>2</sup>,  
В. С. Гныря<sup>2</sup>, В. В. Бакланов<sup>2</sup>*

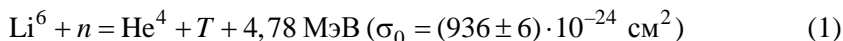
<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Институт атомной энергии Национальный ядерный центр Республики Казахстан, Курчатов, Казахстан  
tima@physics.kz

### Введение

Термоядерные реакторы (ТЯР) первого поколения будут работать на дейтерий-тритиевом топливе. Поскольку запасов трития в природе нет, то оптимальным решением задачи наработки трития является его производство непосредственно в термоядерной энергетической установке. Поэтому проектируемые ТЯР обычно содержат бланкет, окружающий вакуумную камеру реактора. Существует два вида материалов, планируемых для использования в качестве материала бланкета: твердые литийсодержащие материалы (а именно литиевые керамики) и жидкие литийсодержащие материалы ( $\text{Li}_2\text{BeF}_4$  ( $T_{\text{пл}} = 732$  К);  $\text{LiBeF}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 653$  К);  $\text{FLiNaBe}$  ( $T_{\text{пл}} = 593$  К); жидкая свинцово-литиевая эвтектика  $\text{PbLi}$ ) [1–3].

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



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

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

2. Низкая химическая активность.

3. Более высокая по сравнению с керамическими материалами теплопроводность.

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

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

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

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

В представляемой работе приводятся результаты первого этапа реакторных экспериментов по исследованию процессов генерации и выделения гелия и трития из свинцово-литиевой эвтектики.

## Основная часть

### Исследуемый материал

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

### Экспериментальный стенд ЛИАНА

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

Принципиальная схема экспериментального стенда ЛИАНА представлена на рис. 1.

Экспериментальный стенд функционально состоит из следующих систем:

- вакуумная система;
- система нагрева на базе высокоточного регулятора температуры (ВРТ);
- информационно-измерительная система (ИИС).

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

Азот

охлаждение 2

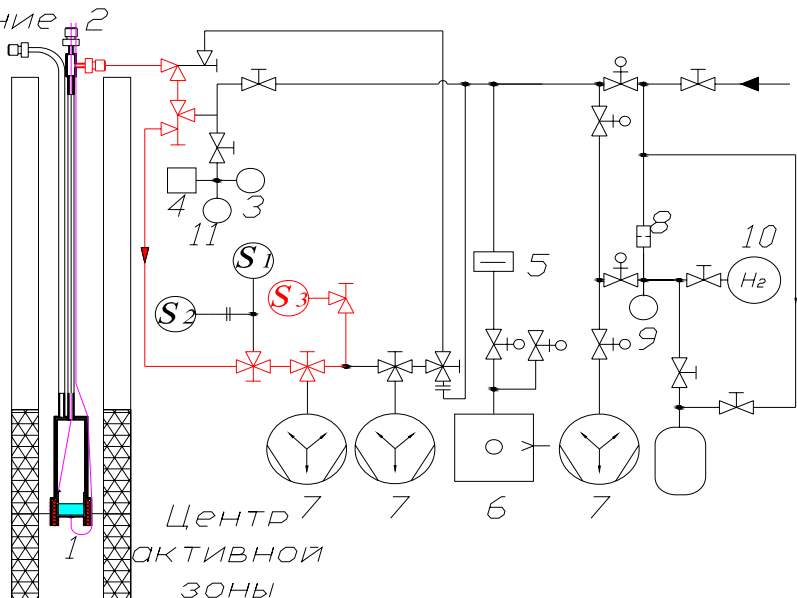


Рис. 1. Принципиальная схема реакторного экспериментального стенда ЛИАНА: 1 – ампульное устройство с образцом свинцово-литиевой эвтектики; 2 – термопары; 3 – датчик давления Convectort; 4 – датчик давления ИКД; 5 – азотная ловушка; 6 – форвакуумный насос; 7 – высоковакуумный насос; 8 – палладий-серебряный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

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

### Ампульное устройство

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

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

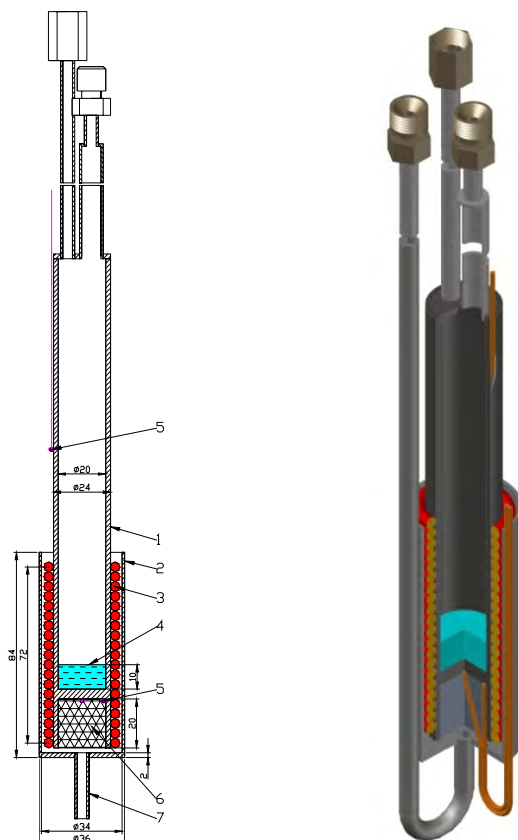


Рис. 2. Ампульное устройство: 1 – корпус ампулы (12X18Н10Т); 2 – кожух охлаждения (12X18Н10Т); 3 – нагреватель; 4 – образец; 5 – термопары; 6 – теплоизоляция; 7 – труба подачи азота

### Методика проведения исследований

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

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

Условия проведения экспериментов были следующие:

- исследуемая температура образца – 573, 673, 773 К;
- остаточное давление в измерительном тракте –  $10^{-4}$  Па;
- тепловая мощность реактора ИВГ.1М – 1, 2, 6 МВт (табл. 1).

Таблица 1

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

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

## Результаты экспериментов, их обработка и анализ

### Результаты экспериментов

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

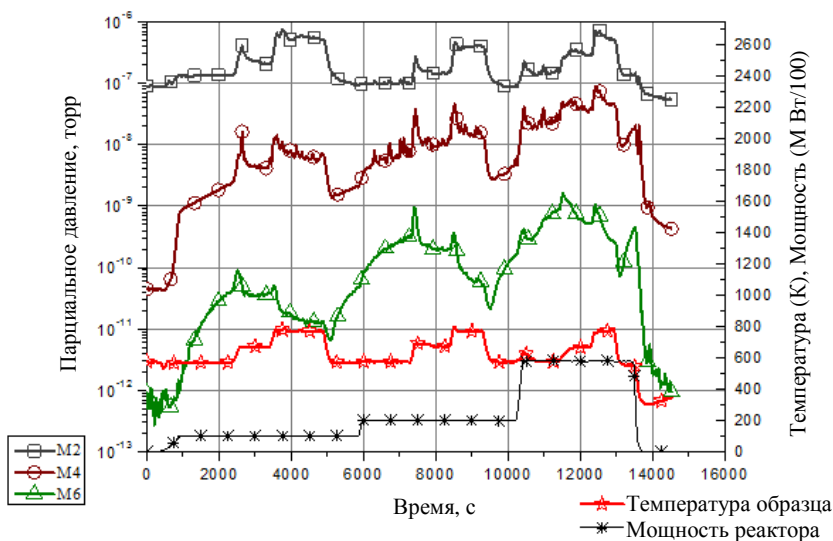


Рис. 3. Диаграмма реакторного эксперимента по исследованию газовой выделению из образца свинцово-литиевой эвтектики

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

1) Выделение гелия на начальном этапе облучения происходит линейно от времени, в дальнейшем при изменении условий облучения (мощности реактора и температуры эвтектики) носит сложный характер: наблюдаются пики выделения при увеличении температуры образца, которые со временем уменьшаются. В целом, поток гелия из образца увеличивается при увеличении температуры образца и при увеличении мощности реакторного облучения.



2) Выделение трития на начальном этапе облучения начинается существенно позже, чем выделения гелия и имеет параболическую зависимость от времени. В дальнейшем выделение трития также носит сложный характер: поток трития существенно снижается при повышении температуры образца, и увеличивается при увеличении мощности реакторного облучения.

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

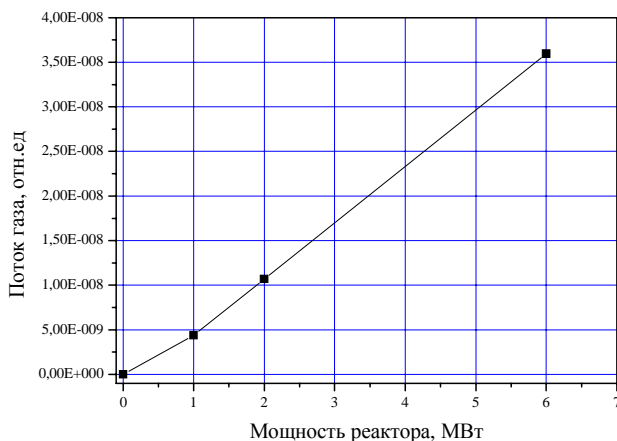


Рис. 4. Зависимость среднего потока гелия из образца в зависимости от мощности реактора

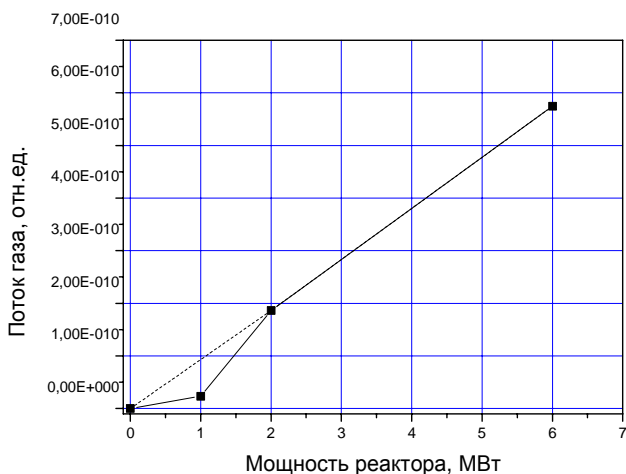


Рис. 5. Зависимость среднего потока трития из образца в зависимости от мощности реактора

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

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

2) Вывод о том, что тритий выделяется в основном в виде молекулы  $T_2$  сделан нами на основе специального эксперимента, который был проведен в исследованиях, выполненных позже представленного эксперимента: в настоящей работе приведены данные одного (первого) реакторного пуска (всего же их было проведено 4). Сам эксперимент заключался в следующем: при нейтронном облучении при исследуемых температурах образца, что и в представленном пуске, при достижении стационарного выделения трития в камеру с образцом было организовано натекание дейтерия на уровне давления выше парциального давления водорода более чем в 20 раз. Проводилась регистрация зависимости изменения давлений газов с массовыми числами 5 ( $DT$ ) и 6 ( $T_2$ ), которая показала, что не наблюдалось существенного увеличения давления газа с массовым числом 5, а также существенного снижения давления газа с массовым числом 6. На основе этих данных был сделан вывод, что увеличение уровня давления изотопов водорода (дейтерия) в вакуумной камере (более чем в 20 раз) не приводит к существенному изменению давления трития, и соответственно можно полагать, что тритий в основном выделяется в виде молекулы  $T_2$ .

*Анализ результатов экспериментов и разработка феноменологической модели, описывающей процессы миграции гелия и трития в литий-свинцовой эвтектике при температуре 573 К в начальный момент реакторного облучения.*

Первоначально в настоящей работе проводился анализ первого этапа реакторных экспериментов, а именно первые несколько минут реакторного облучения на мощности реактора 1 МВт при температуре свинцово-литиевой эвтектики равной 573 К. Как видно из графиков (рис. 3), после начала реакторного облучения происходит выделение трития и гелия (увеличиваются пики, соответствующие массовым числам 4 и 6).

На рис. 6 приведен увеличенный участок диаграммы проведенных экспериментов, соответствующий начальному периоду выделения трития и гелия из образца свинцово-литиевой эвтектики. Из графиков видно, что на момент начала облучения трития и гелия в камере с образцом не было. При выходе реактора на мощность видно, что гелий начинает выделяться сразу и его выделение повторяет график выхода реактора на мощность, в то время как тритий выделяется с явным отставанием. Для детального описания данного эф-

факта рассмотрим процессы, происходящие в свинцово-литиевой эвтектике под действием реакторного облучения.

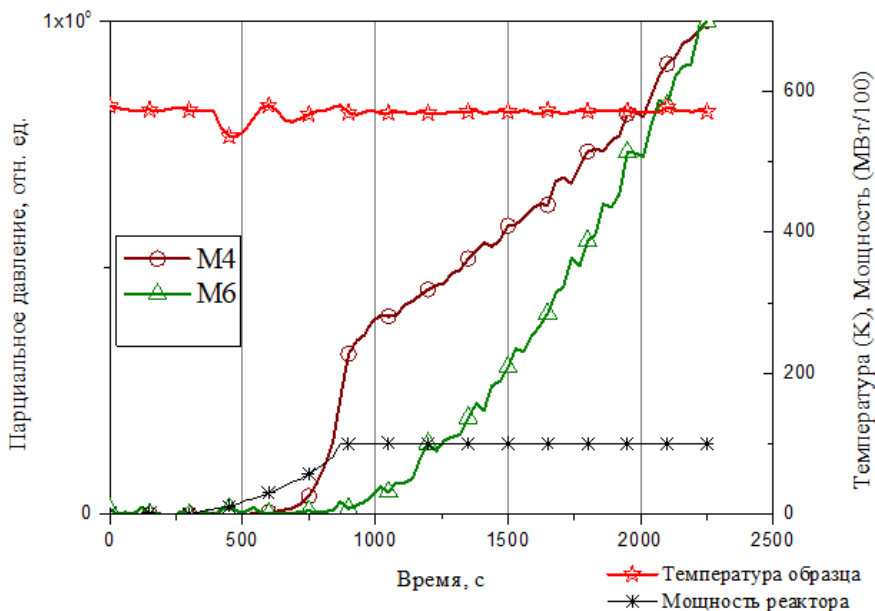


Рис. 6. Нормированные зависимости газовыделения трития и гелия из образца литий-свинцовой эвтектики в начальный период выхода реактора на мощность 1 МВт

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

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

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

$$R = \Phi_0 \Sigma \frac{V}{N_A}, \quad (2)$$

где  $\Phi_0$  – нейтронный поток в реакторе на мощности 1 МВт,  $n/(m^2 \cdot c)$ ;  $\Sigma$  – макроскопическое сечение реакции,  $1/m$ ;  $V$  – объем эвтектики,  $m^3$ ;  $N_A$  – число Авогадро,  $1/моль$ .

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

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

2. Тритий ведет себя в эвтектике иначе: атом трития диффундирует до свободной поверхности эвтектики подобно гелию, однако выделение его с поверхности происходит только в случае ассоциации с другим атомом трития после образования молекулы  $T_2$ .

3. Выражение для баланса атомов гелия в образце за время эксперимента можно записать следующим образом:

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

Для трития:

$$\frac{dN_{\text{T}}}{dt} = R_{\text{T}} - \varphi_{\text{T}}, \quad (4)$$

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

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

$$\varphi_{\text{He}} = k_{V_{\text{He}}} N_{\text{He}}^V. \quad (5)$$

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

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

5. Для трития, по закону Полани–Вигнера [5] для десорбции второго порядка, поток газа пропорционален концентрации атомов трития на поверхности в квадрате и пропорционален константе  $k_{S_{\text{T}}}$ , (моль<sup>-1</sup>), которая отвечает за скорость его выделения с поверхности эвтектики:

$$\varphi_{\text{T}} = k_{S_{\text{T}}} N_{\text{T}}^S N_{\text{T}}^S. \quad (7)$$

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

$$N_{\text{T}}^S(t) = N_{\text{T}}^V(t) k_{V_{\text{T}}} \left( 1 - \frac{N_{\text{T}}^S(t)}{N_{\text{Tmax}}^S} \right), \quad (8)$$

где  $k_{V_{\text{T}}}$  – константа, которая определяет скорость миграции атома трития в объеме образца ( $N_{\text{T}}^V(t) k_{V_{\text{T}}}$  – это выражение для скорости выхода атомов трития на поверхность эвтектики, имеет тот же вид зависимости, что и для гелия); параметр  $\left( 1 - \frac{N_{\text{T}}^S}{N_{\text{Tmax}}^S} \right)$  учитывает степень заполнения поверхности эвтектики

атомами трития, где  $N_{\text{Tmax}}^S$  – максимально возможное количество атомов трития на поверхности эвтектики.

После математических преобразований выражение (8) примет вид:

$$N_{\text{T}}^S(t) = N_{\text{T}}^V(t) \frac{k_{V_{\text{T}}}}{1 + N_{\text{T}}^V(t) \frac{k_{V_{\text{T}}}}{N_{\text{Tmax}}^S}}. \quad (9)$$

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

$$N_{\text{T}}^V(t) = R_{\text{T}}t. \quad (10)$$

И формула (9) примет вид:

$$N_{\text{T}}^S(t) = R_{\text{T}}t \frac{k_{V_{\text{T}}}}{1 + R_{\text{T}}t \frac{k_{V_{\text{T}}}}{N_{\text{Tmax}}^S}}. \quad (11)$$

Тогда выражение для потока трития из образца будет следующим:

$$\varphi_{\text{T}}^S(t) = k_{S_{\text{T}}} \left( R_{\text{T}}t \frac{k_{V_{\text{T}}}}{1 + \left( R_{\text{T}}t \frac{k_{V_{\text{T}}}}{N_{\text{Tmax}}^S} \right)} \right)^2. \quad (12)$$

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

*Рекуррентный расчет концентрации атомов гелия в объеме литий-свинцовой эвтектики  $\text{Pb}_{83}\text{Li}_{17}$ .*

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

Соответственно поток атомов гелия из образца в начальный момент времени:

$$\varphi_{\text{He}0} = 0. \quad (13)$$

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

$$N_{\text{He}1}^V = N_{\text{He}0}^V + R_{\text{He}}\Delta t - \varphi_{\text{He}0}\Delta t. \quad (14)$$

Поток гелия из эвтектики равен:

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

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

$$N_{\text{He}_{i+1}}^V = N_{\text{He}_i}^V + R_{\text{He}} \Delta t - \Phi_{\text{He}_i} \Delta t. \quad (16)$$

Рекуррентное выражение для потока:

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

*Определение параметров модели выделения гелия из свинцово-литиевой эвтектики*

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

$$y = bt, \quad (18)$$

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

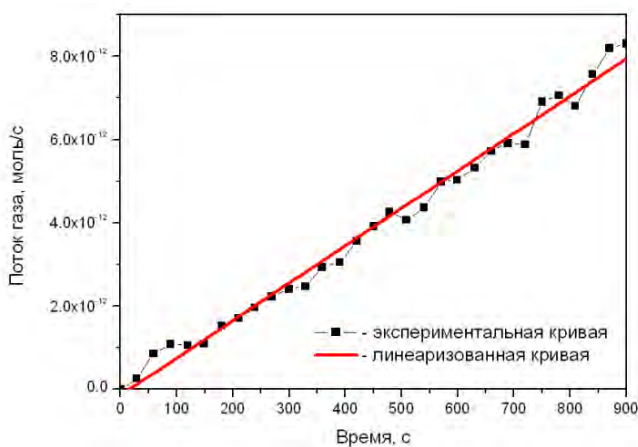


Рис. 7. Начальный участок диаграммы выделения гелия из образца свинцово-литиевой эвтектики

Приравнивая уравнения (15) и (18) и находим выражение для константы  $k_{V_{\text{He}}}$ :

$$k_{V_{\text{He}}} = \frac{b}{R_{\text{He}}}. \quad (19)$$

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

*Рекуррентный расчет концентрации атомов трития в объеме свинцово-литиевой эвтектики*

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

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

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

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

$$N_{T_1}^S = N_{T_0}^V \frac{k_{VT}}{1 + \left( N_{T_0}^V \frac{k_{VT}}{N_{T_{\max}}^S} \right)}. \quad (20)$$

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

$$\varphi_{T_1}^S = k_{ST} N_{T_1}^S N_{T_1}^V. \quad (21)$$

Концентрация атомов трития в объеме примет вид:

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

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

$$N_{T_{i+1}}^V = N_{T_i}^V + R_T \Delta t - k_{ST} \Delta t \left( N_{T_i}^V \frac{k_{VT}}{1 + N_{T_i}^V \frac{k_{VT}}{N_{T_{\max}}^S}} \right)^2. \quad (23)$$

*Определение параметров модели выделения трития из свинцово-литиевой эвтектики*

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

$$\varphi_T^S(t) = k_{ST} \left( k_{VT} R_T \right)^2 t^2. \quad (24)$$

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

$$y = bt^2, \quad (25)$$

где значение коэффициента  $b = 18,8 \cdot 10^{-18}$  моль/с<sup>2</sup> также определено из графика.

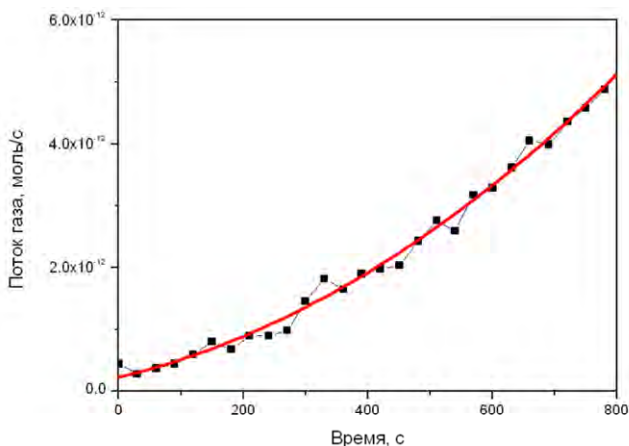


Рис. 8. Начальный участок диаграммы выделения трития из образца свинцово-литиевой эвтектики

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

$$k_{V_T} = \sqrt{b(k_{S_T} R_T^2)^{-1}}. \quad (26)$$

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

В табл. 2, 3 приведены рассчитанные значения скоростей наработки атомов гелия и трития в свинцово-литиевой эвтектике и рассчитанные значения коэффициентов  $k_{V_T}$ ,  $k_{S_T}$  для гелия и трития.

Т а б л и ц а 2

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

$R_{He}$ , моль/с	$R_{T_2}$ , моль/с
$5,799 \cdot 10^{-11}$	$2,89 \cdot 10^{-11}$

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные значения коэффициентов  $k_{V_T}$ ,  $k_{S_T}$  для гелия и трития

Коэффициент	Тритий	Гелий
$k_{V_T}$ , 1/с	$2,114 \cdot 10^{-4}$	$1,541 \cdot 10^{-4}$
$k_{S_T}$ , 1/моль	$5,5 \cdot 10^{11}$	—

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

Как видно из диаграммы реакторных экспериментов выделение трития и гелия имеет сложный характер. Вначале рассмотрим более подробно выделение гелия: на начальном этапе при температуре 573 К и мощности 1 МВт



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

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

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

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

$$N_{capT} = K_{cap} N_{tot}, \quad (27)$$

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

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

где  $K_S$  – константа захвата атомов трития (при температуре образца T и мощ-

ности реактора  $W$ );  $\varphi_T(T, W)$  – квазистационарное значение потока трития из образца (при температуре образца  $T$  и мощности реактора  $W$ );  $R_T(W)$  – скорость наработки трития в образце свинцово-литиевой эвтектики при мощности реактора  $W$ .

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

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

Таблица 4

Рассчитанные параметры  $K_{cap}$  для различных условий эксперимента

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

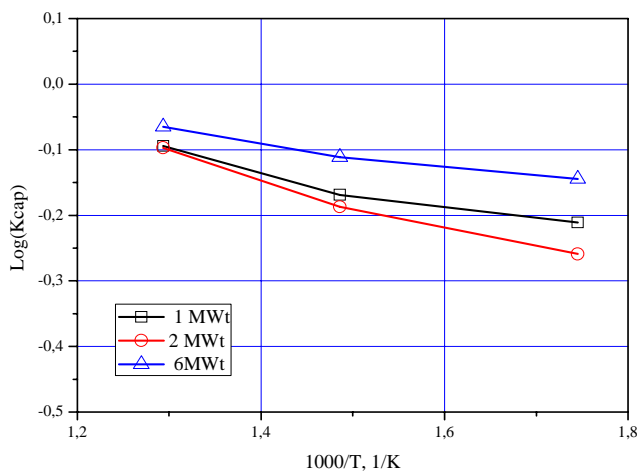


Рис. 9. Температурная зависимость константы захвата трития в образце свинцово-литиевой эвтектики

### Заключение

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

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

По экспериментальным данным был сделан вывод о том, что тритий вы-

деляется в основном в виде молекулы  $T_2$  (~90 %) и некоторое его количество выделяется в виде молекулы НТг тритиевой воды.

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

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

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

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

### Список литературы

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

2. Nishikawa M., Nakashima N., Hashimoto K., Beloglazov S. Isotope exchange capacity on  $Li_4SiO_4$  and comparison of tritium inventory in various solid breeder blankets // *J. Nucl. Sci. Tech.* 2001. Vol. 38, № 11. P. 944–951.

3. Kudo H., Okuno K. Tritium behavior in blanket system // *J. Nucl. Mater.* 1988. Vol. 155–157. P. 524–529.

4. Malang S., Mattas R. Comparison of lithium and the eutectic lead lithium alloy, two candidate liquid metal breeder materials for self-cooled blankets // *Third International Symposium on Fusion Nuclear Technology*, University of California at Los Angeles, June 27 – July 1, 1994.

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

# ДИФфуЗИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕДАХ: ЭФФЕКТЫ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

А. И. Лившиц

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций  
им. проф. М. А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург

*Стандартное уравнение диффузии в гетерогенных средах оказывается неполным. Обычно считается, что влияние неоднородности на диффузию, вызвано только пространственными вариациями коэффициента диффузии, в то время как пространственное различие в потенциальной энергии диффундирующих частиц из-за их взаимодействия с неоднородной средой не принимается во внимание. Возможность новых явлений переноса в гетерогенных средах следует из дополненного уравнения. В частности, значительное увеличение водородо-проницаемости мембран из металлических сплавов оказалось возможным за счет оптимизации пространственного распределения состава сплава.*

## Введение

В простейшем случае, когда рассматривается диффузия в разбавленных растворах, температура не изменяется в пространстве и во времени и нет внешнего силового поля, стандартное одномерное уравнение диффузии в неоднородной среде имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ D(x) \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \right] = \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация диффузанта,  $D$  – коэффициент диффузии,  $x$  – координата и  $t$  – время. Покажем на простом примере, что в общем случае, уравнение (1) неверно даже в указанных условиях.

Металлы диссоциативно растворяют водород [1]:



Равновесная концентрация абсорбированных атомов водорода  $C_{eq}$  находится как

$$C_{eq} = K\sqrt{P}, \quad (3)$$

где  $P$  – давление водорода, а  $K$  – константа равновесия для реакции (2), определяющая способность металла или сплава к растворению водорода. Значением  $K$  можно управлять с помощью легирования (это продемонстрировано, например, в работах [1–5]). Рис. 1 иллюстрирует это на примере легирования ванадия палладием. Представим далее образец простейшего однофазного

сплава (например, неупорядоченного сплава замещения V-Pd), в котором концентрация легирующего элемента (Pd), изменяется в направлении  $x$ . Тогда  $K$  и, следовательно,  $C_{eq}$  будут функциями от  $x$ . Физически пространственное непостоянство  $C_{eq}$  обусловлено разницей в потенциальной энергии  $U$ , которой растворённые атомы обладают в разных местах неоднородного сплава (более точно,  $U$  есть потенциальная энергия абсорбированных атомов в их стабильных позициях в междоузлиях металла решетки).  $U$  связана с  $K$  как (рис. 1) [4]:

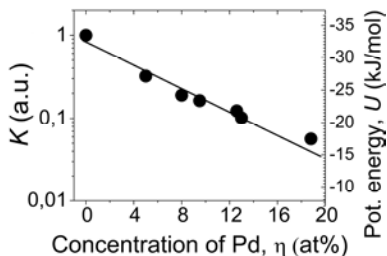


Рис. 1. Константа растворимости водорода,  $K$ , (левая ось) и потенциальная энергия растворенных атомов H,  $U$ , (правая ось) в сплавах V-Pd в зависимости от концентрации Pd в сплаве,  $\eta$ , [4].  $U$  измеряется от уровня потенциальной энергии атома водорода в молекуле  $H_2$ . Константа  $K$  представлена для 400 °C

Если состав сплава изменяется по  $x$  плавно, диффузия абсорбированных атомов водорода может быть описана дифференциальным уравнением, которое должно давать эти очевидные результаты. Дает ли их стандартное уравнение (1)?

Выражение в квадратных скобках уравнения (1) дает плотность диффузионного потока:

$$j(x,t) = -D(x) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}. \quad (6)$$

При равновесии  $j = 0$  и согласно уравнению (6)  $C_{eq}$  не может зависеть от  $x$ . Таким образом, стандартное уравнение (1) дает неправильный результат даже в рассматриваемом простейшем случае неоднородной среды.

Отметим, что уравнения, отличающиеся от уравнения (1), были предложены для некоторых частных случаев [6–8]. Эти уравнения отличаются порядком дифференцирования  $D(x)$ , например, вторым вместо первого [6, 7]:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} [D(x)C(x,t)] = \frac{\partial C(x,t)}{\partial t}, \quad (7)$$

или промежуточным между первым и вторым (так называемые «гибридные» уравнения диффузии) [6, 7]). Только Чжан и Лю [8] указали на то, что в неоднородной среде может возникать дополнительная «движущая сила» диффузии из-за

$$K(x) \propto \exp\left[-\frac{U(x)}{RT}\right]. \quad (4)$$

Таким образом, для равновесной концентрации атомов H в образце сплава, состав которого изменяется по  $x$ , можно написать

$$C_{eq}(x) \propto K(x) \propto \exp\left[-\frac{U(x)}{RT}\right], \quad (5)$$

Следовательно

А.  $C \neq \text{Const}$  в условиях равновесия (при том, что нет внешнего силового поля);

В. Если  $C = \text{Const}$ , поток растворенных атомов H будет идти в направлении, противоположном предписанному законом Фика (до тех пор, пока распределение  $C(x)$ , соответствующее уравнению (5), не будет достигнуто).

различной способности элементов среды к удержанию (связыванию) диффундирующих частиц. В частности, Чжан и Лю рассмотрели диффузию в двухфазных средах, где отношение фаз  $\phi$  зависит от координаты  $x$ . Они нашли, что возможна специфическая «движущая сила» диффузии, пропорциональная  $d\phi/dx$ .

### Дополненное уравнение диффузии в неоднородных средах, потенциальная диффузия

Продолжим рассмотрение диффузии атомов Н в однофазном сплаве, состав которого изменяется в направлении  $x$ , и найдем уравнение диффузии на этом примере. Раствор водорода будем считать разбавленным. Растворенные атомы водорода расположены в междоузлиях кристаллической решетки и двигаются скачками из одного такого устойчивого положения в другое через диффузионный барьер. Длина скачка масштаба постоянной решетки  $\lambda$ . Диаграмма потенциальной энергии представлена на рис. 2. Для определенности энергия атома водорода в молекуле  $H_2$  в газовой фазе принимается в качестве нулевого уровня энергии. В этом случае потенциальная энергия растворенных атомов в их устойчивых положениях,  $U$ , приблизительно равна энтальпии диссоциативной абсорбции водорода  $\Delta H$  (рис. 1, 2). Энергия активации диффузии  $E_D = E_a - U$ , где  $E_a$  – потенциальная энергия в перевальной позиции (рис 2.),  $E_d$  – потенциальная энергия свободного атома Н, а  $E_b$  – энергия связи растворенных атомов Н в кристаллической решетке металла.

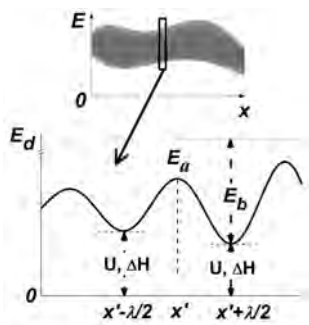


Рис. 2. Диаграмма потенциальной энергии для атома водорода в металлическом сплаве с неоднородным составом

Для того чтобы получить искомое уравнение диффузии, найдем плотность потока атомов Н,  $j$  в направлении  $x$  через барьер  $E_a$  с координатой  $x'$  (рис. 2).  $j$  находится из разности плотности потока атомов Н из позиции  $x' - \lambda/2$  направо и из позиции  $x' + \lambda/2$  налево. Количества атомов водорода в слоях  $x' - \lambda/2$  и  $x' + \lambda/2$  на единицу площади есть  $C(x' - \lambda/2)\lambda$  и  $C(x' + \lambda/2)\lambda$ , соответственно. Плотность потока из позиции справа находится как

$$C(x' - \lambda/2, t)\lambda v \exp\left[-\frac{E_a(x') - U(x' - \lambda/2)}{RT}\right],$$

где  $v$  есть частота попыток преодолеть барьер. Аналогичным образом плотность потока из положения слева

$$C(x' + \lambda/2, t)\lambda v \exp\left[-\frac{E_a(x') - U(x' + \lambda/2)}{RT}\right].$$

В результате плотность потока  $j(x', t)$  через барьер  $E_a(x')$

$$j(x', t) = \exp\left[-\frac{E_a(x')}{RT}\right] \lambda^2 v \times \\ \times \frac{1}{\lambda} \left\{ C(x' - \lambda/2, t) \exp\left[\frac{U(x' - \lambda/2)}{RT}\right] - C(x' + \lambda/2, t) \exp\left[\frac{U(x' + \lambda/2)}{RT}\right] \right\}. \quad (8)$$

Если состав сплава изменяется по  $x$  настолько плавно, что значения функций  $U(x)$  и  $E_a(x)$  лишь немного изменяются на длине  $\lambda$ , уравнение (8) можно записать в дифференциальной форме

$$j(x, t) = -\exp\left[-\frac{E_a(x)}{RT}\right] \lambda^2 v \frac{d}{dx} \left\{ C(x, t) \exp\left[\frac{U(x)}{RT}\right] \right\}. \quad (9)$$

С учетом того, что коэффициент диффузии,  $D$ , выражается в виде (рис. 2)

$$D = \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \lambda^2 v = \exp\left(-\frac{E_a - U}{RT}\right) \lambda^2 v, \quad (10)$$

уравнение (9) может быть преобразовано в

$$j(x, t) = -D(x) \left[ \frac{dC(x, t)}{dx} + \frac{C(x, t)}{RT} \frac{dU(x)}{dx} \right]. \quad (11)$$

С учетом уравнения (4), уравнение (11) можно записать в виде

$$j(x, t) = -D(x) K(x) \frac{d}{dx} \left[ \frac{C(x, t)}{K(x)} \right]. \quad (12)$$

Поскольку  $-\partial j(x, t)/\partial x = \partial C(x, t)/\partial t$  уравнения (11) и (12) приводят к уравнениям диффузии для  $C(x, t)$  в двух эквивалентных формах (сравните со стандартным уравнением (1))

$$\frac{\partial}{\partial x} \left\{ D(x) \left[ \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + \frac{C(x, t)}{RT} \frac{\partial U(x)}{\partial x} \right] \right\} = \frac{\partial C(x, t)}{\partial t}, \quad (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left\{ D(x) K(x) \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{C(x, t)}{K(x)} \right] \right\} = \frac{\partial C(x, t)}{\partial t}. \quad (14)$$

В случае, когда  $U = \text{const}$  (и, следовательно,  $K = \text{const}$ ), только  $E_D$  зависит от  $x$  (рис. 3,а), и из уравнений (13) и (14) вытекает стандартное уравнение (1). В случае, когда  $E_a(x) = U(x) + E_D(x) = \text{const}$  (рис. 3б), уравнение (13) с учетом уравнения (10) дает уравнение (7). Следует отметить, что в последнем случае только вариации  $U$  ответственны за изменения  $E_D$  (рис. 3,б) и, следовательно, за отличие уравнения (7) от стандартного уравнения (1). Таким образом, уравнение (13) и эквивалентное уравнение (14) описывают диффузию в средах с произвольным потенциальным рельефом (рис. 2), и, соответственно, включают в себя уравнения (1) и (7), тогда как последние действительны лишь в указанных частных случаях (рис. 3,а и б).

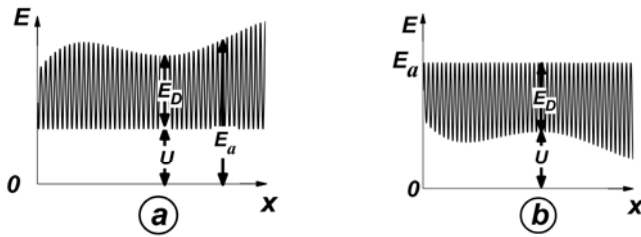


Рис. 3. Потенциальные диаграммы для примеси в неоднородной среде, где (a)  $U = \text{const}$  и (b)  $E_a = U(x) + E_D(x) = \text{const}$

В случае равновесия, когда  $\partial C(x)/\partial t = 0$  и  $j = 0$ , уравнения (11) и (13) приводят к ожидаемому распределению (5) для  $C_{eq}(x)$ .

Кроме того, в соответствии с уравнениями (11) – (12), еще одна «движущая сила» диффузии,  $-DC/(RT)dU/dx$  или, что эквивалентно,  $-DC/K dK/dx$  появляется в дополнение к стандартной  $(-DdC/dx)$ . В результате поток может иметь место, когда  $C = \text{const}$ , а, если  $C$  является функцией  $x$ , поток может проходить в направлении  $\text{grad } C$  (а не только против  $\text{grad } C$ , как это предписывает закон Фика). Так как дополнительная «движущая сила» возникает из-за изменения потенциальной энергии  $U$  диффундирующих частиц в их стабильных позициях (рис. 2 и 3,б), диффузия, определяемая этим фактором, названа здесь «потенциальной диффузией». Заметим также, что понятие неоднородности по отношению к диффузии требует пересмотра, поскольку, в соответствии с уравнениями (11) – (14), не только пространственное изменение  $D$ , но и  $U$  (или  $K$ ) делает диффузионную среду гетерогенной. В частности, в отличие от уравнений (1) и (7), среда может быть диффузионно-неоднородной, когда  $D = \text{const}$  (пример такого случая будет рассмотрен ниже).

Обратите внимание, что уравнения (11) и (13) выглядят так же, как уравнение диффузии во внешнем силовом поле  $U(x)$ . Соответственно можно говорить о псевдо-силе,  $-dU/dx$ , вызванной градиентом потенциальной энергии диффундирующих частиц в их стабильных позициях, который наложен на периодический потенциальный рельеф примеси в решетке (рис. 2 и 3,б). Механизм действия этой «силы» является статистическим: он состоит в неравенстве вероятностей перепрыгнуть через барьер  $E_a$  за одну попытку (за время  $1/\nu$ ) из стабильных позиций, расположенных справа и слева от барьера (рис.2).

Одномерные уравнения диффузии в виде (13) и (14) можно обобщить для трехмерного случая:

$$\nabla \left[ D \left( \nabla C + \frac{C}{RT} \nabla U \right) \right] = \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (15)$$

$$\nabla \left( DK \nabla \frac{C}{K} \right) = \frac{\partial C}{\partial t}. \quad (16)$$

Хотя для конкретности уравнения (13) – (16) были получены на примере диффузии водорода в металлическом сплаве, никакая специфика этого примера



не была использована, и, соответственно, уравнения (13) – (17) справедливы и для общего случая диффузии примеси в неоднородных однофазных средах.

Кроме того, нетрудно показать, что уравнение (16) справедливо и в более общем случае, когда не только потенциальная энергия (энтальпия растворения), но и пространственная энтропия диффундирующей примеси меняется в пространстве. В этом случае константа равновесия  $K$  выражается через разность потенциалов Гиббса  $\Delta G$  (сравните с уравнением (4))

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (17)$$

и уравнение (16) можно записать в виде

$$\nabla\left[D\left(\nabla C + \frac{C}{RT}\nabla G\right)\right] = \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (18)$$

из которого уравнение (15) следует как частный случай.

### Проникновение водорода через мембрану из сплава переменного состава

Рассмотрим в качестве примера установившийся поток водорода через мембрану из металлического сплава (например, из V-Pd, рис. 1), состав которого варьируется в поперечном направлении. В этом случае в уравнение (14) следует решать при  $\partial C/\partial t = 0$

$$-D(x)K(x)\frac{d}{dx}\left[\frac{C(x)}{K(x)}\right] = \text{const} \quad (19)$$

с граничными условиями

$$x=0, \quad C=C_0, \quad x=L, \quad C=C_L. \quad (20)$$

где толщина мембраны,  $L$ , должна быть достаточно большой, чтобы приграничную концентрацию растворенных атомов H можно было считать равновесной, то есть в соответствии с законом Сивертса считать, что (уравнение (3))

$$C_0 = K(0)\sqrt{P_{\text{in}}}, \quad C_L = K(L)\sqrt{P_{\text{out}}}, \quad (21)$$

где  $P_{\text{in}}$  и  $P_{\text{out}}$  давления водорода на входной и выходной поверхностях мембраны соответственно. С учетом уравнения (12), решением задачи является

$$j = \frac{\sqrt{P_{\text{in}}} - \sqrt{P_{\text{out}}}}{\int_0^L \frac{1}{D(x)K(x)} dx}. \quad (22)$$

Заметим, что хотя поперечное распределение легирующего элемента,  $\eta(x)$ , является произвольным и, в частности, отнюдь не обязательно симметричным относительно поверхностей мембраны, проникающие потоки справа налево и слева направо равны (в соответствии с уравнением (22), инверсия  $P_{\text{in}}$  и  $P_{\text{out}}$  изменяет только направление потока, но не его величину).

Интересным вопросом является, возможно ли увеличение проникающего потока,  $j$ , за счет оптимизации распределения  $K$  по  $x$ , (с помощью надлежащего легирования)? Мы будем решать эту проблему при следующих условиях.

1) Концентрация растворенных атомов водорода,  $C$ , не должна превышать максимально допустимое значение,  $C_m$ . Например,  $C$  не должна превышать  $C_m = (H/Me)_m \approx 0,2$  для мембран на основе ванадия для предотвращения перехода из пластичного состояния в хрупкое [9]. Для того, чтобы выполнить это условие константа растворимости водорода,  $K$ , должна быть снижена легированием ванадия (например, палладием, рис. 1). Это снижение  $K$  может быть различным по толщине мембраны, и распределение  $K$  по  $x$  может быть оптимизировано таким образом, чтобы получить максимальный проникающий поток при заданных  $P_{in}$  и  $P_{out}$ .

2) Изменение  $\eta$  сказывается только на  $K$  (т. е. на  $U$ , смотри уравнение (4)), в то время как  $D$  (т. е.  $E_D$ ) остается постоянным (рис. 4). Это упрощающее предположение близко к реальности, когда легирующий элемент замещает атомы хозяина без изменения типа решетки (как в случае легирования ванадия палладием, рассмотренном выше [4, 5]). К тому же, случай, когда  $D = \text{const}$  дает пример «чистой» потенциальной диффузии.

Затем, в соответствии с уравнением (22),  $j$  будет максимальным, если  $K$  имеет максимальное допустимое значение при всех  $x$ . Это максимальное значение  $K(x)$  должно быть найдено из условия, что  $K(x)$  обеспечивает максимально допустимую концентрацию атомов H,  $C_m$ , для любых  $x$  при заданных  $P_{in}$  и  $P_{out}$ . Поэтому, во-первых, мы приходим к выводу, что, вопреки стандартному уравнению (1), постоянный поток через мембрану не только возможен, когда  $\text{grad}C = 0$ , но плотность проникающего потока достигает своего максимума, именно когда  $C = \text{const} = C_m$ .

Далее, принимая  $C = \text{const} = C_m$  и решая уравнение (14) относительно  $K(x)$  для стационарного случая с граничными условиями (см уравнения (20) и (21))

$$x = 0, \quad K = C_m / \sqrt{P_{in}}, \quad x = L, \quad K = C_m / \sqrt{P_{out}} \quad (23)$$

мы получаем оптимальное распределение  $K$  от  $x$ :

$$K(x) = \frac{C_m}{\sqrt{P_{in}}} \left( \frac{P_{in}}{P_{out}} \right)^{\frac{x}{2L}}, \quad (24)$$

С учетом уравнения (4), оптимальное распределение потенциальной энергии,  $U$  оказывается линейным (рис. 4.):

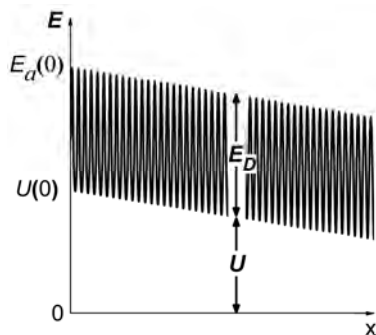


Рис. 4. Диаграмма потенциальной энергии для примеси в неоднородных средах, где изменяется только  $U$  (линейно), тогда как  $E_D$  остается постоянным

$$U = U(0) - \frac{1}{2} RT \ln \left( \frac{P_{\text{in}}}{P_{\text{out}}} \right) \frac{x}{L}. \quad (25)$$

Найденное оптимальное распределение  $K(x)$  обеспечивает максимальный проникающий поток,  $j_m$ , через *неоднородную* мембрану

$$j_m = D \frac{C_m}{2L} \ln \left( \frac{P_{\text{in}}}{P_{\text{out}}} \right), \quad (26)$$

который превышает максимальный проникающий поток через *однородную* мембрану в  $n$  раз

$$n = \frac{\ln(P_{\text{in}}/P_{\text{out}})}{2(1 - \sqrt{P_{\text{out}}/P_{\text{in}}})} \quad (27)$$

(заметим, что в случае однородной мембраны максимально допустимая концентрация растворенных атомов H,  $C_m$ , достигается только на входной поверхности). Например,  $P_{\text{in}}/P_{\text{out}} = 20$ , когда  $n \approx 2$ .

### Заключение

Стандартное уравнение диффузии в гетерогенных средах является неполным, и в результате неверным даже в некоторых простейших случаях изотермических однофазных сред. Причина заключается в том, что роль неоднородности среды в диффузионных явлениях связывается только с пространственными вариациями коэффициента диффузии, в то время как пространственные изменения потенциальной энергии диффундирующих частиц, вызванные их взаимодействием с неоднородной средой, не принимаются во внимание. Скорректированное уравнение указывает на наличие дополнительной движущей силы, которая делает возможным диффузию в направлении, противоположном тому, которое предписывается законом Фика даже в изотермической среде, когда нет каких-либо внешних силовых полей. Показано, что водородопроницаемость мембраны из металлического сплава может быть значительно увеличена, если легирующий элемент распределяется оптимальным образом.

Автор благодарит д-ра В. Алимова за его любезное содействие в подготовке статьи, а также профессору Л. Баскину за его интерес к работе.

### Список литературы

1. Fromm E. and Gebhardt E. Gase und Kohlenstoff in Metallen (Berlin: Springer; 1976).
2. Fukai Y. The metal-hydrogen system (Springer; 2nd ed., 2005).
3. Flanagan T., Sakamoto Y. Platinum Metals Rev. **37** (1), 26 (1993).
4. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Peredistov E. U., Livshits A. I. Int. J. Hydrog. Energy, **39**, 19682 (2014).

5. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Peredistov E. Yu. and Livshits A. I. *J. Membr. Sci.* **48**, 154 (2015).
6. Kampen van N. G. J. *Phys. Chem. Solid*, **49**, 673 (1988).
7. Christensen M. and Pedersen J. J. *Chem. Phys.* **119**, 5171 (2003).
8. Zhang Y. and Liu L. *American J. Sci.* **312**, 1028 (2012).
9. Yukawa H., Nambu T. and Matsumoto Y. *J. Alloys and Compounds*, **509**, 881 (2011).

## **THE EFFECT OF SPATIAL VARIATION IN POTENTIAL ENERGY ON THE DIFFUSION IN HETEROGENEOUS MEDIA**

*A. I. Livshits*

Bonch-Bruевич Saint-Petersburg State University, 22/1 prospekt Bolshevikov,  
St. Petersburg 193232, Russia

The standard equation of diffusion in heterogeneous media is found to be incomplete. The effect of heterogeneity on diffusion phenomena is commonly considered to be caused by only spatial variations of diffusion coefficient while the spatial difference in the potential energy of diffusing particles due to their interactions with the inhomogeneous medium is not taken into consideration. The possibility of new transport phenomena in heterogeneous media follows from the corrected equation. In particular the great increase of hydrogen permeability through the membranes of metallic alloy is turned out possible due to an optimization of spatial distribution of the alloy composition.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ТРИТИЯ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

И. Н. Иосилевич, В. А. Королев, М. В. Глаголев, Н. Т. Казаковский

ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров  
iin@mail.ru

*Объектом исследований являются палладиевые катализаторы промышленного изготовления АПН и К-ПГ. Цель работы – исследование процесса окисления трития на палладиевых катализаторах для совершенствования технологий очистки газовых сред от трития. В ходе работы выбрана и обоснована методика исследований кинетики окисления трития на катализаторах при начальных концентрациях трития в воздухе менее  $10^7$  Бк/м<sup>3</sup>. Процесс окисления трития на катализаторах описывается реакцией 1-го порядка. Значения констант эффективных скоростей окисления в интервале температур от 273 до 573 К составляют от 0,21 л/(мин·г) до 0,26 л/(мин·г). При увеличении содержания влаги в катализаторах до 1,4–4,3 % массовых значения констант уменьшаются в 5–30 раз. Наличие СО в воздухе более 1 % объемных приводит к торможению и прекращению процесса окисления трития на катализаторах при комнатной температуре. При температурах более 383 К СО не оказывает влияния на кинетику окисления трития. Наличие в воздухе СО<sub>2</sub> до 8 % объемных также не оказывает влияния на кинетику окисления трития при комнатной температуре. Полученные результаты можно использовать для совершенствования технологий и модернизации систем газоочистки, применяемых в промышленности и исследовательских лабораториях при работах с тритием, а также при разработке пробоотборников для измерения фоновых концентраций трития в воздухе.*

### Введение

В мире имеется значительное количество объектов научной и технической деятельности, вырабатывающих или использующих тритий и его оксид [1]. Научная и производственная деятельность этих объектов приводит к загрязнению окружающей среды тритием и его соединениями. Поэтому уменьшение поступления трития в окружающую среду, с одной стороны, и измерение фоновых концентраций трития в воздухе, с другой стороны, является актуальной задачей.

Для сокращения выбросов трития в атмосферу используют различные системы газоочистки, основанные на окислении трития и последующей адсорбции НТО на сорбентах [2]. Принцип окисления используется также при измерениях средних за некоторый период фоновых концентраций трития в воздухе с помощью пробоотборников. При этом окисление трития осуществляют, как правило, на оксидах металлов или кислородом воздуха на различных ката-

лизаторах. Чаще всего используют оксид меди и в качестве катализаторов материалы с палладиевым или платиновым покрытием.

В настоящее время отечественной промышленностью не выпускаются катализаторы, специально предназначенные для окисления изотопов водорода, в том числе трития. Поэтому изучение имеющихся промышленных катализаторов, с точки зрения возможности их использования для окисления трития, представляет практический интерес.

Целью настоящей работы являлись исследования кинетики окисления трития на промышленно выпускаемых палладиевых катализаторах АПН и К-ПГ. Ранее кинетика окисления трития на данных катализаторах не изучалась.

## 1. Экспериментальная часть

### 1.1. Применяемые материалы

Для проведения опытов использовали катализаторы АПН и К-ПГ, изначально предназначенные для очистки бутиленбутадиеновой фракции от ацетиленовых соединений методом гидрирования на неподвижном слое [3].

Оба катализатора представляют собой палладий, нанесенный на поверхность гранул («корочный» тип пропитки) оксида алюминия. Основные характеристики катализаторов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики катализаторов АПН и К-ПГ

Наименование показателя	Требования ТУ	
	АПН ТУ 6-02-7-228-89	К-ПГ ТУ 6-09-5514-89
Внешний вид	Гранулы от светло-серого до темно-серого и бежевого цвета. Допускаются сколы и неравномерное окрашивание гранул.	Гранулы от серого до черного цвета. Допускается наличие расколотых гранул.
Диаметр гранул, мм	4–5	2,6–3,0
Длина гранул, мм	5–15	3–7
Фракционный состав: массовая доля фракции	более 3,5 мм не менее 98 %	более 3 мм не менее 98 %
	менее 3,5 мм не более 2 %	менее 3 мм не более 2 %
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,45–0,65	0,58–0,72
Массовая доля палладия	0,9–1,1	1,8–2

Для создания необходимых концентраций трития в газе (воздухе) использовали диффузионный источник трития, способный создавать концентрацию трития от  $1,8 \cdot 10^5$  до  $4 \cdot 10^7$  Бк/м<sup>3</sup>.

## 1.2. Методика исследований

### 1.2.1. Выбор и обоснование методики исследований

Для изучения кинетики окисления трития необходимо либо непосредственно регистрировать изменения содержания реагирующих компонентов (или продукта окисления – воды) в системе, либо регистрировать параметры, косвенно связанные с протеканием реакции. В первом случае можно использовать методы хроматографического или масс-спектрометрического анализов. Во втором случае можно регистрировать, например, тепловыделение или изменения давления газа в ходе реакции.

С методической точки зрения постановка опытов должна быть таковой, чтобы можно было пренебречь диффузионным переносом реагирующих компонентов к катализатору и выделить непосредственно саму стадию окисления. Кроме этого желательна непрерывная регистрация кинетики процесса.

При таких требованиях (малая концентрация трития и непрерывность регистрации) вышеотмеченные методы исследования окисления трития непригодны.

Непрерывность регистрации малых концентраций трития в ходе реакции окисления можно осуществлять с помощью ионизационной камеры проточного типа. Для сведения же к минимуму влияния стадии диффузионного переноса на общий процесс окисления трития необходим принудительный подвод реагирующих компонентов к катализатору со скоростью, превышающей скорость окисления трития.

Исходя из выше перечисленных требований, нами для проведения экспериментов была выбрана схема, представленная на рис. 1.

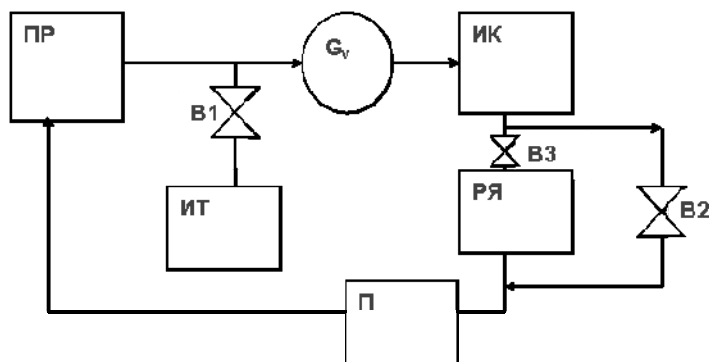


Рис. 1. Принципиальная схема установки для проведения опытов: ПР – побудитель расхода;  $G_v$  – ротаметр; ИК – ионизационная камера; РЯ – рабочая ячейка с катализатором; П – ячейка с цеолитом; ИТ – источник трития; V1, V2, V3 – вентили

Согласно [2] при циркуляции по замкнутому контуру газа, содержащего тритий, через какой-либо блок очистки справедливо общее уравнение:

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{G_v}{V_k} \frac{K-1}{K} \tau\right), \quad (1)$$

где  $A$ ,  $A_0$  – активности трития в контуре, соответственно на текущий и начальный моменты времени;  $G_V$  – объемный расход газа;  $V_K$  – свободный внутренний объем контура;  $K$  – коэффициент очистки, определяемый как отношение активностей трития в газе до и после очистки;  $\tau$  – время очистки.

В случае если очистка воздуха в контуре от трития производится путем его окисления и поглощения НТО на катализаторе, концентрация кислорода много больше концентрации изотопов водорода, скорость подвода реагирующих компонентов к катализатору больше скорости окисления и скорость поглощения образующегося НТО больше скорости окисления трития, можно предположить, что скорость уменьшения активности трития в газе будет прямо пропорциональна текущей концентрации трития и активной поверхности катализатора (или его массе):

$$\frac{dA}{d\tau} = -K_{\text{эф}} C m_{\text{кат}}, \quad (2)$$

где  $A$  – активность трития в газовой фазе контура на текущий момент времени;  $K_{\text{эф}}$  – константа эффективной скорости окисления и поглощения трития на катализаторе,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $C$  – концентрация трития в газе;  $m_{\text{кат}}$  – масса катализатора.

При условии, что  $V_K$  много больше объема рабочей ячейки и объема соединительных коммуникаций можно положить  $A \approx V_K C$ , где  $C$  есть, по существу, непосредственно измеряемая средняя концентрация трития в ионизационной камере. При выше сформулированных предположениях и условиях кинетика процесса окисления трития, после интегрирования уравнения (2), описывается уравнением:

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{m_{\text{кат}} K_{\text{эф}} \tau}{V_K}\right), \quad (3)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация трития в газе

Используя уравнение (3) для обработки кинетических данных, можно определить константы эффективных скоростей окисления трития на катализаторе и оценить отклонения наблюдаемой кинетики от предполагаемого механизма процесса в целом.

С целью проверки правильности выбранной методики и выбора оптимального значения расхода воздуха были проведены предварительные опыты, результаты которых представлены на рис. 2.

Перед началом опыта ионизационная камера и используемые соединительные трубопроводы продувались сухим баллонным воздухом объемом не менее 10 объемов камеры. Объем камеры составлял 20 литров. Общий внутренний объем контура составлял  $\approx 22$  литра. Затем в режиме циркуляции по замкнутому контуру (при заглушенной рабочей ячейке) произвели накачку контура от источника трития до концентрации  $\approx 5,2 \cdot 10^6$  Бк/м<sup>3</sup>. После этого закрывали источник, открывали рабочую ячейку и осуществляли принудительную продувку катализатора в режиме замкнутого контура с объемным расходом воздуха от 6 до 11 л/мин. Рабочая ячейка представляла собой цилиндрическую камеру высотой 120 мм с внутренним диаметром 60 мм. Масса образцов была выбрана таким образом, чтобы толщина насыпного слоя ката-



лизатора соответствовала характерной длине гранул катализатора и составляла, как правило, от 17 до 25 г. Образующаяся в ходе опыта НТО практически вся оставалась на катализаторе, что было подтверждено методом барботирования [2]: отсутствие НТО в потоке воздуха после рабочей ячейки.

Погрешности измеряемых в ходе опыта величин составляли: 25 % – для текущей концентрации трития; 6 % – для объемного расхода воздуха, 1 с – для текущего времени, 0,5 К – для температуры воздуха.

Из результатов, представленных на рис. 2, следует, что кинетика окисления и поглощения трития на катализаторе описывается практически идеальной экспоненциальной функцией. Из этих же результатов следует, что в реализованном интервале расходов воздуха кинетика процесса практически не зависит от расхода воздуха. Следовательно, подвод реагирующих компонентов к катализатору осуществлялся со скоростью большей, чем скорость окисления трития на катализаторе. Это свидетельствует о правильности выбранной методики и, следовательно, постоянная, входящая в показатель экспоненты, представляет собой константу эффективной скорости окисления трития на катализаторе. В дальней

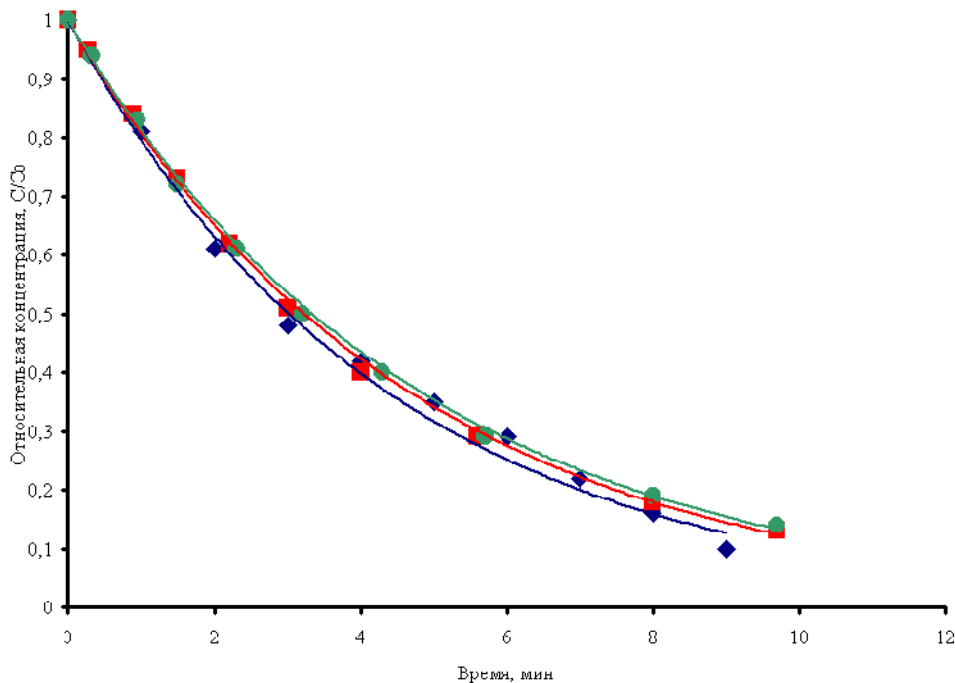


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации трития в замкнутом объеме от времени при различных значениях расхода воздуха ( $C_0 = 5,2 \cdot 10^6$  Бк/м<sup>3</sup>,  $\varphi_{\text{возд}} = 2$  %,  $T = 299$  К):  
 ◆ – опыт 1:  $m_{\text{кат}} = 21,6$  г,  $G_V = 11$  л/мин,  $C/C_0 = e^{-0,230t}$ ,  $K_{\text{эф}} = 0,23$  мин<sup>-1</sup>;  
 ■ – опыт 2:  $m_{\text{кат}} = 21,6$  г,  $G_V = 11$  л/мин,  $C/C_0 = e^{-0,215t}$ ,  $K_{\text{эф}} = 0,215$  мин<sup>-1</sup>;  
 ● – опыт 3:  $m_{\text{кат}} = 21,6$  г,  $G_V = 6$  л/мин,  $C/C_0 = e^{-0,208t}$ ,  $K_{\text{эф}} = 0,208$  мин<sup>-1</sup>

Незначительное уменьшение (в пределах 5 %) значения  $K_{\text{эф}}$  за 3 опыта могло быть обусловлено увеличением влажности катализатора в ходе опытов.

### 1.2.2. Выбор условий подготовки катализатора

Известно [4], что активность катализаторов зависит от состояния и величины его активной поверхности. В частности, при хранении и регулярном использовании активная поверхность катализатора может отравляться, что приводит к уменьшению его каталитической активности. Поэтому периодически необходимо проводить восстановление (активацию) катализатора. Для палладиевых катализаторов на основе оксида алюминия активация заключается в обезвоживании его при нагреве и удалении оксидной пленки путем прогрева в водороде [2].

С целью определения и использования в дальнейшем оптимальных условий активации для исследуемых катализаторов были проведены опыты, в которых исследовалось влияние различных условий активации на величину  $K_{эф}$ . Полученные результаты представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что результаты опытов 4–6 и 16–17 отличаются от среднего на  $\approx 30\%$ . Меньшее значение  $K_{эф}$  в опытах 16–17 можно объяснить недостаточно высокой температурой для удаления всей влаги из катализатора на открытом воздухе (в отсутствие вакуумной откачки). Большее значение  $K_{эф}$  в опытах 4–6 можно объяснить тем, что данный катализатор ранее неоднократно использовался, что привело к заметному его отравлению. Поэтому было недостаточно одного цикла прогрева в водороде для его полного восстановления.

Таблица 2

Значения констант эффективных скоростей окисления трития на катализаторе при комнатной температуре от 292 до 299 К, после проведения активации в различных режимах

Номер опыта	Катализатор	Режим активации	$K_{эф}$ , мин <sup>-1</sup>
1	АПН	Обезвоживание при температуре 723 К до $P_{ост} \approx 1$ Па, прогрев в водороде при температуре 723 К 7 ч	0,23
2			0,22
3			0,21
4		2 цикла активации с режимами как и в опытах 1–3.	0,32
5			0,31
6			0,30
7		Образец со сроком хранения 8 сут в рабочей ячейке после опытов 4–6	0,24
8			0,23
9			0,26
10		1 цикл активации с режимами, как и в опытах 1–3, хранение в азоте 70 сут	0,25
11			0,24
12			0,23
13		1 полный цикл активации, увлажнение, обезвоживание при температуре 723 К до $P_{ост} \approx 7$ Па	0,25
14			0,23
15			0,21
16	К-ПГ	Обезвоживание при температуре 623 К 3 ч на открытом воздухе.	0,16
17			0,16
18		Обезвоживание при температуре 723 К до $P_{ост} \approx 13$ Па, прогрев в водороде при температуре 723 К в течение 4 ч	0,25
19			Обезвоживание при 723 К до $P_{ост} \approx 7$ Па.
20	То же	0,23	
			Среднее: 0,24; $h = 18\%$

Если исключить вышеотмеченные выпадающие результаты, то для среднего значения  $\bar{K}_{\text{эф}}$  получим:  $\bar{K}_{\text{эф}} = 0,23 \text{ мин}^{-1}$ ); коэффициент вариации  $h = 7 \%$ , что свидетельствует о слабом влиянии других режимов активации на величину  $K_{\text{эф}}$ . Исходя из полученных результатов, для дальнейшей работы с катализаторами (не находившихся ранее в длительной эксплуатации) был выбран единый режим активации:

– обезвоживание катализатора путем нагрева его до температуры 723 К при вакуумной откачке до остаточного давления от 7 до 10 Па;

– прогрев в водороде при температуре 723 К и давлении водорода от 86 до 90 кПа в течение 4 ч.

## 2. Результаты и их обработка

В табл. 3 и на рис. 3 представлены константы эффективных скоростей окисления трития на катализаторах АПН и К-ПГ при различных степенях их влажности. Увлажнение катализаторов производили путем выдержки образцов в замкнутом объеме с относительной влажностью воздуха не менее 90 %. Влажность катализатора определяли весовым методом. Для большей наглядности показаны данные отношения  $K_{\text{эф}}$  к  $K_{\text{эф}}$  сухого катализатора ( $K_{\text{эф}}^0$ )

Таблица 3

Константы эффективных скоростей окисления трития при комнатной температуре на катализаторах АПН и К-ПГ при различной влажности ( $\varphi_{\text{кат}}$ )

АПН	$\varphi_{\text{кат}}, \%$	0	0,55	1	1,8	2,6	4,3
	$K_{\text{эф}}, 1/\text{мин}$	0,259	0,245	0,194	0,097	0,018	0,006
	$K_{\text{эф}}/K_{\text{эф}}^0$	1	0,92	0,73	0,44	0,08	0,03
К-ПГ	$\varphi_{\text{кат}}, \%$	0	0	0,45	1	1,5	2
	$K_{\text{эф}}, 1/\text{мин}$	0,174	0,171	0,088	0,078	0,049	0,035
	$K_{\text{эф}}/K_{\text{эф}}^0$	1	0,99	0,5	0,44	0,28	0,19

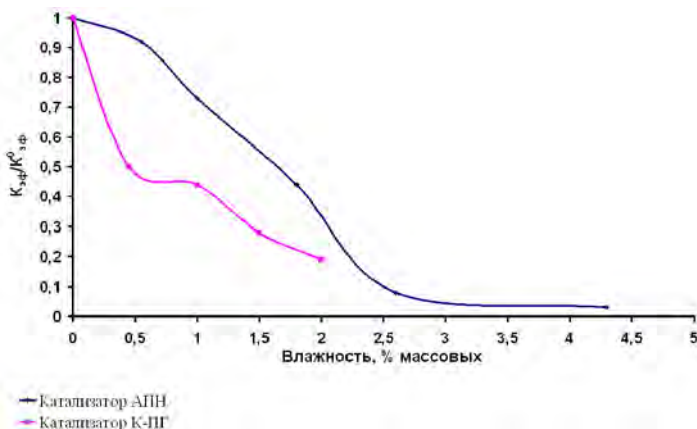


Рис. 3. Зависимость относительной константы скорости окисления трития от влажности катализатора

В табл. 4 представлены результаты определения  $K_{\text{пог}}$  – коэффициента поглощения трития на катализаторе К-ПГ при комнатной температуре в зависимости от соотношения массы катализатора и расхода воздуха через него. Коэффициент поглощения трития на катализаторе характеризует эффективность очистки воздуха от трития за однократное обращение воздуха в контуре и определяется как:

$$K_{\text{пог}} = 1 - 1/K, \quad (4)$$

где  $K$  – коэффициент очистки, присутствующий в уравнении (1).

Сопоставляя уравнения (1) и (3) с учетом уравнения (4) получаем уравнение, связывающее  $K_{\text{пог}}$  и  $K_{\text{эф}}$ :

$$K_{\text{пог}} = (K_{\text{эф}} V_{\text{к}}) / G_V, \quad (5)$$

где  $V_{\text{к}}$  – внутренний свободный объем контура, л;  $G_V$  – объемный расход воздуха, л/мин;  $K_{\text{эф}}$  в уравнении (5) имеет размерность 1/мин.

Т а б л и ц а 4

Зависимость коэффициента поглощения трития от соотношения массы катализатора и расхода воздуха

$m_{\text{кат}}/G_V$ , (г·мин)/л	0,55	2,35	2,9	4,55	6,6	8,35	8,6	16,7	24,1	30,6
$K_{\text{пог}}$	0,26	0,58	0,58	0,68	0,64	0,64	1,17	1,17	1,2	1,2

На рис. 4 представлены результаты исследования кинетики окисления трития при комнатной температуре на катализаторе К-ПГ при отсутствии и наличии СО в воздухе.

На рис. 5 представлены результаты исследований кинетики окисления и поглощения трития при повышенных температурах, при наличии в контуре СО, катализатора и цеолита.

Во всех опытах, проводимых при повышенных температурах, после рабочей ячейки с катализатором помещали ячейку с цеолитом NaA. Это делалось с целью улавливания (поглощения) НТО, которая могла десорбироваться с катализатора при повышенных температурах.

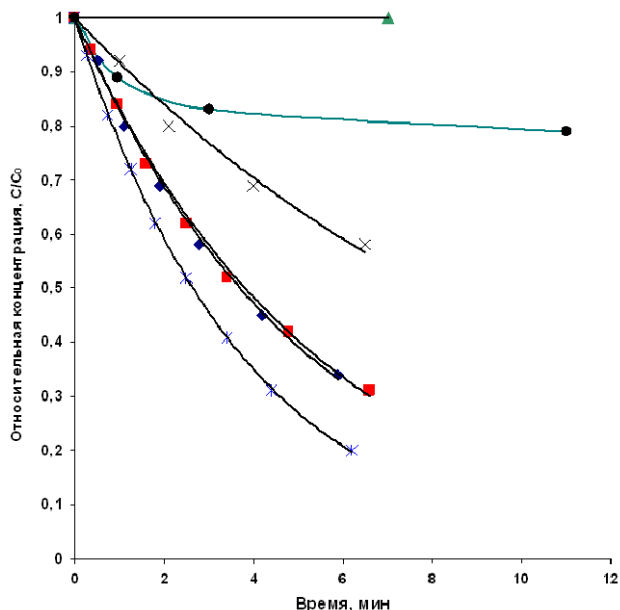


Рис. 4. Влияние CO на окисление трития при комнатной температуре: опыт 9: воздух,  $K_{эф} = 0,187 \text{ мин}^{-1}$ ; опыт 10: воздух,  $K_{эф} = 182 \text{ мин}^{-1}$ ; опыт 11: воздух +10,5 % CO,  $K_{эф} < 0,0012 \text{ мин}^{-1}$ ; опыт 12: воздух,  $K_{эф} = 0,088 \text{ мин}^{-1}$ ; опыт 13: воздух,  $K_{эф} = 0,262 \text{ мин}^{-1}$ ; опыт 15: воздух +1 % CO,  $K_{эф} = 0,025 \text{ мин}^{-1}$

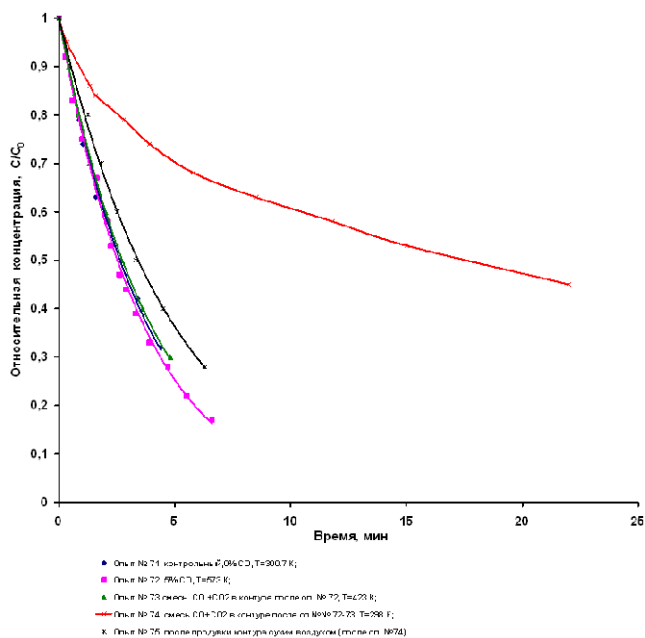


Рис. 5. Кинетика поглощения трития в замкнутом контуре, содержащем катализатор и цеолит при различных температурах и содержании CO в воздухе

### 3. Обсуждение результатов

Во-первых, необходимо отметить, что исследованные катализаторы АПН и К-ПГ близки между собой по своим каталитическим свойствам: отличия констант эффективных скоростей окисления трития при комнатной температуре на предварительно активированных катализаторах находятся в пределах погрешности используемой методики  $\approx 30\%$ , несмотря на 2-х кратное различие в содержании палладия (см. табл. 2, 3). Это может быть обусловлено близкими удельными активными поверхностями за счет различий, например, в толщине пленки палладия на оксиде алюминия.

Результаты, представленные в табл. 3 и на рис. 3, показывают, что по мере увеличения влажности катализаторов их каталитическая активность уменьшается. Очевидно, это обусловлено сорбцией воды на поверхности палладия, потому что после проведения активации (обезвоживания) катализатора его каталитическая активность восстанавливается. Различное влияние влажности для катализаторов может быть связано с различным распределением адсорбированной воды на гранулах катализатора. Исходя из полученных результатов, можно рекомендовать допустимые влажности при эксплуатации катализаторов: 1 % массовых – для К-ПГ, 2 % массовых – для АПН, при которых значения  $K_{эф}$  уменьшаются не более чем в 2 раза.

Результаты, приведенные в табл. 4, представляют непосредственный практический интерес для систем очистки воздуха от трития. Из этих результатов следует, что значения коэффициента поглощения увеличиваются с увеличением отношения массы катализатора к расходу воздуха и в интервале численных значений этого отношения 5–10 достигают максимума и далее остаются постоянными.

Из рис. 4 видно, что после введения в воздух (в контур) СО в количестве 10,5 % объемных процесс окисления трития практически останавливается (опыт 11). Перед проведением опыта 12 этот же образец был продут сухим азотом объемом  $\approx 400$  литров в течение 40 мин. Это привело к частичному восстановлению каталитической активности катализатора. При последующем введении в контур 1 % объемных СО процесс окисления трития (на следующем образце) сначала наблюдается (до степени окисления  $\approx 15\%$ ), затем практически прекращается. Таким образом, из представленных на рис. 5 результатов следует, что наличие СО в воздухе, в количестве от 1 до 10,5 % объемных, приводит к уменьшению каталитической активности катализатора при комнатной температуре, вплоть до практически полной его пассивации.

Из рис. 5 видно (опыты 71–72), что кинетические кривые окисления и поглощения трития при комнатной температуре (в отсутствие СО) и при температуре 573 К (при начальном содержании СО 5 % объемных) практически совпадают. Это говорит о подавлении пассивирующего эффекта СО при повышенных температурах.

Снижение температуры в опыте 73 до 423 К не привело к существенному изменению кинетики окисления и поглощения трития: значение  $K_{эф}$  уменьшилось всего на  $\approx 10\%$ . Но, при охлаждении до комнатной температуры пассивирующий эффект СО уже заметно проявляется (опыт 74). При этом

следует учесть, что после проведения опытов при повышенных температурах (72, 73) часть СО должна была окислиться на катализаторе до  $\text{CO}_2$ . В следующей серии опытов 76–80 более подробно исследовали кинетику окисления и поглощения трития в интервале температур от 373 до 473 К. В начале опыта 76 наблюдали относительно резкий дополнительный разогрев катализатора на  $\approx 25$  К, что косвенно свидетельствовало об интенсивном окислении СО на катализаторе. Данная серия опытов показала, что пассивирующий эффект СО устраняется и при температурах от 393 К до 423 К. В опыте 80 после охлаждения, при комнатной температуре, пассивирующий эффект практически не проявился, что объясняется окислением СО до  $\text{CO}_2$ .

### Закключение

1. Разработана методика для исследования кинетики окисления трития на палладиевых катализаторах, при концентрациях трития в воздухе менее  $10^7$  Бк/м<sup>3</sup>.

2. Установлено, что кинетика окисления трития на палладиевых катализаторах АПН и К-ПГ в интервале температур от 273 до 573 К описывается экспоненциальной функцией  $C = C_0 \exp\left(-\frac{m_{\text{кат}} K_{\text{эф}} \tau}{V_{\text{к}}}\right)$ , с коэффициентом корреляции не менее 0,99. Константы эффективных скоростей окисления трития в вышеуказанном интервале температур слабо зависят от температуры и составляют от 0,21 до 0,26 л/(мин·г).

3. Исследована кинетика окисления трития на катализаторах АПН и К-ПГ при различных содержаниях адсорбируемой ими влаги. Получено, что с увеличением содержания влаги в катализаторах до 1,4–4,3 % массовых значения  $K_{\text{эф}}$  уменьшаются в 5–30 раз. Исходя из полученных результатов, можно рекомендовать допустимые при эксплуатации значения содержания влаги в катализаторах: 1 % массовых – для К-ПГ, 2 % массовых – для АПН, при которых значения  $K_{\text{эф}}$  уменьшаются не более чем в 2 раза.

4. Установлено, что наличие СО в воздухе в количестве от 1 до 10,5 % объемных приводит при комнатной температуре к пассивации катализатора, замедлению и практически к прекращению процесса окисления трития. При последующем нагреве катализатора до температур от 393 до 423 К его каталитическая активность восстанавливается. При начальной температуре катализатора от 393 до 573 К введение в воздух СО до 15 % объемных не приводит к заметному изменению кинетики окисления трития. В качестве рабочей температуры катализатора, при наличии СО в воздухе, можно рекомендовать интервал от 403 до 413 К.

5. Наличие  $\text{CO}_2$  в воздухе, по крайней мере до 8 % объемных, не влияет на каталитическую активность катализатора.

6. Полученные результаты рекомендуется использовать при разработке и совершенствовании технологий очистки газовых сред от трития. Эти результаты также можно использовать при разработке пробоотборников трития для определения средних (за некоторый период) фоновых концентраций НТ в воздухе.

**Список литературы**

1. Эванс Э. Тритий и его соединения. М.: Атомиздат, 1970.
2. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 193–195.
3. Катализатор палладий на активном оксиде алюминия (К-ПП). Технические условия ТУ 6-09-5514-89, [WWW.vecatalys.ru](http://WWW.vecatalys.ru).
4. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М.: Госхимиздат, 1959.



# ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ДЕСОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТДС-ЭКСПЕРИМЕНТА

Е. К. Костикова<sup>2</sup>, Ю. В. Заика<sup>1</sup>

Институт прикладных математических исследований КарНЦ РАН, Петрозаводск  
<sup>1</sup>zaika@krc.karelia.ru, <sup>2</sup>fedorova@krc.karelia.ru

*Рассматривается дегазация образца конструкционного материала (пластины), предварительно насыщенного водородом. Используется метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС), позволяющий измерять поток водорода с поверхности в широком диапазоне рабочих температур. Вычислительные эксперименты в рамках принятой модели (нелинейная краевая задача) показывают, что наличие нескольких пиков термодесорбции не обязательно связывать с различными энергиями связи в ловушках – это может быть обусловлено соотношением энергий активации десорбции и диффузии.*

*Предложен метод оценки параметров десорбции (эффективной рекомбинации) и диффузии в нестационарных температурных условиях, когда поверхностные и объемные процессы существенно влияют друг на друга. В случае известного коэффициента диффузии представлен графический метод оценки более «неуловимых» параметров десорбции (аналог метода Дайнеса–Бэррера определения коэффициента диффузии по кривой проницаемости). В общем случае предложена методика параметрической идентификации модели на основе параболической аппроксимации и техники сопряженных уравнений математической физики. Определяемый экспериментально поток термодесорбции входит под знак интеграла, что нацелено на определенную помехоустойчивость. Приведены результаты численных экспериментов с данными по никелю и вольфраму.*

## Введение

Интерес к взаимодействию водорода с различными материалами носит многоплановый характер [1–9]. Достаточно упомянуть задачи энергетики, защиты металлов от водородной коррозии, проектирования химических реакторов, ракетостроения. В термоядерных реакторах (в отдаленной перспективе) предполагается использование трития, возникает проблема его возможных диффузионных утечек и накопления в конструкционных материалах. Гидриды позволяют удерживать большое количество водорода. С этим связаны перспективы использования водородных аккумуляторов. На обратимом легировании металлов водородом основаны процессы пластифицирования и термоводородной обработки титановых сплавов. Энтузиасты говорят не только о водородной

энергетике, но и о водородной экономике [7]. Для повышения эффективности экспериментальных исследований, решения прикладных задач и обобщений необходимы математические модели взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами и методы их параметрической идентификации. Лимитирующими являются не только диффузионные процессы внутри металла, но и физико-химические явления 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 кривых.

Адсорбция, растворение, диффузия являются самостоятельными предметами теоретических и экспериментальных исследований. В комплексных моделях, учитывающих динамическую взаимосвязь относительно элементарных стадий, возрастают сложности решения задачи параметрической идентификации. И дело не только в математических трудностях (высокая чувствительность к погрешностям входных данных и вычислений). С одной стороны, увеличение числа параметров упрощает задачу модельной аппроксимации измерений. С другой стороны, без учета информативности экспериментальной методики растет риск потери единственности набора значений параметров. Цель экспериментов на «малых» лабораторных образцах обычно состоит именно в последующем прогнозе поведения «стенки, бака, ...». В этом контексте единственность имеет принципиальное значение при выборе компромисса между детализацией модели и реальными возможностями ее идентификации по экспериментальным данным.

В статье [10, 2015 г.] приведены обзор и библиография по интерпретации результатов термодесорбционных экспериментов. В условиях вакуумирования граничные концентрации водорода полагаются нулевыми (хотя в статье и упоминается, что это существенное упрощение), а возникновение пиков ТДС-спектра объясняется различными типами ловушек в объеме материала. Оценка энергий активации ловушек – отдельная тема. Нулевые же граничные условия формально (в рамках модели) исключают анализ влияния физико-химических процессов вблизи поверхности. Это может исказить прогноз накопления (того же трития) за длительное время эксплуатации конструкционного материала.

В данной работе предполагается, что материал достаточно однороден и можно пренебречь захватом в объеме (растворенный водород диффузионно подвижен). Но граничные условия учитывают баланс диффузионного притока к поверхности и квадратичной десорбции. Взаимодействие этих процессов регулирует концентрацию и на длительном промежутке времени. При определенном соотношении энергий активаций возникает двухпиковая структура. Принятая модель (уравнение диффузии и граничные условия с квадратичной нелинейностью) используется при решении различных задач водородного материаловедения (см., [4, 5]). Данная работа посвящена анализу чувствительности к вариациям параметров и разработке метода решения обратной задачи параметрической идентификации с учетом информативности ТДС-эксперимента.

### Математическая модель

Для полноты изложения представим отдельно составляющие модели, что позволяет оценить пределы ее адекватности и возможности модификаций (в зависимости от особенностей конкретной реализации ТДС-эксперимента).

*Краевая задача.* Рассмотрим перенос водорода в образце тестируемого металла, сплава (пластине толщины  $l$ ). Нагрев медленный, практически равномерный, так что диффузионный поток можно считать пропорциональным градиенту концентрации. Примем стандартную модель диффузии:

$$\partial_t c(t, x) = D(T) \partial_x^2 c(t, x), \quad (t, x) \in Q_t. \quad (1)$$

где  $t$  – время,  $Q_t = (0, t)(0, l)$ ;  $c(t, x)$  – концентрация диффундирующего атомарного водорода. Полагаем, что коэффициент диффузии  $D$  зависит от температуры  $T(t)$  по закону Аррениуса с предэкспонентой  $D_0$  и энергией активации  $E_D$  ( $R$  – универсальная газовая постоянная):  $D = D_0 \exp\{-E_0/[RT(t)]\}$ . Известны более детализированные модели переноса. В частности, можно учесть несколько каналов диффузии (транскристаллическую, по границам зерен, вдоль дефектов) с взаимобменом между ними [3]. Модели, когда вместо пластины нагревается порошок гидрида представлены в [11, 12]. В контексте обратной задачи ориентируемся только на лимитирующие факторы, эффективные характеристики переноса и реальные возможности ТДС-метода. Идентификация модели водородопроницаемости при постоянной в течение эксперимента температуре рассмотрена, например, в [13].

Начальные данные  $c(0, x) = \varphi(x)$ ,  $x \in [0, l]$ , уточним позже. В качестве граничных условий примем уравнения

$$\mu s(T) p_{0,l}(t) - b(T) c_{0,l}^2(t) = \mp D(T) \partial_x c \Big|_{0,l}. \quad (2)$$

$c_{0,l} \equiv c(t, x) \Big|_{x=0,l}$ . Здесь  $\mu$  – кинетический коэффициент;  $p_0(t)$ ,  $p_l(t)$  – давления газа ( $H_2$ ) с соответствующих сторон пластины;  $s(T) = s_0 \exp\{-E_s/[RT(t)]\}$  – коэффициент, отражающий тот факт, что только малая часть «налетающего» молекулярного водорода окажется в форме абсорбированных атомов. Если подсчет баланса потоков вести в атомах и  $s$  интерпретировать как «долю», то формально можно заменить  $s$  на  $2s$ , что непринципиально для обратной задачи оценки множителя при  $\mu r$ . Индексы  $0, l$  в общем случае означают возможность несимметричного эксперимента. С учетом «усреднения» многостадийного процесса коэффициент *объемной десорбции*  $b = s_0 \exp\{-E_b/[RT(t)]\}$  в граничном условии (2) является *эффективным коэффициентом рекомбинации* [4].

Можно дополнительно выделить модельную поверхность и представить плотность потока адсорбции атомов Н выражением  $2s\mu r[1-\theta]^2$ , где  $\theta$  – степень заполнения поверхности. Тогда понадобится и модель растворения. Опираясь на интегральные (эффективные) показатели, будем считать, что на отрезке времени регистрации потока термодесорбции (для последующей математической обработки) выполняется  $\theta \ll 1$ . Ограничимся балансом в форме (2)

без излишней в рамках данной статьи детализации. Зависимостью кинетической константы от температуры ( $\mu \propto 1/\sqrt{T}$ ) обычно пренебрегают на фоне экспоненты в  $s(T)$ . Формально в обратной задаче можно объединить в  $s(T)$  «всю зависимость» от  $T$ , не считая, возможно,  $s(T)$  аррениусовским параметром.

В модели фигурирует как молекулярный, так и атомарный водород. Для единообразия подсчет будем вести в атомах:  $[c] = 1/\text{см}^3$ ,  $[Dc_x] = [J] = 1/\text{см}^2 s (J \equiv bc^2)$ . В равновесии (когда  $p_{0,l} = \bar{p} = \text{const}$  и все производные равны нулю) получаем концентрацию  $\bar{c} \propto \sqrt{\bar{p}}$ , что соответствует диапазону адекватности закона Сивертса.

Остановимся для определенности на следующем варианте ТДС-эксперимента. В камеру с лентой (тонкой пластиной) из исследуемого материала подается водород в газовой фазе при сравнительно большом постоянном давлении  $\bar{p}$ . Образец нагрет до температуры  $\bar{T} = \text{const}$  с целью увеличения скорости сорбции. После насыщения до равновесия он быстро охлаждается (отключается ток нагрева). В режиме последующего постоянного вакуумирования камеры пластина снова нагревается ( $t_0 = 0, t \geq 0$ ). Ограничиваемся такими скоростями нагрева, чтобы практически  $T(t,x) = T(t)$ ,  $D = D(T)$ . С помощью масс-спектрометра измеряется давление молекулярного водорода в вакуумной камере, обусловленное десорбцией с поверхности. Полагаем, что вакуумная установка достаточно мощная, нагрев медленный, так что ресорбцией при дегазации пренебрегаем ( $t \geq 0 \Rightarrow \mu sp \approx 0$ ). Отметим, что используется и электрохимический метод предварительного насыщения, криогенные температуры охлаждения – это потребует соответствующих непринципиальных изменений в последующих математических выкладках.

Для упрощения обозначений примем сокращенную запись (знак тождества означает равенство по определению):  $b(t) \equiv b(T(t))$ ,  $D(t) \equiv D(T(t))$ ,  $s(t) \equiv s(T(t))$ . Для рассматриваемого варианта ТДС-эксперимента имеет место симметрия:

$$p(t) = p_0(t) = p_l(t), c_0(t) = c_l(t), D(t)\partial_x c|_0 = -D(t)\partial_x c|_l, \varphi(x) = \varphi(l-x).$$

Плотность потока десорбции  $J(t) \equiv b(t)c_{0,l}^2(t)$ . В указанных условиях можно считать  $p \propto J$  (коэффициент пропорциональности определяется конкретными характеристиками экспериментальной установки). Входными данными для обратной задачи является  $J(t)$ .

При равновесном насыщении в начальный момент времени  $t_0 = 0$  имеем  $c(0,x) \equiv \varphi(x) = \bar{c} = \text{const}$ ,  $x \in [0,l]$ . Значение  $t_0 = 0$  соответствует начальной стадии нагрева в вакууме, когда в течение подготовительного этапа адсорбированный водород уже практически покинул поверхность. Время  $t_*$  окончания эксперимента определим условием  $p(t) = 0$ ,  $t \geq t_*$ ,  $c(t_*, x) = 0$  (равенства нулю понимаем в относительных масштабах).

*Замечание.* Граничное условие  $D\partial_x c|_0 = bc_0^2$  в пределе ( $t \rightarrow +0$ ) противоречит равномерному распределению  $\varphi(x) = \bar{c}$ . На самом деле в процессе

вакуумирования перед ТДС-дегазацией концентрация  $\varphi(x)$  успевает немного «прогнуться» на краях под действием активированной (но еще слабо) десорбции. При идентификации функция  $\varphi(x)$  будет использоваться интегрально (в соответствии с обобщенным решением), так что искажением можно пренебречь. К тому же нецелесообразно использовать начальный поток  $J(t)$  ( $t < t_1 \ll t_*$ ) – он малоинформативен. Нас интересует отрезок времени  $[t_1, t_2] \subset (0, t_*)$  в окрестности пика десорбции, когда «соизмеримы» объемные и поверхностные процессы.

### Постановка задачи

Техника определения равновесных концентраций в диапазоне  $\bar{c} = \bar{c}(\bar{p}, \bar{T}) \propto \sqrt{\bar{p}}$  (закон Сивертса) разработана. Коэффициент диффузии при  $T = \text{const}$  определяется методом проницаемости, когда за счет большого перепада давлений на входной и выходной сторонах мембраны при относительно высоких температурах и не слишком малых  $l$  достигается диффузионный режим проницаемости. Подробный анализ DLR (diffusion limited regime) представлен в [4]. По времени запаздывания  $t_0$  (точка пересечения с осью  $t$  асимптоты графика количества  $N$ , проникшего сквозь мембрану) находят  $D = l^2 / (6t_0)$  [1] (Daines–Berrer method). Запаздывание вычисляется как  $t_0 = t_* - \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau / \bar{J}$  ( $\bar{J} = J(t) \approx \text{const}$  при  $t \geq t_*$ ). Варьирование температуры позволяет оценить  $D_0$ ,  $E_D$ . В методе электрохимической проницаемости используется соответствующая модификация [14] (time-lag method).

Гораздо сложнее определять параметры поверхностных процессов, поскольку SLR (surface limited regime) характерен для невысоких температур и давлений. Градиент концентрации пренебрежимо мал, модель упрощается (в классе обыкновенных дифференциальных уравнений), но существенно падает точность измерений. В ТДС-эксперименте (обычно  $T_0 = T(0)$  – комнатная температура, но используются и криогенные условия охлаждения) по мере нагрева SLR плавно переходит в DLR. Самое интересное (окрестность пика потока) происходит на этапе активного «соизмеримого» взаимодействия диффузии и десорбции. Поэтому рассматриваем распределенную модель.

Считаем, что помимо ТДС-кривой  $J(t)$  (или ТДС-спектра  $J(t)$ ) известна равновесная концентрация  $\bar{c}$  при заданных условиях насыщения  $\bar{p}, \bar{T}$ . Значение  $\bar{c}$  можно определить по итогам дегазации и объему образца. Параметры поверхностных процессов существенно зависят от трудноконтролируемых внешних условий: окислы, примеси, шероховатость ... В этом одна из причин разброса оценок. Изменение свойств поверхности может быть и целенаправленным: например, напыление защитного слоя. Объемные же параметры  $\bar{c}$ ,  $D$  «старого» конструкционного материала могут быть известными. Правда, обычно значение  $D$  вычислялось по модели, когда концентрация на границе с вакуумом считалась нулевой. В принятой модели диффузия и десорбция совместно «решают», какой будет текущая концентрация на границе. В общем

случае даже для хорошо исследованных материалов «табличные» значения  $D$  несколько изменятся.

Итак, требуется по результатам ТДС-эксперимента оценить значения параметров  $b_0, E_b, D_0, E_D$  в информативном диапазоне температур (от лимитирования десорбцией до лимитирования диффузией).

### Оценка коэффициента десорбции

Начнем с менее общей ситуации: пусть коэффициент диффузии  $D(T)$  известен. Оценке подлежит «трудноконтролируемый» параметр поверхностных процессов  $b(T)$ . Граничные условия  $D\partial_x c|_{0,l} = \pm bc_{0,l}^2$  нелинейны. Но по постановке обратной задачи функция  $J(t) = bc_{0,l}^2$  известна. Поэтому формально (без учета погрешностей эксперимента и обработки измерений) можем рассмотреть линейную краевую задачу, заменив  $bc_{0,l}^2$  на плотность десорбции  $J(t)$ . Сделаем замену  $t' = \int_0^t D(s)ds$  и после преобразований оставим прежнее обозначение  $t$ :

$$\partial_t c = \partial_x^2 c, \quad \partial_x c|_{x=0} = \tilde{J}(t), \quad \partial_x c|_{x=l} = -\tilde{J}(t), \quad c(0, x) = \bar{c},$$

$$\tilde{J}(t) = D^{-1}(t)J(t), \quad J(t) = b(t)c_0^2(t) = b(t)c_l^2(t).$$

По постановке ТДС-эксперимента в режиме «быстрое охлаждение – медленный нагрев» имеем  $J(0) \approx 0$  ( $J(0) \ll J_{\max}$ ). Решение  $c(t, x)$  краевой задачи из первых четырех уравнений (обобщенное, если начальное условие  $\varphi = \bar{c}$  воспринимать как «точное») имеет вид

$$c = \bar{c} - \int_0^t \tilde{J}(\tau) \{G(x, t; 0, \tau) + G(x, t; l, \tau)\} d\tau,$$

$$G(x, t; y, \tau) = \frac{1}{l} + \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2 \pi^2}{l^2}(\tau - t)\right\} \cos \frac{n\pi x}{l} \cos \frac{n\pi y}{l},$$

где  $G$  – функция Грина (функция источника) [15, стр. 75]. Явное представление приповерхностной концентрации  $c_0 = c_0(t)$  следующее:

$$c_0(t) = \bar{c} - \int_0^t \tilde{J}(\tau) K(t - \tau) d\tau, \quad K(s) = \frac{2}{l} \left[ 1 + 2 \sum_{n=2m}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2 \pi^2}{l^2} s\right\} \right].$$

В исходном времени аргумент  $t - \tau$  заменится интегралом  $\int_0^t D(s)ds$ , а вместо  $\tilde{J}(\tau)$  будет  $J(\tau)$ . Выражение  $c_0(t)$  следует подставить в равенство  $J(t) = b(t)c_0^2(t)$  (в  $\sqrt{J} = c_0\sqrt{b}$ ). Функция  $J(t)$  известна, поэтому получаем семейство уравнений

$$\Phi(t; D_0, E_D, b_0, E_b) = 0, \quad t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*).$$

Формально можно считать, что обратная задача идентификации существенно упрощена: осталось подобрать константы в явной формуле. Но коэффициент диффузии  $D$  входит в выражение под символами интеграла и ряда, что делает этот этап нетривиальным. Ограничиваясь частичной суммой ряда, можно вычислять интегралы типа свертки

$$J_n(t) = \int_0^t J(\tau) \exp\left\{-\frac{n^2 \pi^2}{l^2} \int_\tau^t D ds\right\} d\tau = O(n^{-2}) \quad (n = 2m, m \in N)$$

как решения начальных задач для линейных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dt} J_n(t) = -\frac{n^2 \pi^2}{l^2} D(t) J_n(t) + J(t), \quad J_n(0) = 0. \quad (3)$$

Перейдем к формулировке вычислительного алгоритма.

1. Фиксируем отрезок времени  $[t_1, t_2] \subset (0, t_*)$ , соответствующий пику ТДС-спектра  $J(T(t))$ . По информации  $T(t)$ ,  $J(t)$ ,  $D(t) \equiv D(T(t))$  определим функции  $J_n(t)$ . Авторы использовали свободно распространяемый пакет Scilab для численного интегрирования линейных уравнений (3), нормированных на  $J_{\max}$ .

2. Суммируя достаточное количество  $J_n$  (процесс установления вычислений зависит от материала и условий эксперимента), находим концентрацию

$$c_0(t) \approx \bar{c} - 2l^{-1} S - 4l^{-1} \{J_2(t) + \dots + J_{2k}(t)\}, \quad S(t) \equiv \int_0^t J(\tau) d\tau. \quad (4)$$

3. Идентификация модели сводится к подбору параметров  $b_0$ ,  $E_b$  из условия  $J(t) = b_0 \exp\{-E_b/[RT]\} c_0^2(t)$ ,  $t \in [t_1, t_2]$ . Ориентируясь для определенности на значения  $E_b$  в несколько десятков кДж, представим экспоненту в нормированной форме  $u^v(t)$ , где  $u(t) \equiv \exp\{-10^3/[RT(t)]\}$ , ( $E_b = v$  кДж/моль). После логарифмирования приходим к линейному по  $\ln b_0$  и  $v$  соотношению:

$$\Lambda(t) \equiv \ln \{J(t) c_0^{-2}(t)\} = \ln b_0 + v \ln u(t) = \ln b_0 - v 10^3 [RT(t)]^{-1}.$$

На плоскости  $\{x, y\} \equiv \{10^3 T^{-1}, \Lambda\}$  имеем отрезок прямой, по пересечениям которой с осями координат  $\{\bar{x}, \bar{y}\}$  находим значения  $\ln b_0 = \bar{y}$ ,  $v = R\bar{y}/\bar{x}$  (а значит и  $b_0$ ,  $E_b$ ). Аппроксимацию данных прямой можно строить и в координатах  $\{T, \Lambda T\}$ .

### Результаты численного моделирования

Для тестирования алгоритма были выбраны данные по никелю [5]:

$$D_{Ni} = 7,5 \cdot 10^{-3} \exp\{-40 \text{ [кДж/моль]}/RT\} \text{ [см}^2/\text{с]},$$

$$b_{Ni} = 1,53 \cdot 10^{-18} \exp\{-43,2 \text{ [кДж/моль]}/RT\} \text{ [см}^4/\text{с]},$$

$$s_{Ni} = 1,8 \cdot 10^{-2} \exp\{-61,4 \text{ [кДж/моль]}/RT\},$$

$$\mu = 1,46 \cdot 10^{21} \text{ [1/(с Торр см}^2\text{)]}, \quad l = 0,02 \text{ [см]}, \quad \bar{p} = 37,4 \text{ [Торр]},$$

$$\bar{T} = 770 [\text{K}], T(0) = 295, \dot{T} = 0,5 [\text{K/c}], \bar{c} = 6,117 \cdot 10^{18} [1/\text{cm}^3].$$

Равновесная концентрация вычислялась в силу  $\mu s(\bar{T})\bar{p} = b(\bar{T})\bar{c}^2$ . Плотность десорбции  $J(t) = b(t)c_{0,l}^2(t)$  определялась в результате решения краевой задачи ТДС-дегазации по неявной разностной схеме. Модификация метода прогонки на каждом слое по времени связана с нелинейными граничными условиями. Применялся итерационный алгоритм уточнения граничных значений концентрации после каждой прогонки до установления. Более детально методика численного ТДС-моделирования представлена в [16, 17].

На рис. 1 модельная кривая для выбранных параметров выделена линией большей интенсивности (средняя). Можно оценить степень влияния  $b_0$  («производную»  $J$  по  $b_0$ ). Заметно, что с ростом  $b_0$  (значения указаны по убыванию максимума) ТДС-спектр  $J(T)$  незначительно смещается влево (устойчивость температуры максимума). Убывание означает, что рост  $b_0$  сильнее влияет на насыщение (уменьшая  $\bar{c}$ ), чем на интенсификацию последующей термодесорбции. Несколько иная картина с влиянием энергии активации  $E_b$ . На рис. 2 параметры указаны по мере роста  $\max$  и сдвига вправо (рост  $E_b$  уменьшает  $b$ , но увеличивает  $\bar{c}$ ). Можно предположить, что толщина  $l = 0,02$  см настолько мала, что диффузия незначительна на фоне десорбции. Пусть  $c = c(t)$ , т. е. градиент концентрации пренебрежимо мал. Тогда из материального баланса

$$l\dot{c} = c(t)l + 2\int_0^l b(\tau)c^2(\tau)d\tau \Rightarrow \dot{c}(t)l = -2b(t)c^2(t)$$

$$\Rightarrow J(t) = b(t)c^2(t) = l^2 \left[ 2\int_0^l b(\tau)d\tau + l\bar{c}^{-1} \right]^{-2} b(t),$$

где  $c(0) = \bar{c}$ ,  $b(t) \equiv b(T(t))$ ,  $T(t) = T(0) + vt$ ,  $v = 0,05$ . Концентрация монотонно убывает, но растет коэффициент десорбции  $b$ . Соответствующий ТДС-спектр  $J(T)$  для исходных данных по никелю изображен на рис. 1 пунктиром. Сравнивая со средним графиком, убеждаемся, что диффузию в объеме нужно учитывать. С увеличением толщины пластины различие кривых, естественно, нарастает.

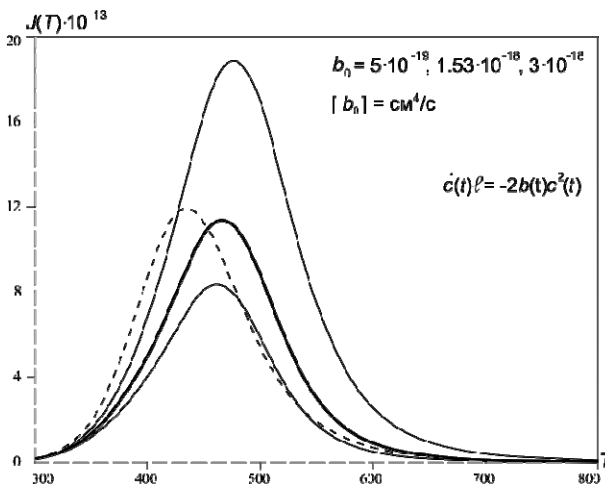
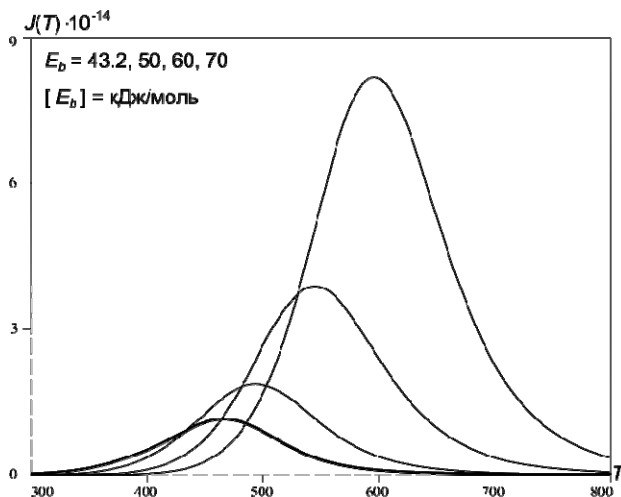


Рис. 1. Влияние  $b_0$



Рис. 2. Влияние  $E_b$ 

Иллюстрации влияния «более узнаваемого» параметра  $D$  опустим. С уменьшением  $D_0$  или ростом  $E_D$  ТДС-спектр сдвигается вправо с уменьшением  $\max$ . Нисходящие фронты почти параллельны, уменьшается наклон к оси  $T$  восходящих фронтов. Аналогичная картина наблюдается с уменьшением скорости нагрева  $\dot{T}$ .

Обычно появление дополнительных пиков термодесорбции связывают с высвобождением водорода из ловушек с различными энергиями связи. В принятой модели есть только «игра» диффузии и десорбции, которая способна привести к такому же эффекту. Более ярко это заметно, если учесть поверхность как потенциальный барьер. При этом модифицируются граничные условия (2):

$$\dot{q}_{0,l}(t) = \mu s(T) p_{0,l}(t) - b_{\text{surf}}(T) q_{0,l}^2(t) \pm D(T) \partial_x c|_{0,l}, \quad (5)$$

где поверхностная концентрация  $q$  [ $1/(s \text{ cm}^2)$ ] связана с приповерхностной объемной, например, условием быстрого растворения  $c_{0,l} = g q_{0,l}$  (см. [3, с. 177–206]). Модель переходит в (2), если накопление мало ( $\dot{q} \approx 0$ ) и  $b \equiv b_{\text{vol}} = b_{\text{surf}} / g^2$ . На иллюстрациях 3, 4 также показано поведение транспортного параметра  $W = lb\bar{c} / D$  [4], характеризующего водородопроницаемость при постоянной температуре мембраны (при  $W < 10^{-2}$  лимитирует десорбция, а при  $W > 10^4$  – диффузия). В качестве базовых значений для моделирования использовались данные по вольфраму [4]:

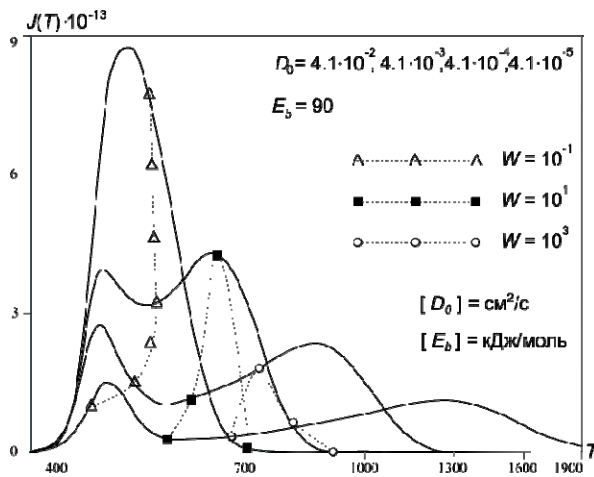
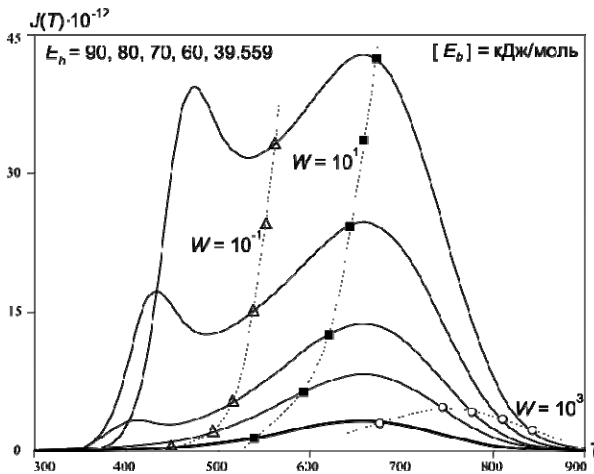
$$\bar{c} = S(T) \sqrt{\bar{p}}, \quad \bar{p} = 670 \text{ Торр}, \quad \bar{T} = 1300 \text{ K} \quad (\bar{c} = 5,08 \cdot 10^{16} [1/\text{cm}^3]),$$

$$S(T) = 2,113 \cdot 10^{18} \exp\{-100344 \text{ Дж}/[RT]\} [1/\text{cm}^3 \text{ Торр}^{1/2}],$$

$$b_{\text{vol}}(T) = 6 \cdot 10^{-12} \exp\{-39559 \text{ Дж}/[RT]\} [\text{cm}^4/\text{с}],$$

$$D(T) = 4,1 \cdot 10^{-3} \exp\{-37629 \text{ Дж}/[RT]\} [\text{cm}^2/\text{с}].$$

Дополним их значениями  $l = 10^{-1}$  см,  $T_0 = 300$  К,  $\dot{T} = 0,4$  К/с,  $g_0 = 10^2$  [1/с],  $E_g = 0$ ,  $b_{0\text{surf}} = 6 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с,  $q(0) = \bar{c}/g$ . Нижний график на рис. 4 (насыщенная линия) соответствует вольфраму. Варьируемые параметры указаны по убыванию max.

Рис. 3. Влияние  $D_0$ , модель (5)Рис. 4. Влияние  $E_b$ , модель (5)

Перейдем теперь к анализу работоспособности алгоритма оценки параметров  $b_0$ ,  $E_b$ . Для определенности воспользуемся указанными выше значениями для никеля, который детально исследован на водородопроницаемость. Кривая  $J(T)$  (средняя на рис. 1) строилась численно, затем параметры модели «забывались».

В табл. 1 представлены вычисленные параметры десорбции и их относительные погрешности ( $\delta$ ) при использовании различных  $k$  в аппроксимации (4). Диапазон температур [350, 550] К фиксировался как окрестность пика термо-

десорбции. Видно, что при указанных условия эксперимента наилучший результат соответствует  $k = 10$ –15. Далее на точность отрицательно сказывается накопление ошибок вычислений. Энергия активации оценивается точнее и при меньших  $k$ , что связано с ее большим влиянием на характерный вид кривой ТДС-дегазации. Следует подчеркнуть, что полученная точность около процента определяется не только погрешностью алгоритма оценивания, но и погрешностью построения исходной кривой численным методом. Эта точность с запасом «поглощается» точностью измерений. Рис. 5 иллюстрирует графически процесс идентификации параметров. Разумеется, неположительная часть горизонтальной оси имеет лишь геометрический смысл. Пунктиром изображена «идеальная» прямая  $\Lambda = \ln b$ , жирный отрезок построен численно в соответствии с алгоритмом ( $\Lambda(t) = \ln\{Jc_{0,t}^2\}$ ).

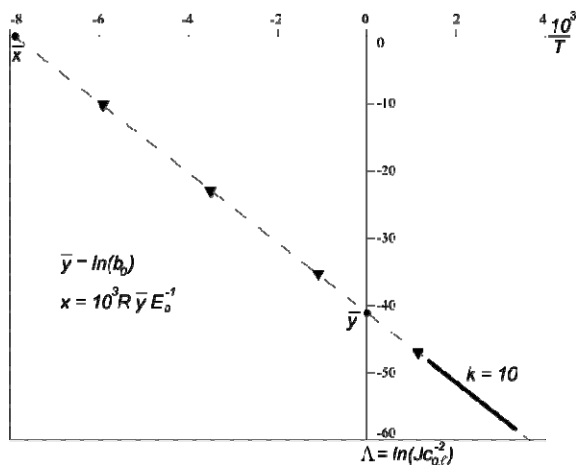


Рис. 5. Идентификация  $b = b_{vol}$

Таблица 1

Оценка коэффициента десорбции, Ni

$k$	1	3	5	10	15	20
$b_0$	3.57E-19	9.749E-19	1.246E-18	1.461E-18	1.51E-18	1.556E-18
$\delta_{b_0}$	76.67 %	36.28 %	18.56 %	4.51 %	1.31 %	1.70 %
$E_b$	39.772	42.356	42.968	43.246	43.286	43.339
$\delta_{E_b}$	7.93 %	1.95 %	0.54 %	0.11 %	0.20 %	0.32 %

### Параболическая аппроксимация

Перейдем к общему случаю: в модели с объемной десорбцией определению подлежат  $D_0$ ,  $E_D$ ,  $b_0$   $E_b$ . Для оценки параметров распределенных систем развиты методы градиентного типа минимизации квадратичной невязки. При этом численно решаются краевые задачи при текущих значениях параметров. К тому же сходимость, как правило, локальная. Поставим цель: разработать

алгоритм идентификации, не привлекая циклически численные методы решения распределенных краевых задач. Начнем с поиска начального приближения, аппроксимируя модель в классе обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ).

На этапе вакуумной ТДС-дегазации с учетом симметрии по условиям эксперимента рассматриваем следующую краевую задачу:

$$\begin{aligned} \partial_t c &= D(t)\partial_x^2 c, \quad c(0, x) = \varphi(x) = \varphi(l - x), \\ b(t)c_{0,l}^2 &= \pm D(t)\partial_x c \Big|_{0,l} \quad (\Rightarrow c_0(t) = c_l(t)). \end{aligned} \quad (6)$$

Нагрев обычно линейный:  $T(t) = T_0 + vt$ ,  $D(t) \equiv D(T(t))$ ,  $b(t) \equiv b(T(t))$ . Зависимость  $b$ ,  $D$  от температуры  $T$  подчиняется закону Аррениуса.

Остановимся подробнее на начальных данных. Перед началом ТДС-нагрева ( $t = 0$ ) происходит предварительный этап: отключение тока нагрева (охлаждение образца) и вакуумирование камеры. За это (пусть и непродолжительное) время адсорбированного водорода остается незначительное количество, а объемная концентрация на краях успевает немного понизиться. Описать в аналитической форме этот эффект затруднительно. Но малая вариация начальных данных в диффузионной задаче слабо влияет на окрестность пика десорбции. Распределение  $c(t, x)$  по условиям эксперимента имеет «куполообразный» характер. Из этих соображений разумно принять

$$\varphi(x) = B_0 - A_0(x - l_0)^{2k}, \quad l = 2l_0, \quad k \in N. \quad (7)$$

В середине пластины еще равновесная концентрация, так что  $B_0 = \bar{c}$ . Параметр  $A_0 > 0$  фиксируем из согласования при  $t = 0$  краевых условий:

$$T(0) = T_0, \quad b(T_0)\varphi^2(0) = D(T_0)\partial_x \varphi \Big|_{x=0} \Rightarrow$$

$$A_0 = l_0^{-2k} \left[ \bar{c} + kl_0^{-1}Db^{-1} \left\{ 1 - \sqrt{k^{-1}l_0^{-1}b\bar{c} + 1} \right\} \right]_{\tau_0}. \quad (8)$$

Для поиска начального решения обратной задачи примем аппроксимацию

$$\begin{aligned} \tilde{c}(t, x) &= B(t) - A(t)(x - l_0)^{2k}, \quad x \in [0, l], \quad l = 2l_0, \\ B(t) &\geq 0, \quad A(t) \geq 0, \quad B(0) = B_0 = \bar{c}, \quad A(0) = A_0. \end{aligned} \quad (9)$$

В эксперименте используются тонкие пластины (0,1–1 мм). Чем тоньше пластина, тем существеннее в модели описание приповерхностных процессов по сравнению с объемными. Поэтому для определения  $A(t)$ ,  $B(t)$  при  $t > 0$  оставим граничные условия. Уравнением диффузии «пожертвuem», но сохраним требование материального баланса (на базе которого это уравнение и выводится). Граничные условия  $bc_{0,l}^2 = \pm D\partial_x c \Big|_{0,l}$  приводят к соотношению

$$B(t) = A(t)l_0^{2k} + [2kA(t)l_0^{2k-1}D(t)b^{-1}(t)]^{1/2}. \quad (10)$$

При этом в силу определения (8)  $A(0) = A_0 \Rightarrow B(0) = \bar{c}\bar{v}k$ . Для вывода дифференциального уравнения  $\dot{A} = f(A)$  составим материальный баланс:

$$\int_0^l \varphi(x) dx = \int_0^l \tilde{c}(t, x) dx + 2 \int_0^l b(\tau) \tilde{c}^2(\tau, 0) d\tau, \quad t > 0.$$

После дифференцирования по  $t$  и алгебраических преобразований получаем

$$\dot{A} = A \frac{b^{-1}\dot{b} - D^{-1}\dot{D} - 2l_0^{k-2} \sqrt{k l A b D}}{1 + 2l_0^k (2k + 1)^{-1} \sqrt{k l A b D^{-1}}}, \quad (11)$$

$$\frac{\dot{b}}{b} = \frac{E_b \dot{T}}{RT^2}, \quad \frac{\dot{D}}{D} = \frac{E_D \dot{T}}{RT^2}, \quad \dot{T} = v, \quad A(0) = A_0.$$

Численное интегрирование скалярного уравнения (11) ( $\dot{A} = f(A)$ ) с последующей подстановкой  $A(t)$  в соотношение (10) с целью моделирования плотности десорбции  $\tilde{J} = b(t)\tilde{c}^2(t, 0) = b(t)\tilde{c}^2(t, l)$  является сравнительно простой вычислительной задачей и позволяет относительно быстро просканировать физически оправданный диапазон параметров в поисках приемлемого начального приближения.

Удобно нормировать полученные соотношения. Разделим соотношение (9) на  $\bar{c}$  и приведем множитель  $(x - l_0)^{2k}$  к диапазону  $[0, 1]$ :

$$c_*(t, x) = \frac{\tilde{c}}{\bar{c}} = B_*(t) - A_*(t) \frac{(x - l_0)^{2k}}{l_0^{2k}}, \quad B_* = \frac{B}{\bar{c}}, \quad A_* = \frac{l_0^{2k}}{\bar{c}}.$$

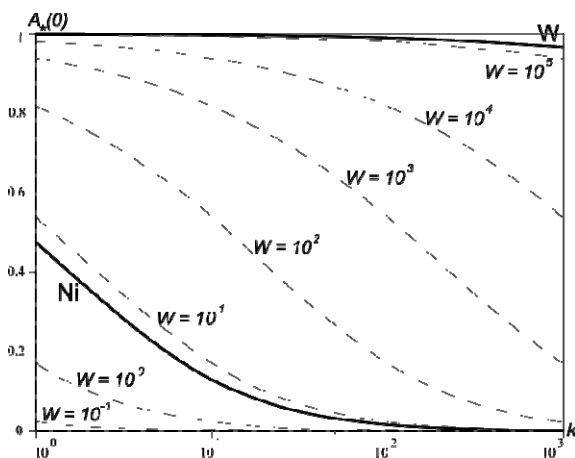
Введем параметр  $W(t) = l b \bar{c} D^{-1}$ , который в задачах водородопроницаемости при постоянной температуре играет важную роль и называется *транспортным параметром* [4]. В нашем случае, в условиях нагрева, это функция времени. В компактной форме получаем

$$B_*(t) = A_*(t) + 2\sqrt{k A_* W^{-1}} \quad (B_*(0) = 1 \forall k),$$

$$\dot{A}_* = A_* \frac{b^{-1}\dot{b} - D^{-1}\dot{D} - 2l_0^{-2} D \sqrt{k A_* W}}{1 + 2(2k + 1)^{-1} \sqrt{k A_* W}}, \quad A_*(0) = 1 + 2k W^{-1} \left\{ 1 - \sqrt{k^{-1} W + 1} \right\}.$$

С ростом  $k$  имеем  $A_*(0) \rightarrow 0$  и равномерно  $\varphi(x) \rightarrow \bar{c}$ . Это означает, что при достаточно большом  $k$  задачу (6)–(8) ( $B_0 = \bar{c}$ ) можно считать моделью ТДС-дегазации в условиях  $\mu p \approx 0$  (вакуумная система мощная, ресорбция незначительна) и  $\varphi(x) \approx \bar{c}$  (практически равномерное насыщение). Если формально положить  $\varphi(x) = \bar{c}$  в (6), то решение краевой задачи следует понимать в обобщенном смысле (в пространстве Соболева  $H^{1,2} = W_2^{1,2}$ ).

По данным [4] необходимость учета взаимодействия поверхностных и диффузионных процессов характеризуется включением  $W \in (10^{-2}, 10^4)$ . На уровне процента погрешности потока при  $W < 10^{-2}$  лимитирует поверхность, а при  $W > 10^4$  – объем. Но это относится к экспериментам по водородопроницаемости при постоянной температуре. Хотя в нашем случае идет нагрев и  $W = W(t)$ ,

Рис. 6. Зависимость  $A_*(0)$  от  $k$ 

будем ориентироваться на указанные диапазоны в порядке «мгновенного снимка соизмеримости  $b$  и  $D$ ». При аппроксимации  $\varphi(x) \approx \bar{c}$  по формулам (7), (8) целесообразно ориентироваться на зависимость относительной погрешности  $A_*(0) = \max[\bar{c} - \varphi(x)]/\bar{c}$  от степени  $k$  (см. рис. 6). Обозначения  $W$  (вольфрам, жирная линия сверху) и  $W$  (транспортный параметр) различаем по контексту. Для определенности прокомментируем диапазон  $10 \leq k \leq 100$ . Для никеля значение  $A_*(0)$  мало: концентрация в приповерхностном объеме почти равновесная ( $\max[\bar{c} - \varphi(x)]$  достигается при  $x = 0, l$ ). Для вольфрама наоборот: внешняя граница почти обезводорожена. Во-первых, два существенно различных материала. Во-вторых, пластина из вольфрама взята в 5 раз толще. Но главное состоит в следующем. Рассмотрим единичную площадку на поверхности и соответствующий столбик по толщине пластины. Вычислим относительную погрешность  $[\bar{c}l - \int_0^l \varphi(x)dx]/\bar{c}l = A_*(0)/(2k+1)$ . То есть если говорить о потере водорода (интегрально), то для  $\varphi(x) \approx \bar{c}$  практически достаточно  $k = 10$  для Ni ( $l = 0,02$  см) и  $k = 100$  для W ( $l = 0,1$  см). И это без учета сглаживающего эффекта «последующей» диффузии.

### Сопряженные уравнения

После локализации решения обратной задачи с помощью параболической аппроксимации необходимы «точные» уравнения. Остановимся на технике сопряженных уравнений для вывода семейства соотношений, связывающих в интегральной форме оцениваемые параметры с измерениями. Выражение, получаемое преобразованием по частям двойного интеграла от произведения  $\psi[\partial_t c - D\partial_x^2 c]$ , после подстановки решения сопряженного уравнения  $\partial_t \psi = -D(t)\partial_x^2 \psi$  имеет следующий вид:

$$0 = \int_0^{t^*} \int_0^l \psi [\partial_t c - D \partial_x^2 c] dx dt = -\bar{c} \int_0^l \psi(0, x) dx + \\ + \int_0^{t^*} [\psi(t, 0) + \psi(t, l)] D \partial_x c \Big|_{x=0} dt + \int_0^{t^*} c_0 D (\partial_x \psi) \Big|_0^l dt.$$

Для сопряженного уравнения не ставятся краевые условия. Условие  $\varphi(x) = \bar{c}$  используется интегрально. Попадаем  $(\psi c) \Big|_{t^*} \approx 0$ , т. е. «пробная» функция  $\psi$  если и растет, то значительно медленнее, чем убывает концентрация на этапе остаточной дегазации. Варианты  $\psi = 1$ ,  $\psi = x$  дают общий материальный баланс. Для функции  $\psi(t, x) = \beta(t) \exp \sigma x$  с учетом  $J = bc_0^2$  получаем соотношения

$$X [1 + \exp \sigma l] + Y \sigma [\exp \sigma l - 1] = \frac{\bar{c}}{\sigma} [\exp \sigma l - 1], \quad (12)$$

$$\bar{c} l = 2 \int_0^{t^*} J(\tau) d\tau, \quad \beta(t) = \exp \left\{ -\sigma^2 \int_0^t D d\tau \right\}, \quad X \equiv \int_0^{t^*} \beta J dt, \quad Y \equiv \int_0^{t^*} \beta D \sqrt{b^{-1}} J dt.$$

Параметр  $\sigma$  варьируем в пределах сравнимости по порядку  $\sigma l \sim 1$ . Это касается как функции  $\exp \{\sigma x\}$ , так и  $\beta(t)$ . В случае  $\sigma = 1/l$  в аргументе экспоненты  $\beta(t)$  – безразмерное характеристическое «время диффузии». Замена  $\sigma$  на  $-\sigma$  не меняет функцию  $\beta(t)$ , значения  $X$ ,  $Y$  и уравнение с точностью до множителя. При предельном переходе  $\sigma \rightarrow 0$  имеем  $\psi = 1$ .

Аналогично получаем линейные по  $X$ ,  $Y$  уравнения для

$$\psi = \beta(t) \sin \sigma x, \quad \psi = \beta(t) \cos \sigma x, \quad \beta(t) = \exp \left\{ \sigma^2 \int_0^t D(\tau) d\tau \right\}.$$

Здесь функция  $\beta(t)$  растет, поэтому следует проанализировать условие равенства нулю интеграла от функции  $\psi(t_*, x) c(t_*, x)$  по  $x \in [0, l]$ . Можно воспользоваться приближением  $c(t_*, x)$ , например, параболическим  $\tilde{c}(t_*, x; D, b)$ .

Подытожим вышеизложенное схемой оценки коэффициентов модели  $D(T)$ ,  $b(T)$  ( $D_0$ ,  $E_D$ ,  $b_0$   $E_b$ ) с помощью сопряженных уравнений. После определения начального приближения для локального уточнения используем уравнения вида (12) ( $\sigma = \sigma_1, \dots, \sigma_4$ ,  $\psi = \beta(t) \exp \sigma x$ ):

$$f \equiv \frac{\sigma x}{\bar{c}} X + \frac{\sigma^2}{\bar{c}} Y - 1 = 0, \quad x \equiv \frac{\exp \sigma l + 1}{\exp \sigma l - 1}. \quad (13)$$

Заметим, что функция  $\beta(t)$  зависит только от  $D_0$ ,  $E_D$ ,  $\sigma$ , значения  $\sigma$  задаются численно. При необходимости можно добавить семейство уравнений  $f'_\sigma = 0$ . Производные выражений  $X$ ,  $Y$  по переменной  $\sigma$  вычисляются под знаком интеграла. Из-за большого разброса порядков величин перейдем к комплексам переменных и параметров, например:

$$\hat{f} \equiv \sigma l x \hat{X} + \hat{Y} - 1 = 0, \quad \hat{J} = \frac{J t^*}{\bar{c} l}, \quad \hat{b} = \frac{b \bar{c} t^*}{l}, \quad \sigma l \sim 1,$$

$$\hat{X} = \frac{1}{t^*} \int_0^{t^*} \hat{J}(t) \beta(t) dt, \quad \hat{Y} = \frac{1}{t^*} \int_0^{t^*} \beta \hat{D} \sqrt{\hat{b}^{-1}} \hat{J} dt, \quad \hat{D} = D \sigma^2 t^*.$$

Далее можно следовать методу наименьших квадратов (МНК):

$$F(D_0, E_D, b_0, E_b) = \sum \alpha_i \hat{f}_i^2 \rightarrow \min, \alpha_i > 0.$$

От предэкспоненты  $D_0$  в функции  $\beta(t)$  можно избавиться, выбирая  $\sigma^2 = \bar{\sigma}^2 / D_0$  и задавая значения  $\bar{\sigma}$ . Вместо равномерного распределения  $\varphi(x) = \bar{c}$  можно использовать  $\varphi(x) = \bar{c} - A_0[x - l_0]^{2k}$ . Интегрирование функции  $-c(0, x)\psi(0, x)$  по  $x \in [0, l]$  приведет к появлению дополнительного слагаемого, линейного по  $A_0$ . Значение  $A_0 > 0$  определим материальным балансом дегазации (равновесную концентрацию  $\bar{c}$  считаем известной). Согласование краевых условий  $D\varphi'(0) = b\varphi^2(0)$  ( $t = 0$ ) даст дополнительное уравнение связи искомых величин  $D_0, E_D, b_0, E_b$ . Принципиально схема не меняется, но усложнение технических выкладок должно быть инициировано нестандартными условиями эксперимента.

### Параметрическая идентификация

Рассматриваем ТДС-эксперимент (насыщение, охлаждение, вакуумирование, медленный нагрев), когда интегрально можно считать  $\varphi(x) = \bar{c}$ . Константа  $\bar{c}$  либо известна заранее, либо определяется по результатам полной дегазации образца. Нагрев линейный:  $T(t) = T_0 + vt$  ( $T(t_m) = T_{\max} \Rightarrow v = 0, t \geq t_m$ ). При тестировании алгоритма оценки  $D_0, E_D, b_0, E_b$  более подробно остановимся на данных по никелю, приведенных выше. Кривая  $J(t)$  и ТДС-спектр  $J(T)$  строились численно, затем параметры модели «забывались».

На рис. 7 показано, что для Ni ( $l = 0,02$  см) уже при  $k = 10$  параболическое приближение (7) начальных данных практически не приводит к погрешности потока по сравнению с равномерным насыщением. Для W ( $l = 0,1$  см) приходится брать  $k = 100$  для хорошей аппроксимации  $\varphi \approx \bar{c}$  (см. обсуждение рис. 6). При равномерном насыщении вольфрама имеем более заметный начальный уровень потока термодесорбции по сравнению с никелем. Это вызвано быстрой десорбцией из приповерхностного слоя, что приводит к начальному резкому снижению концентрации. Заметно, как при  $k: 10 \rightarrow 100$  (рис. 8) «забываются» начальные данные. Анализируя оба рисунка, приходим к следующему выводу. При решении обратной задачи, когда обрабатывается наиболее информативная часть потока в окрестности пика, вполне достаточно  $k \sim 10$ , несмотря на различие рассматриваемых материалов и значений  $l$ .

С одной стороны, при  $k \rightarrow +\infty$  выполняется  $\varphi(x) \Rightarrow \bar{c}$ . С другой стороны, при больших  $k$  распределение  $\tilde{c}(t, x)$  перестает быть «похожим» на  $c(t, x)$ . Противоположные тенденции приводят к компромиссному  $k \sim 10$ . Фиксируем это значение при выборе параболического приближения (9) ( $c \approx \bar{c}$ ). Далее, варьируя значения  $b_0, E_b, D_0, E_D$  в физически оправданном диапазоне, численно интегрируем скалярное уравнение (11) с последующей подстановкой  $A(t)$  в соотношение (10) с целью моделирования плотности десорбции  $\tilde{J} = b(t)\tilde{c}^2(t, 0) = b(t)\tilde{c}^2(t, l)$ . В табл. 2 приведены результаты решения обратной



задачи ( $\tilde{J} \approx J_{Ni}, t \in [t_1, t_2]$ ). При  $k = 10$  результат удовлетворителен: параболическое приближение находит значения предэкспонент по порядку. Оценка  $b_0$  более стабильна (высока чувствительность к вариациям коэффициента при  $c^2$ ), но менее точна (из-за малости значений). Что касается энергий активации, то в широком диапазоне  $k$  имеем  $E_b \approx 41, E_D \approx 38,5$  (исходные значения  $E_b \approx 43,2, E_D \approx 40$ ). Устойчивость и высокая точность объясняется сильным влиянием энергетических параметров на десорбцию.

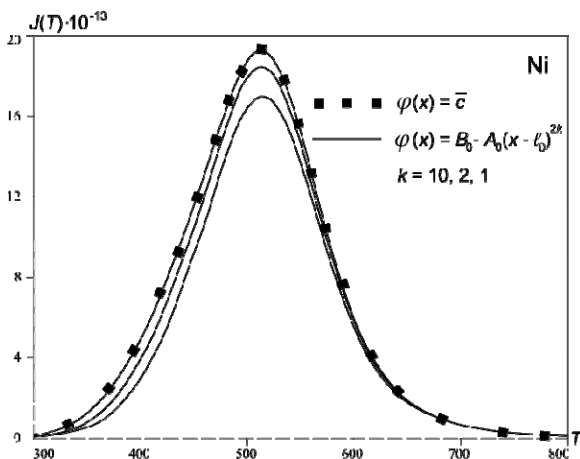


Рис. 7. Влияние начальных данных на термодесорбцию, Ni

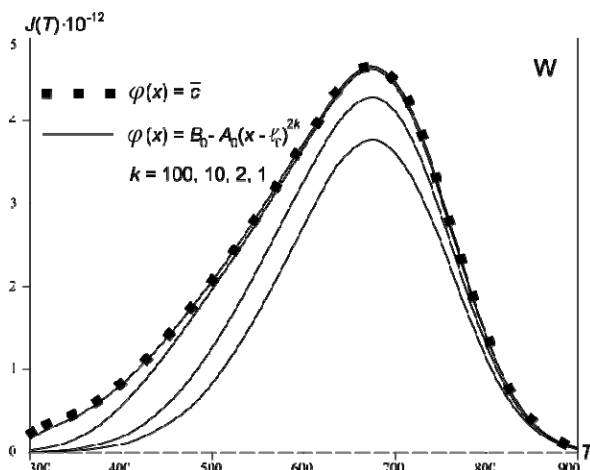


Рис. 8. Влияние начальных данных на термодесорбцию, W

Таблица 2

Параболическое приближение, Ni

$k$	1	2	3	5	10	25	50
$b_0$	6,49E-19	6,59E-19	6,70E-19	6,93E-19	7,54E-19	9,97E-19	1,77E-19
$\delta(b_0) \%$	57,6	56,91	56,2	54,73	50,72	<b>34,86</b>	88,44
$D_0$	5,96E-01	1,80E-01	8,51E-02	3,25E-02	8,51E-03	1,40E-03	3,54E-04
$\delta(D_0) \%$	7845,81	2298,41	1035,11	333,41	<b>13,51</b>	81,3	95,28

Ожидаемый вывод о том, что именно предэкспонента  $b_0$  (малый параметр при квадрате концентрации) окажется наиболее трудной для оценивания подтверждается вычислительными экспериментами. Поэтому целесообразно при полученных значениях  $D_0$ ,  $E_D$  применить алгоритм определения коэффициента десорбции  $b$ , изложенный в разделе 4 (см. рис. 5). Например, указанную в табл. 2 погрешность  $\delta(b_0) \approx 35\%$  удается улучшить до  $15\%$ , а погрешность  $\delta(E_b)$  удается улучшить до  $0,5\%$  ( $k = 10$  в формуле (4)).

После локализации параметров  $D_0$ ,  $E_D$ ,  $b_0$ ,  $E_b$  используются уравнения (13), которые являются точными в рамках модели. С учетом реальных погрешностей измерений целесообразно решать систему четырех (как минимум) уравнений методом наименьших квадратов (МНК), что является уже стандартной процедурой. На рис. 9, 10 проиллюстрирована удовлетворительная локальная обусловленность МНК по  $D$ : изображены линии уровня функции  $F = (f_1^2 + \dots + f_4^2)/4$  ( $F \rightarrow \min$ ), где  $f_i$  – левые части уравнений (13) при  $\sigma l = -2; -0,5; 0,4; 1,5$ . Приведенные значения  $F$  следует сопоставлять с единицей в правой части (13). Линии уровня «вытянутые» и при  $F \approx 10^{-4}$  появляются другие локальные минимумы (замкнутые контуры  $F = \text{const}$ , см. рис. 10), что лишний раз подчеркивает трудность решения обратных задач и необходимость хорошего начального приближения. Качественная картина для параметров десорбции  $b_0$ ,  $E_b$  аналогична, только поверхности уровня еще более вытянуты ( $b$  более «трудноуловим», чем  $D$ ). В итерациях по текущей совместной оценке  $D$ ,  $b$  коэффициент десорбции уточняется применением алгоритма, изложенного в разделе 4.

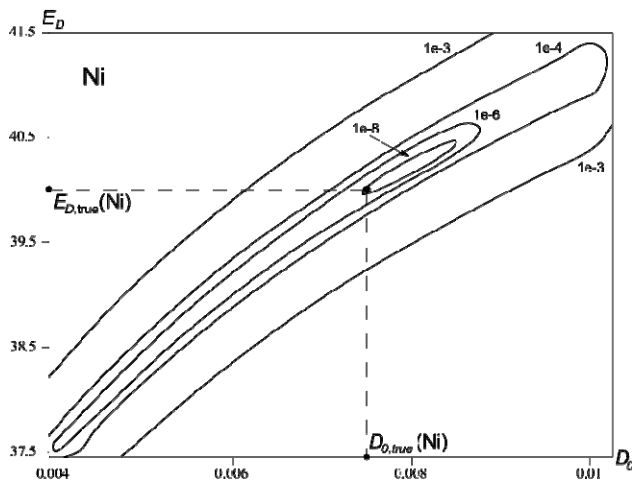
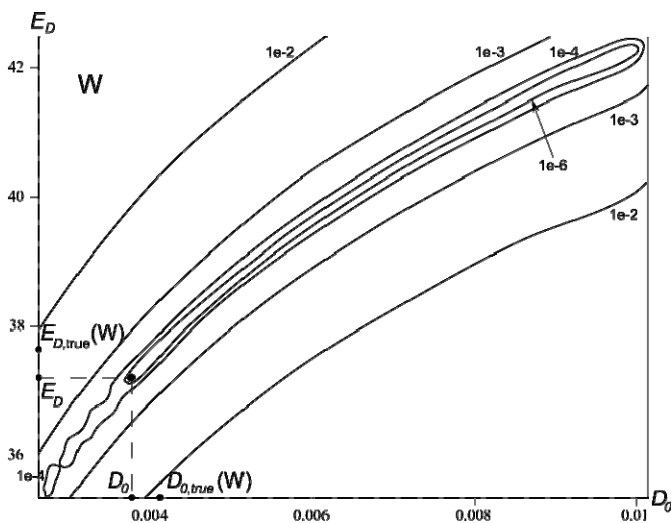


Рис. 9. Оценка  $D$  (Ni), МНК

Рис. 10. Оценка  $D(W)$ , МНК

### Заключение

Метод термодесорбции (ТДС) позволяет в динамическом режиме исследовать материал в широком диапазоне температур, что является преимуществом по сравнению с экспериментами по водородопроницаемости при постоянных температурах. Показано, что наличие нескольких пиков термодесорбции не обязательно связывать с различными энергиями связи в ловушках – это может быть обусловлено «игрой» энергий активации десорбции и диффузии. Вариации параметров модели позволяют оценить степень их влияния на термодесорбцию («производные» потока по  $b_0$ ,  $E_b$ ,  $D_0$ ,  $E_D$ ).

Предложен метод оценки параметров десорбции (обобщенного коэффициента эффективной рекомбинации) и диффузии в нестационарных температурных условиях, когда поверхностные и объемные процессы сопоставимо влияют друг на друга. В случае, когда коэффициент диффузии известен, представлен графический метод. Его можно считать аналогом хорошо известного метода Дайнеса–Бэррера определения  $D$  по кривой DLR-проницаемости, но для более «неуловимого» коэффициента десорбции.

В общем случае на начальном этапе используется упрощенная модель в классе ОДУ. Это позволяет (например, в пакете Scilab) относительно быстро провести большой объем вычислений с целью поиска начального приближения. Далее используются точные (в рамках модели) уравнения (13), полученные с помощью техники сопряженных уравнений. Этот этап уже потребовал разработки программного обеспечения. Поток термодесорбции входит под знак интеграла, что нацелено на определенную пометоустойчивость. Достигнутый в численных экспериментах уровень погрешности решения обратной задачи в несколько процентов с запасом «поглощается» погрешностью определения потока.

В заключение отметим, что вышеизложенное следует рассматривать как схему решения обратной задачи параметрической идентификации. Универ-

сальный алгоритм совместной оценки параметров десорбции и диффузии вряд ли возможен с учетом огромного разнообразия материалов и особенностей конкретных реализаций ТДС-экспериментов. Схема «параболическое приближение – графический метод оценки  $b$  – сопряженные уравнения» даст локализацию решения. Далее нужно решить, есть ли смысл в условиях значительных экспериментальных погрешностей варьировать значения в прямой задаче моделирования с целью визуального совпадения графиков.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 15-01-00744). Моделирование проводилось на вычислительном кластере Карельского научного центра РАН.

### Список литературы

1. Кунин Л. Л., Головин А. И., Суровой Ю. И. Хохрин В. М. Проблемы дегазации металлов. М.: Наука? 1972.
2. Водород в металлах / Ред. Г. Алефельд, И. Фелькль. М.: Мир, 1981. Т. 1,2 – 506.
3. Взаимодействие водорода с металлами / Ред. А. П. Захаров. М.: Наука, 1987.
4. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008.
5. Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования / Ред. А. А. Юхимчук. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009.
6. Varin R. A., Czujko T., Wronski Z. S. Nanomaterials for solid state hydrogen storage. Springer, New York. 2009. P. 338.
7. The hydrogen economy / Eds. M. Ball, M. Wietschel. Cambridge University Press. 2009. P. 646.
8. Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage / Edt. M. Hirscher. Wiley–VCH. 2010. P. 353.
9. Lototsky 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. Legrand E., Oudriss A., Savall C., Bouhattate J., Feaugas X. Towards a better understanding of hydrogen measurements obtained by thermal desorption spectroscopy using FEM modeling // International Journal of Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40. P. 2871–2881.
11. Castro F. J., Meyer G. Thermal desorption spectroscopy (TDS) method for hydrogen desorption characterization (I): theoretical aspects // Journal of Alloys and Compounds. 2002. Vol. 330–332. P. 59–63.
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, № 10. P. 3776–3791.
13. Zaika Yu. V., Bormatova E. P. Parametric identification of a hydrogen permeability model by delay times and conjugate equations // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 1295–1305.

14. Kupka M., Stepien K. Hydrogen diffusivity in Fe-40 at.%Al alloy // Chemistry of metals and alloys. 2008. № 1. P. 227–234.
15. Мартинсон Л. К., Малов Ю. И. Дифференциальные уравнения математической физики. М.: Изд-во МГТУ, 2002.
16. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Hydrogen-solid boundary-value problems with dynamical conditions on surface. Mathematical Modelling. New York: Nova Science Publishers. 2012. P. 269–302.
17. Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Computer simulation of hydrogen thermodesorption. Advances in Materials Science and Applications, World Academic Publishing. 2014. Vol. 3, iss. 3. P. 120–129.

## **ESTIMATION OF HYDROGEN DESORPTION COEFFICIENT IN THE BOUNDARY-VALUE PROBLEM BY TDS-EXPERIMENT**

*E. K. Kostikova, Y. V. Zaika*

Institute of Applied Mathematical Research of Karelian Research Centre Russian  
Academy of Sciences  
fedorova@krc.karelia.ru, zaika@krc.karelia.ru

Mathematical models of hydrogen isotopes' interactions with structural materials and methods for their parametric identification are needed to enhance the performance of experimental research, solve applied problems and draw general conclusions. The limitations are not only diffusion processes, but also physical-chemical effects on the surface. Transfer parameters depend on the process characteristics of producing the material batch, and one needs effective algorithms for processing measured curve instead of focusing on “tabular data”.

We shall focus on the thermal desorption method (TDS) and take into account only the limiting factors and the information capacities of the TDS-experiment. The advantage of the thermal desorption method over the experiments on hydrogen permeability under constant temperatures is that it enables a dynamic scanning of the material in a wide range of temperatures.

An approach to estimating desorption parameters (generalized effective recombination coefficient) is suggested. The pre-exponential factor and the activation energy are determined by TDS-spectrum. The diffusion coefficient is deemed known (e.g., for a previously well-studied structural material). In contrast to characteristics in the bulk, surface parameters are more dependent on externalities (impurities, oxides, spray coating, etc.). Thus, working out algorithms for their estimation is a topical task. An operational temperature range, where limiting the study to a model in the class of ordinary differential equations is inadequate and where the diffusion equation is essential, is considered. It's shown that membrane thinness is

not necessarily a reason to neglect the diffusion equation (it depends not only on the experimental conditions, but also on the material). Formally, the simplified model affords the same quality aspect of the flux, and variation of desorption parameters can satisfactory approximate. If diffusion is neglected however desorption parameters will be misinterpreted.

For definiteness, we use published data for nickel and tungsten in numerical simulations. Integral smoothing processing of measurements is applied in the algorithm (computationally incorrect differentiation is not used) to secure its noise resistance.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДПРОНИЦАЕМОСТИ ЖИДКИХ СОЛЕЙ ТИПА FLINAK И 77LiF-6ThF<sub>4</sub>-17BeF<sub>2</sub>

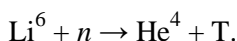
*М. В. Кочетов, Р. Р. Фазылов, Ю. Н. Долинский*

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е. И. Забабахина», Снежинск  
dep5@vniitf.ru

*Проведены исследования взаимодействия дейтерия с жидкими солями типа Flinak и 77LiF-6ThF<sub>4</sub>-17BeF<sub>2</sub>. Получены температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в данных солях в диапазоне температур 773–923 К для Flinak, 973–1073 К для 77LiF-6ThF<sub>4</sub>-17BeF<sub>2</sub> и в диапазоне давлений 0,14–70,0 кПа для обоих составов.*

## Введение

Для применения в качестве топливной соли в жидкосолевым реакторе для трансмутации минорных актинидов подходят системы фторидов, такие как Flinak (45 % мол. LiF – 12 % мол. NaF – 43 % мол. KF) и 77LiF-6ThF<sub>4</sub>-17BeF<sub>2</sub>. Присутствие в этих солях примеси Li<sup>6</sup> приводит к образованию в реакторе трития в ходе реакции



Изучение взаимодействия трития с жидкими фторидами важно для определения радиационной безопасности жидкосолевого реактора. В данной работе в экспериментах тритий имитировался дейтерием.

## Метод исследования

Основными уравнениями, описывающими массоперенос, являются уравнения Фика, в одномерном случае и при коэффициенте диффузии  $D$ , не зависящем от координаты и концентрации с водорода, имеющие следующий вид [1]:

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

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Эти уравнения связывают величину потока  $J$  через единичную поверхность с градиентом концентрации (1) и изменение концентрации водорода со временем (2).

В данной работе изучение проникновения дейтерия через жидкие соли проведено методом установления стационарного потока (динамический вари-

ант) в режиме прорыва [3]. Граничные условия к уравнениям (1), (2) при этом выглядят следующим образом [2]:

$$\begin{cases} c_{t=0} = 0, 0 \leq x \leq l; \\ c(t) = S_n, x = l; \\ c(t) = 0, x = 0; \end{cases} \quad (3)$$

где  $S_n$  – равновесная концентрация дейтерия, растворенного в соли,  $l$  – толщина расплава. В этом случае поток дейтерия через мембрану единичной площади [2]:

$$J(t) = J_{st} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \right]; \quad (4)$$

где  $J_{st}$  – установившийся стационарный поток; а количество газа, прошедшее через мембрану единичной площади за время  $t$  [2]:

$$Q(t) = J_{st} \left[ t - \frac{l^2}{6D} - \frac{2l}{D\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \right]. \quad (5)$$

При  $t \rightarrow \infty$  график  $Q(t)$  стремится к прямой линии, экстраполяция которой до значения  $Q = 0$  дает величину  $\tau_L$ , называемую временем запаздывания. Из формулы (5) следует, что по значению времени запаздывания можно определить коэффициент диффузии [2]:

$$D = \frac{l^2}{6\tau_L}. \quad (6)$$

Стационарный поток может быть выражен следующим образом [2]:

$$J_{st} = \frac{DS_n}{l}; \quad (7)$$

где равновесная концентрация определяется законом Сивертса [1]:

$$S_n = K\sqrt{p}, \quad (8)$$

где  $p$  – давление дейтерия на входной стороне расплава,  $K$  – коэффициент растворимости, который из формул (6) и (7) может быть найден как:

$$K = \frac{lJ_{st}}{D\sqrt{p}}. \quad (9)$$

Коэффициент проницаемости материала определяется как произведение коэффициентов диффузии и растворимости:

$$P = DK = \frac{lJ_{st}}{\sqrt{p}}. \quad (10)$$

Коэффициенты диффузии, растворимости и проницаемости зависят от температуры расплава соли по закону Аррениуса [1]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right), \quad (11)$$



$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right), \quad (12)$$

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{kT}\right). \quad (13)$$

где  $E_D$ ,  $E_K$ ,  $E_P$  – энергии активации,  $k$  – постоянная Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К).

Применение метода установления стационарного потока корректно в том случае, если время установления стационарного потока  $\tau_{st}$  много больше времени запаздывания  $\tau_L$  [2]:

$$\tau_{st} \gg \tau_L. \quad (14)$$

при этом установившийся стационарный поток должен удовлетворять формуле Ричардсона [1]:

$$J_{st} = \frac{p}{l} P^{1/2}. \quad (15)$$

### Постановка экспериментов

Экспериментальная ячейка представляла собой две трубы из стали 12Х18Н10Т разделенные мембраной из никеля толщиной 0,5 мм (характеристики водородопроницаемости никеля значительно превосходят таковые расплавов солей фторидов, поэтому его влияние можно не учитывать). В верхнюю часть ячейки засыпался порошок соли известной массы. Внутренний диаметр трубы 16 мм. Толщина жидкости при заданной температуре рассчитывалась по формуле:

$$L = \frac{m}{\pi R^2 \rho(T)}, \quad (16)$$

где  $m$  – масса соли,  $R$  – внутренний диаметр экспериментальной ячейки,  $\rho(T)$  – температурная зависимость плотности расплава соли. При расчете использовались следующие зависимости [4]:

$$\rho(T) = 2579,3 - 0,6240 T(K), \text{ [г/см}^3\text{]} \quad (17)$$

для Flinak и

$$\rho(T) = 4,044 - 8,014 \cdot 10^{-4} T(K), \text{ [г/см}^3\text{]} \quad (18)$$

для  $^{77}\text{LiF-}^{6}\text{ThF}_4\text{-}^{17}\text{BeF}_2$ .

На внешнюю сторону ячейки на расстоянии  $\sim 1,5$  см крепились две термопары. Разница между показаниями термопар не превышала  $5^\circ\text{C}$ .

Эксперименты с расплавом Flinak проводились в диапазоне температур  $773\text{--}923$  К при давлении дейтерия  $0,14\text{--}89,8$  кПа и состояли из двух серий. В первой серии дейтерий подавался со стороны расплава, а выходящий поток регистрировался со стороны мембраны. Во второй серии дейтерий подавался со стороны никелевой мембраны, а регистрация потока происходила со стороны расплава.

С расплавом  $^{77}\text{LiF-}^{6}\text{ThF}_4\text{-}^{17}\text{BeF}_2$  проводилась одна серия экспериментов в диапазоне температур  $973\text{--}1073$  К при давлении дейтерия  $0,14\text{--}89,8$  кПа.

Дейтерий подавался со стороны расплава, а выходящий поток регистрировался со стороны мембраны.

В каждом эксперименте при постоянной температуре производилась регистрация величины проникающего через расплав и мембрану потока дейтерия с момента подачи газа на входную сторону. Измерения потока выполнялись с помощью квадрупольного масс-спектрометра Microvision IP. Запись всех параметров процесса (время, сигнал масс-спектрометра, температура расплава, давление дейтерия) выполнялась автоматически с помощью персонального компьютера.

### Результаты экспериментов

В первой серии экспериментов с солью Flinak (газ со стороны расплава) характерный вид полученных кинетических кривых близок к решению уравнения Фика (рис. 1).

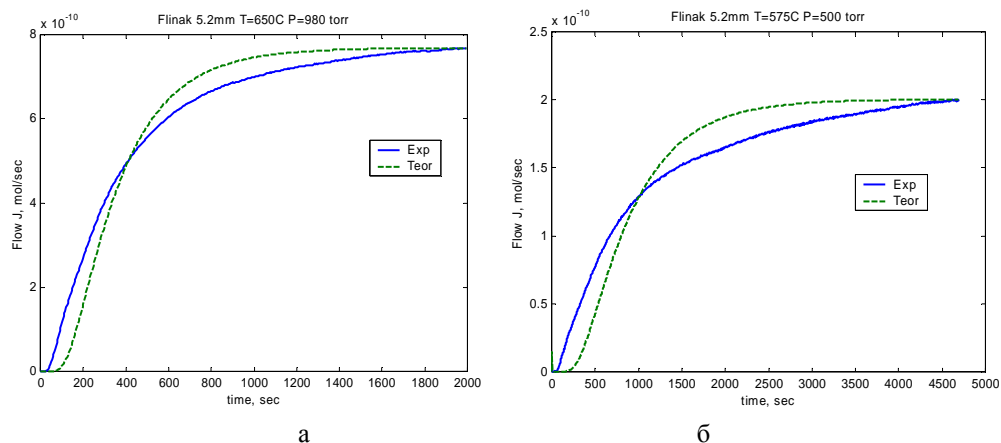


Рис. 1. Экспериментальная и теоретическая зависимости потока проникающего через расплав дейтерия от времени для соли типа Flinak: а –  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 980$  торр; б –  $T = 575\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 500$  торр (Дейтерий над расплавом)

На рис. 2 показаны графики зависимостей коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости дейтерия в расплаве от температуры. Из данных графиков можно получить следующие зависимости:

$$D = 4,2e^{-5} \exp\left(-\frac{7747}{T(K)}\right), \left[\text{м}^2/\text{с}\right], \quad (19)$$

$$K = 0,35 \exp\left(-\frac{3879}{T(K)}\right), \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{м}^3 \text{Па}^{1/2}}\right], \quad (20)$$

$$P = 1,47 \exp\left(-\frac{11626}{T(K)}\right), \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}}\right]. \quad (21)$$

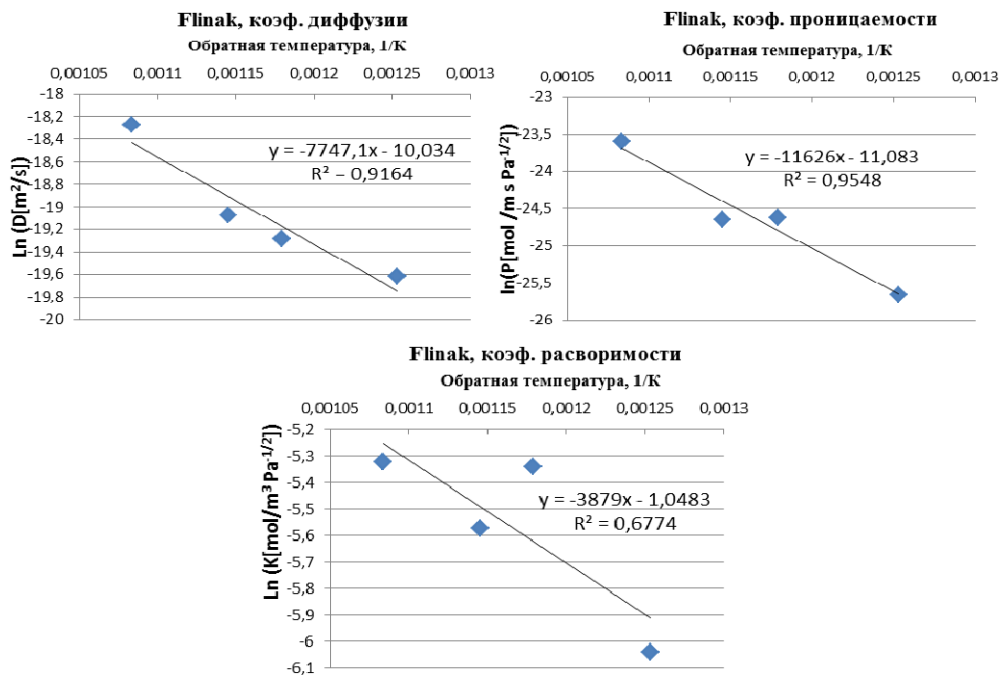


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в расплаве соли типа Flinak (Дейтерий над расплавом)

Дополнительно для проверки условия (15) исследована зависимость величины стационарного проникающего потока от давления дейтерия над расплавом. Полученная изотерма приведена на рис. 3.

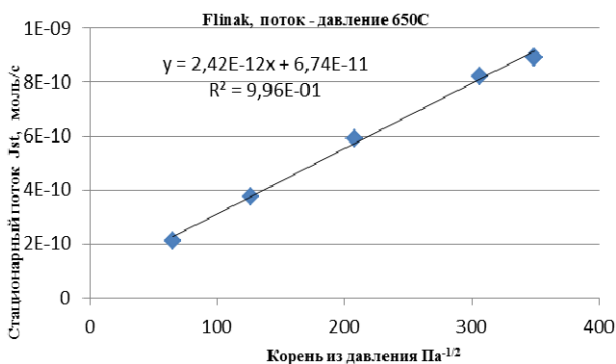


Рис. 3. Зависимость величины установившегося потока от давления дейтерия над расплавом для расплава соли типа Flinak при  $T = 650$  °С (Дейтерий над расплавом)

В табл. 1 приведены экспериментальные и расчетные данные по всем проведенным в этой серии экспериментам.

Таблица 1

Экспериментальные (температура расплава  $T$ , давление дейтерия  $p$ , величина стационарного потока  $J_{st}$ , величина времени запаздывания  $\tau_L$ ) и расчетные данные (значения коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в расплаве типа Flinak, дейтерий над расплавом)

№	$T, C$	$p, \text{торр}$	$L, \text{мм}$	$J_{st}, \text{моль/с}$	$\tau_L, \text{с}$	$D, \text{м}^2/\text{с}$	$P, \text{моль м}^{-1} \text{с}^{-1} \text{Па}^{-1/2}$	$K, \text{моль м}^{-3} \text{Па}^{-1/2}$
1	650	980	5,33	$7,68 \cdot 10^{-10}$	407,61	$1,16 \cdot 10^{-8}$	$5,67 \cdot 10^{-11}$	$4,88 \cdot 10^{-3}$
2	575	500	5,20	$2,00 \cdot 10^{-10}$	1070,5	$4,21 \cdot 10^{-9}$	$2,02 \cdot 10^{-11}$	$4,79 \cdot 10^{-3}$
3	525	480	5,13	$7,11 \cdot 10^{-11}$	1449	$3,03 \cdot 10^{-9}$	$7,22 \cdot 10^{-12}$	$2,38 \cdot 10^{-3}$
4	600	440	5,25	$1,82 \cdot 10^{-10}$	884,6	$5,19 \cdot 10^{-9}$	$1,97 \cdot 10^{-11}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$

На рис. 4 приведен пример построения линейной асимптотики временной зависимости общего количества прошедшего газа  $Q$ . Точка пересечения линейной асимптоты с осью времени соответствует величине времени запаздывания.

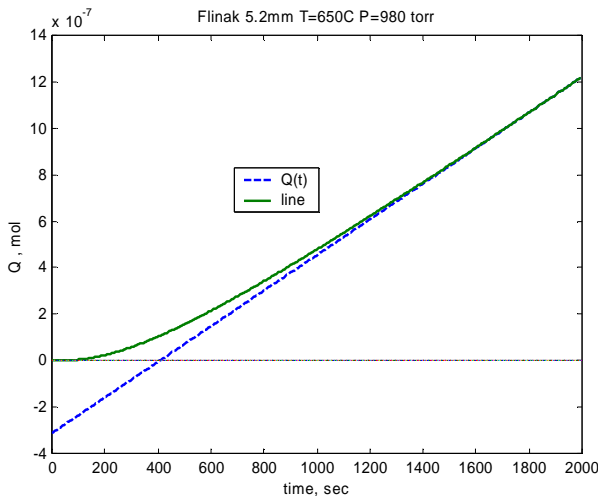


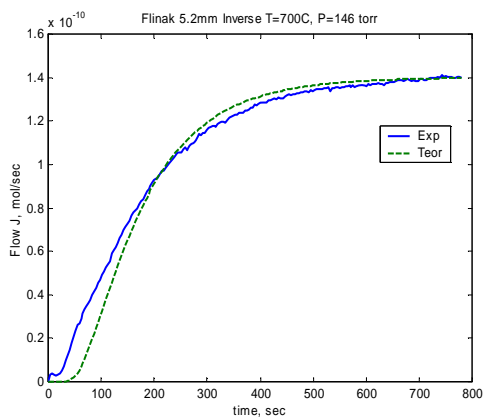
Рис. 4. Временная зависимость величины общего количества прошедшего газа  $Q$  и линейная асимптота

Во второй серии экспериментов с солью Flinak (газ со стороны никеля) наблюдаются резкие скачки экспериментально измеренной величины потока дейтерия со временем, что может быть вызвано образованием пузырьков газа в расплаве соли. По этой же причине наблюдается значительный разброс точек на графиках температурных зависимостей коэффициентов диффузии, растворимости и проницаемости (рис. 6). Полученные аррениусовские выражения значительно отличаются от таковых для первой серии экспериментов:

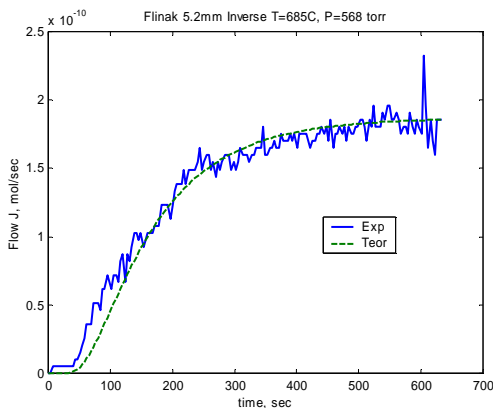
$$D = 1,9e^{-4} \exp\left(-\frac{8603}{T(K)}\right), \left[\text{м}^2/\text{с}\right], \quad (22)$$

$$K = 0,92 \exp\left(-\frac{6873}{T(K)}\right), \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3 \text{Па}^{1/2}}\right], \quad (23)$$

$$P = 5,9e^{-6} \exp\left(-\frac{15225}{T(K)}\right), \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}}\right]. \quad (24)$$



а



б

Рис. 5. Экспериментальная и теоретическая зависимости потока проникающего через расплав дейтерия от времени для соли типа Flinak: а –  $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 146 \text{ торр}$ ; б –  $T = 685 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 568 \text{ торр}$  (Дейтерий под никелем)

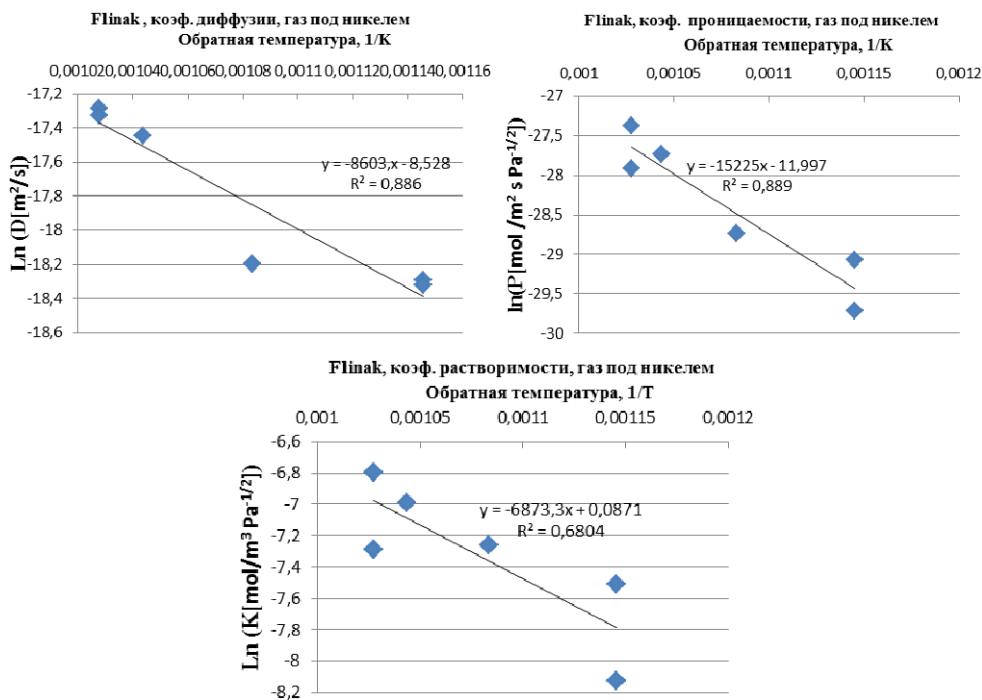


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в расплаве соли типа Flinak (Дейтерий под никелем)

При этом зависимость потока дейтерия через расплав от давления на входной стороне ячейки не соответствует формуле Ричардсона (15) и при давлениях более 40000 Па наблюдается значительный разброс в точках экспериментальной зависимости потока от давления (рис. 7).

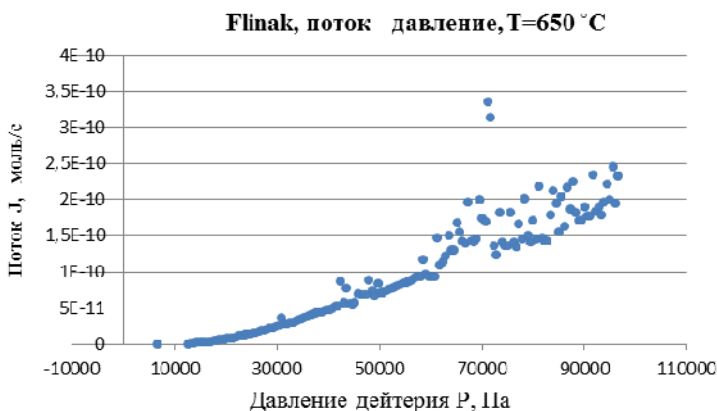


Рис. 7. Зависимость величины потока через расплав типа Flnak от давления дейтерия на входной стороне ячейки (динамический режим) при  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Дейтерий под никелем)

В табл. 2 приведены экспериментальные и расчетные данные по всем проведенным в этой серии экспериментам.

Таблица 2

Экспериментальные (температура расплава  $T$ , давление дейтерия  $P$ , величина стационарного потока  $J_{st}$ , величина характерного времени  $\tau_L$ ) и расчетные данные (значения коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в расплаве типа Flnak, дейтерий под никелем)

№	$T$ , C	$p$ , торр	$L$ мм	$J_{st}$ , моль/с	$\tau_L$ , с	$D$ , м <sup>2</sup> /с	$P$ , моль м <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> Па <sup>-1/2</sup>	$K$ , моль м <sup>-3</sup> Па <sup>-1/2</sup>
1	685	494	5,38	$2,32 \cdot 10^{-10}$	182	$2,65 \cdot 10^{-8}$	$2,43 \cdot 10^{-11}$	$9,19 \cdot 10^{-4}$
2	700	392	5,41	$2,94 \cdot 10^{-10}$	156,5	$3,11 \cdot 10^{-8}$	$3,48 \cdot 10^{-11}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$
3	600	460	5,25	$5,88 \cdot 10^{-11}$	404,1	$1,14 \cdot 10^{-8}$	$6,24 \cdot 10^{-12}$	$5,49 \cdot 10^{-4}$
4	650	83	5,33	$3,46 \cdot 10^{-11}$	378,5	$1,25 \cdot 10^{-8}$	$8,78 \cdot 10^{-12}$	$7,02 \cdot 10^{-4}$
5	600	104	5,25	$1,47 \cdot 10^{-11}$	415,1	$1,11 \cdot 10^{-8}$	$3,28 \cdot 10^{-12}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$
6	700	45	5,41	$5,68 \cdot 10^{-11}$	163,8	$2,98 \cdot 10^{-8}$	$2,03 \cdot 10^{-11}$	$6,82 \cdot 10^{-4}$

В серии экспериментов с расплавом  ${}^{77}\text{LiF}-6\text{ThF}_4-17\text{BeF}_2$  (газ со стороны расплава) характерный вид полученных кинетических кривых соответствует решению уравнения Фика (рис. 8). При этом на графиках зависимости коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости дейтерия в расплаве от температуры все же наблюдается крайне значительный разброс экспериментальных точек (рис. 9). Возможным объяснением является влияние поверхностных эффектов на границе соль – газ, а также наличие обратимой реакции вещества расплава с дейтерием.

При этом зависимость стационарного потока дейтерия от давления на входной стороне ячейки удовлетворяет формуле Ричардсона (рис. 10).

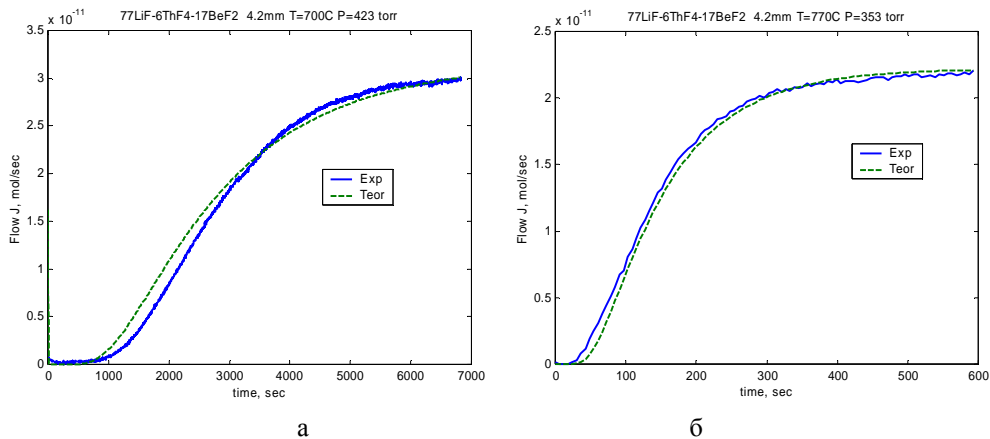


Рис. 8. Экспериментальная и теоретическая зависимости потока проникающего через расплав дейтерия от времени для соли  $77\text{LiF}\cdot 6\text{ThF}_4\cdot 17\text{BeF}_2$ : а –  $T = 700^\circ\text{C}$ ,  $p = 423$  торр; б –  $T = 770^\circ\text{C}$ ,  $p = 353$  торр (дейтерий над расплавом)

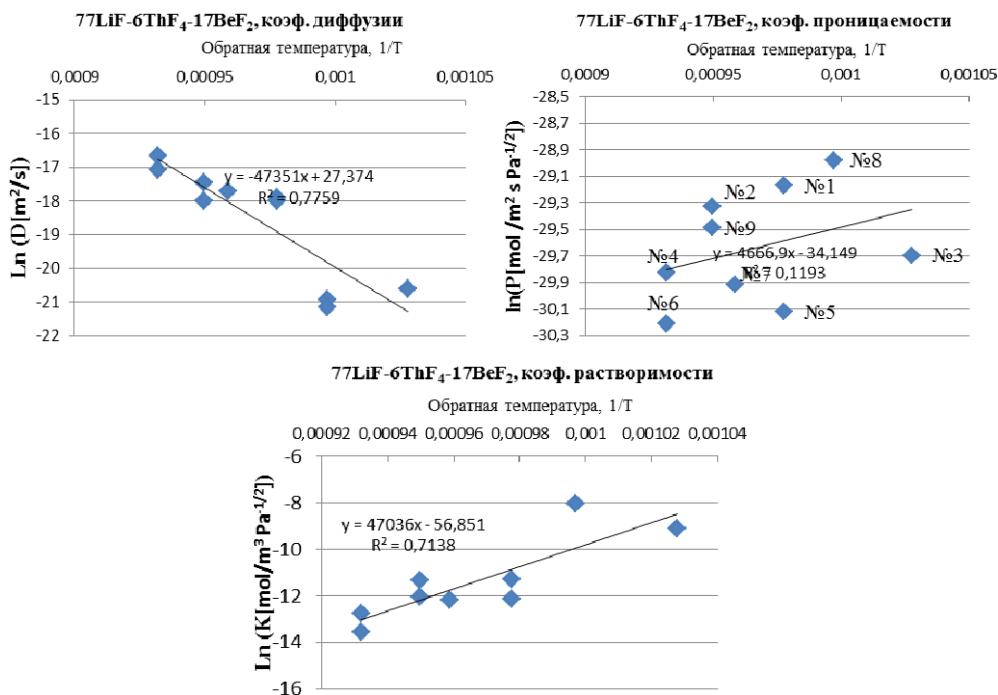


Рис. 9. Температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в расплаве соли  $77\text{LiF}\cdot 6\text{ThF}_4\cdot 17\text{BeF}_2$  (дейтерий над расплавом)

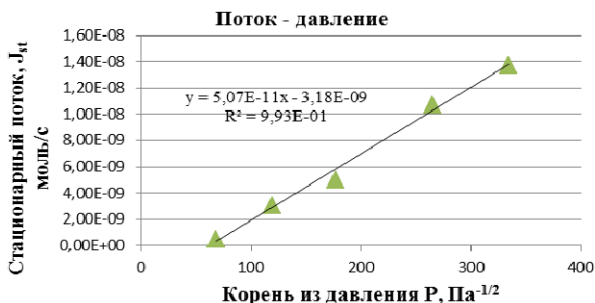


Рис. 10. Зависимость величины установившегося потока от давления дейтерия над расплавом для соли  $^{77}\text{LiF}\cdot 6\text{ThF}_4\cdot 17\text{BeF}_2$  при  $T = 650^\circ\text{C}$  (дейтерий над расплавом)

Экспериментальные и расчетные данные, полученные в ходе работы с солью  $^{77}\text{LiF}\cdot 6\text{ThF}_4\cdot 17\text{BeF}_2$ , приведены в табл. 3.

Таблица 3

Экспериментальные (температура расплава  $T$ , давление дейтерия  $p$ , величина стационарного потока  $J_{st}$ , величина характерного времени  $\tau_L$ ) и расчетные данные (значения коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия для соли  $^{77}\text{LiF}\cdot 6\text{ThF}_4\cdot 17\text{BeF}_2$ , дейтерий над расплавом)

№	$T$ , C	$p$ , торр	$L$ , мм	$J_{st}$ , моль/с	$\tau_L$ , с	$D$ , м <sup>2</sup> /с	$P$ , моль м <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> Па <sup>-1/2</sup>	$K$ , моль м <sup>-3</sup> Па <sup>-1/2</sup>
1	750	420	4,34	$5,07\cdot 10^{-11}$	185,0	$1,69\cdot 10^{-8}$	$2,15\cdot 10^{-13}$	$1,27\cdot 10^{-5}$
2	780	355	4,36	$3,99\cdot 10^{-11}$	210,3	$1,51\cdot 10^{-8}$	$1,84\cdot 10^{-13}$	$1,22\cdot 10^{-5}$
3	700	423	4,29	$3,01\cdot 10^{-11}$	2730	$1,12\cdot 10^{-9}$	$1,27\cdot 10^{-13}$	$1,13\cdot 10^{-4}$
4	800	365	4,38	$2,45\cdot 10^{-11}$	83,8	$3,82\cdot 10^{-8}$	$1,11\cdot 10^{-13}$	$2,91\cdot 10^{-6}$
5	750	355	4,34	$1,80\cdot 10^{-11}$	205,7	$1,52\cdot 10^{-8}$	$8,28\cdot 10^{-14}$	$5,44\cdot 10^{-6}$
6	800	33	4,38	$5,03\cdot 10^{-12}$	55,0	$5,81\cdot 10^{-8}$	$7,59\cdot 10^{-14}$	$1,31\cdot 10^{-6}$
7	770	353	4,35	$2,21\cdot 10^{-11}$	157	$2,01\cdot 10^{-8}$	$1,02\cdot 10^{-13}$	$5,07\cdot 10^{-6}$
8	730	515	4,32	$6,80\cdot 10^{-11}$	3840	$8,09\cdot 10^{-10}$	$2,60\cdot 10^{-13}$	$3,21\cdot 10^{-4}$
9	780	365	4,36	$3,44\cdot 10^{-11}$	121	$2,62\cdot 10^{-8}$	$1,56\cdot 10^{-13}$	$5,96\cdot 10^{-6}$

## Заключение

В ходе работы проведены исследования взаимодействия дейтерия с жидкими солями типа Флинак и  $^{77}\text{LiF}\cdot 6\text{ThF}_4\cdot 17\text{BeF}_2$ . Определены коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в данных солях в диапазоне температур 773-923°K для Флинак, 973-1073°K для  $^{77}\text{LiF}\cdot 6\text{ThF}_4\cdot 17\text{BeF}_2$  и в диапазоне давлений 0,14-70,0 кПа для обоих составов.

Эксперименты с расплавом Флинак состояли из двух серий. В первой серии дейтерий подавался со стороны расплава, а выходящий поток регистрировался со стороны мембраны. Во второй серии дейтерий подавался со стороны никелевой мембраны, а регистрация потока происходила со стороны расплава. В результате первой серии измерений получены аррениусовские зависимости для коэффициентов диффузии (19), проницаемости (20) и растворимости (21) дейтерия. Полученные экспериментальные и расчетные данные приведены в табл. 1.



Во второй серии экспериментов наблюдался значительный разброс данных предположительно вследствие образования пузырьков дейтерия в расплаве. Полученные данные приведены в табл. 2.

В серии экспериментов с расплавом  $77\text{LiF}-6\text{ThF}_4-17\text{BeF}_2$  (газ со стороны расплава) характерный вид полученных кинетических кривых соответствует решению уравнения Фика. При этом наблюдается крайне значительный разброс экспериментальных данных. Результаты экспериментов приведены в табл. 3.

### Список литературы

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

2. Бекман И. Н., Габис И. Е., Компаниец Т. Н., Курдюмов А. А., Лясников В. Н. Исследование водородопроницаемости в технологии производства изделий электронной техники. Обзоры по электронной технике. Серия 7. Выпуск 1. М.: ЦНИИ «Электроника». 1985.

3. Satoshi Fukada, Akio Morisaki. Hydrogen permeability through a mixed molten salt... // J. of Nucl. Mat. 2006. Vol. 358. P. 235–242.

4. Bene O., Konings R. J. M., Molten Salt Reactor Fuel and Coolant, Comprehensive Nuclear Materials. 2012. Vol. 3. P. 359–389.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ СПЛАВОВ ДЛЯ МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

Н. И. Родченкова<sup>2</sup>, Ю. В. Заика<sup>1</sup>

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

*Производство высокочистого водорода необходимо для экологически чистой энергетики и различных химико-технологических процессов. Методом измерения удельной водородопроницаемости исследуются различные сплавы, перспективные для использования в газоразделительных установках. Требуется оценить параметры диффузии и сорбции с тем, чтобы иметь возможность численно моделировать различные сценарии и условия эксплуатации материала (включая экстремальные), выделять лимитирующие факторы. В статье представлены нелинейная модель водородопроницаемости в соответствии со спецификой эксперимента, разностная схема решения краевой задачи и результаты моделирования.*

### Введение

Интерес к взаимодействию водорода с различными материалами носит многоплановый характер [1–10]. Достаточно упомянуть задачи энергетики, защиты металлов от водородной коррозии, проектирования химических реакторов, ракетостроения. Гидриды позволяют удерживать большое количество водорода. С этим связаны перспективы использования водородных аккумуляторов. На обратимом легировании металлов водородом основаны процессы пластифицирования и термоводородной обработки титановых сплавов. Некоторые частные задачи материаловедения исследованы в [11–15]. Энтузиасты говорят не только о водородной энергетике, но и о водородной экономике [7]. Экспериментальный опыт показывает, что лимитирующими являются не только диффузионные процессы, но и физико-химические явления на поверхности [1, 2]. Параметры переноса зависят и от технологических особенностей получения партии материала, поэтому вряд ли следует ориентироваться на получение «табличных данных», нужны эффективные алгоритмы обработки экспериментальных кривых. В статье остановимся на моделировании водородопроницаемости, учитывая лишь лимитирующие факторы и ограниченную информацию, содержащуюся в измерениях рассматриваемого эксперимента. Основой для проведенных исследований послужила работа [16], содержащая данные по водородопроницаемости сплава Ta<sub>77</sub>Nb<sub>23</sub>.

## Модель водородопроницаемости

Вначале кратко опишем эксперимент. Образец исследуемого материала, нагретого до фиксированной температуры, является перегородкой вакуумной камеры. Предварительно проведена дегазация. В начальный момент времени на входной стороне создается давление молекулярного водорода. Измеряется падающее давление на входе и растущее давление водорода в выходной изолированной емкости. Информативность результатов эксперимента ограничена, поэтому в модели водородопроницаемости будем учитывать только основные факторы для прикладной задачи мембранной фильтрации.

Рассмотрим перенос водорода сквозь образец материала (пластину толщины  $l$  и площади  $S$ ). Температура  $T$  постоянна в течение эксперимента. Часть атомов Н взаимодействует с ловушками (микродефекты различной природы), которые могут удерживать водород. Ориентируясь на прикладной смысл задачи и возможности метода проницаемости, ограничимся представлением об «ограниченном стоке» без дополнительной детализации. В качестве модели диффузии с ограниченным захватом в объеме примем нелинейную систему уравнений

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - f(T, z, c), \quad \frac{\partial z}{\partial t} = f \equiv \alpha(T) \left[ 1 - \frac{z(t, x)}{z_{\max}} \right] c(t, x) - \alpha_{\text{out}}(T) z(t, x), \quad (1)$$

где  $c(t, x)$  – концентрация диффундирующего водорода (атомарного);  $z(t, x)$  – концентрация захваченного ловушками диффузанта;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\alpha \equiv \alpha_{\text{in}}$  и  $\alpha_{\text{out}}$  – коэффициенты поглощения и высвобождения атомов Н ловушками. Знак тождества часто используем в смысле равенства по определению. Величину  $z_{\max}$  считаем малой (материал достаточно однородный), захват носит характер поправки и не требует более детального моделирования. Для конструкционных материалов в рабочем диапазоне температур в процессе насыщения и проницаемости обычно  $\alpha_{\text{out}} \ll \alpha_{\text{in}}$ , поэтому нет необходимости усложнять модель. Далее полагаем  $\alpha_{\text{out}} = 0$ , подразумевая, что  $\alpha_{\text{out}} > 0$ , когда речь идет о полной дегазации. Величины  $D$ ,  $\alpha$  зависят от температуры  $T$  образца по закону Аррениуса с предэкспоненциальными множителями  $D_0$ ,  $\alpha_0$  и энергиями активации  $E_D$ ,  $E_a$  ( $R$  – универсальная газовая постоянная):  $D = D_0 \exp \{ -E_D / [RT(t)] \}$ ,  $\alpha = \alpha_0 \exp \{ -E_a / [RT(t)] \}$ .

Начальные данные: в силу предварительной дегазации  $c(0, x) = 0$ ,  $z(0, x) = 0$ ,  $x \in [0, l]$ . Из баланса потоков получаем следующие нелинейные граничные условия:

$$- \frac{dQ_{\text{in}}}{dt} = [\mu(T) s(T) p_0(t) - b(T) c_0^2(t)] S = -SD \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (2)$$

$$- \frac{dQ_{\text{out}}}{dt} = [\mu(T) s(T) p_f(t) - b(T) c_f^2(t)] S = SD \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=l}. \quad (3)$$

Здесь  $Q_{\text{in}}(t)$ ,  $Q_{\text{out}}(t)$  – количества атомов водорода во входной емкости объема  $V_{\text{in}}$  и выходной емкости объема  $V_{\text{out}}$ ,  $c_0(t) \equiv c(t, 0)$ ,  $c_f(t) \equiv c(t, l)$ . Газообразный водород находится в молекулярной форме, но для единообразия, поскольку сквозь металлическую мембрану диффундирует атомарный

водород, подсчет ведем в атомах. Согласно кинетической теории газов плотность  $J_p$  падающего на поверхность потока частиц связана с давлением  $p$  по формуле Герца–Кнудсена:  $J_p = p/\sqrt{2\pi mkT}$  ( $k$  – постоянная Больцмана,  $m$  – масса молекулы водорода). В контексте рассматриваемой методики эксперимента удобно в качестве единиц измерений выбрать  $[l] = \text{см}$ ,  $[p] = \text{торр}$ . Тогда численно получаем зависимость  $J_p = \mu p$ ,  $\mu(T) \approx 2.474 \cdot 10^{22} / \sqrt{T}$  ( $[\mu] = 1_{\text{H}_2} / (\text{торр см}^2 \text{ с})$ ,  $[T] = \text{К}$ ). Лишь малая часть «налетающих» атомов Н окажется в абсорбированном состоянии в объеме. Это отражается множителем  $s$ . Итак,  $\mu s p$  – результирующий поток атомов в объем сквозь поверхность без разделения на более элементарные стадии. По контексту слово плотность обычно опускаем. Можно вместо  $s$  написать  $2s$  и интерпретировать безразмерный вероятностный множитель  $s$  как долю абсорбируемых атомов Н.

Далее,  $b c_{0,x}^2 [1_{\text{H}} / (\text{см}^2 \text{ с})]$  – плотности потоков десорбции из образца,  $b$  – коэффициент десорбции. Для  $s$  и  $b$  также предполагаем аррениусовскую зависимость от температуры. По крайней мере формально: в экспоненте «энергия активации»  $E_s$  может оказаться и отрицательной величиной как линейная комбинация энергий активаций и теплот поверхностных процессов на пути «из газа в раствор». Если с обеих сторон мембраны поддерживать постоянное давление  $\bar{p}$  молекулярного водорода при  $T = \text{const}$ , то в итоге установится равновесная концентрация  $\bar{c}$  растворенного атомарного диффузионно подвижного водорода. Из модели (2), (3), приравнивая производные к нулю, получаем  $\bar{c} = \Gamma \sqrt{\bar{p}}$ ,  $\Gamma \equiv \sqrt{\mu s / b}$ . Таким образом, модель соответствует диапазону адекватности закона Сиверса ( $\bar{c} \propto \sqrt{\bar{p}}$ ).

Уточним экспериментальные условия. Объемы  $V_{\text{in,out}}$  – несколько литров, толщина мембраны  $l$  меньше мм, площадь  $S$  – около  $\text{см}^2$ , давление напуска  $p_0(0)$  – несколько десятков торр. Диапазон  $[p_{\text{min}}, p_{\text{max}}]$  невелик, ограничимся  $z_{\text{max}} = \sigma \bar{c}$ ,  $\sigma \leq 0.1$ . Это не приведет к нарушению закона Сиверса ( $\bar{c} + z_{\text{max}} \propto \sqrt{\bar{p}}$ ), причем  $\bar{c} + z_{\text{max}} \approx \bar{c} = \Gamma \sqrt{\bar{p}}$  в пределах экспериментальной точности. Остается определить величины  $Q_{\text{in}}, Q_{\text{out}}$ . В масштабе времени установления диффузии газ находится в термодинамическом квазиравновесии с поверхностью, поэтому воспользуемся формулой  $N = pV/(kT)$ . Здесь  $N$  – количество частиц газа, занимаемого объем  $V$  при температуре  $T$  и давлении  $p$  (в системе СИ  $[p] = \text{Па}$ ,  $[V] = \text{м}^3$ ,  $[k] = \text{Дж/К}$ ). С учетом соотношений  $\text{торр} = 133,32 \text{ Па}$ ,  $\text{Па} = \text{Дж/м}^3$  (формально), получаем для соответствующих давлений и объемов в граничных условиях (2), (3)  $Q = 2N = apV/T$ ,  $\alpha \approx 1.931 \cdot 10^{19}$ . Здесь  $p, V, T$  означают численные значения в единицах торр,  $\text{см}^3$ , К.

Величину  $z_{\text{max}}$  можно считать независимым параметром модели. Связь  $z_{\text{max}} = \sigma \bar{c}$  принята по следующим соображениям. Значение  $z_{\text{max}}$  зависит от материала и внешних условий, что «коррелирует» с равновесной растворимостью диффузионно подвижного водорода. В рамках модели  $\bar{c} = \bar{c}(s, b, \bar{p}, T)$ .

Полагая в указанных условиях эксперимента эту связь монотонной, принимаем пропорцию  $z_{\max} = \sigma \bar{c}$  ( $\sigma \ll 1$ ) с учетом того, что материал однороден и захват невелик. Общая растворимость определяется концентрацией  $\bar{c} + z_{\max} \ll \bar{p}$ . Это согласуется с известным мнением [17]: «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». Итак, эффект захвата учтен без дополнительных параметров в соответствии с ограниченной информативностью метода проницаемости.

Модель (1)–(3) будем считать *базовой*. При необходимости можно учесть емкость поверхности как «удерживающей силы». Кроме того, могут образовываться заметные оксидная пленка и гидридная фаза (по существу слой другого материала), что существенно сказывается на водородопроницаемости. В принципе можно считать мембрану трехслойной. Появятся дополнительные коэффициент диффузии и коэффициенты в условиях сопряжения на стыках слоев (равенство диффузионных потоков, но скачки концентраций) ... Далее, при большом перепаде давлений мембрана испытывает изгиб. Простейший вариант (без учета напряжений и деформаций) – считать значения  $s$ ,  $b$  различными при  $x = 0, l$ . При такой детализации образуется «снежный ком» параметров с неизвестными априори значениями.

### Безразмерная форма краевой задачи

Представим компактно базовую модель:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a(T) \left[ 1 - \frac{z(t, x)}{z_{\max}} \right] c(t, x), \quad \frac{\partial z}{\partial t} = a \left[ 1 - \frac{z(t, x)}{z_{\max}} \right] c,$$

$$c(0, x) = 0, \quad z(0, x) = 0, \quad \mu(T)s(T)p_{0,f}(t) - b(T)c_{0,f}^2(t) = \mp D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0,f},$$

$$\frac{dQ_{\text{in,out}}}{dt} = -[\mu(T)s(T)p_{0,f}(t) - b(T)c_{0,f}^2(t)]S, \quad Q_{\text{in,out}} = \alpha p_{0,f}(t)V_{\text{in,out}}T^{-1}.$$

Выберем соответствующие нормировки. Температура  $T$  фиксирована. По максимальному давлению  $\bar{p}_0 = p_0(0)$  определим соответствующие равновесную концентрацию диффундирующего водорода  $\bar{c} = \Gamma\sqrt{\bar{p}_0}$  и количества атомов  $\bar{Q}_{\text{in}} = \alpha\bar{p}_0V_{\text{in}}/T$ ,  $\bar{Q}_{\text{out}} = \alpha\bar{p}_0V_{\text{out}}/T$ . Перейдем к безразмерным координате  $y = x/l$ , концентрациям  $u = c/\bar{c}$ ,  $v = z/\bar{c}$  ( $z_{\max} = \sigma\bar{c}$ ) и времени  $\tau$ :  $t = D^{-1}l^2\tau$  ( $[D] = \text{см}^2/\text{с}$ ). Получаем следующую краевую задачу:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \tilde{a} \left[ 1 - \frac{v}{v_m} \right] u, \quad \frac{\partial v}{\partial \tau} = \tilde{a} \left[ 1 - \frac{v}{v_m} \right] u, \quad u, v \in [0, 1], \quad y \in (0, 1), \quad \tau > 0, \quad v_m \equiv v_{\max}$$

$$u(0, y) = 0, \quad v(0, y) = 0, \quad y \in [0, 1], \quad \tilde{a}(T) = \alpha l^2 D^{-1}, \quad u_{0,1}(\tau) \equiv u(\tau, y)|_{y=0,1}$$

$$\tilde{p}_{0,1}(\tau) \equiv p_{0,f}(t)\bar{p}_0^{-1}, \quad \bar{P}_0 \equiv \mu\bar{p}_0, \quad W(T) \equiv b\bar{c}lD^{-1} = \bar{P}_0 l [D\bar{c}]^{-1},$$

$$W[\bar{p}_0 - \alpha_0^2] = -\left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{y=0}, \quad W[\bar{p}_1 - \alpha_1^2] = \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{y=1}, \quad \bar{Q}_m = S f \bar{c} = V_m \bar{c},$$

$$\bar{Q}_{in} \frac{d\bar{p}_0}{dt} = -\bar{Q}_m W[\bar{p}_0 - \alpha_0^2], \quad \bar{p}_0(0) = 1, \quad \bar{Q}_{in} = \alpha V_{in} \bar{p}_0 T^{-1},$$

$$\bar{Q}_{out} \frac{d\bar{p}_1}{dt} = -\bar{Q}_m W[\bar{p}_1 - \alpha_1^2], \quad \bar{p}_1(0) = 0, \quad \bar{Q}_{out} = \alpha V_{out} \bar{p}_0 T^{-1}.$$

«Емкость»  $\bar{Q}_m$  равна количеству атомов водорода в образце в режиме равновесного насыщения при давлении  $\bar{p}_0 = p_0(0)$  и температуре  $T$ . Отметим, что транспортный параметр  $W$  [3] играет определяющую роль при анализе варианта метода проницаемости, когда на выходе производится постоянное вакуумирование (метод прорыва).

*Замечание.* Формально нулевые начальные и граничное условие  $W[\bar{p}_0 - \alpha_0^2] = -\left. \frac{\partial_y u}{\partial y} \right|_{y=0}$  не согласованы при  $t \rightarrow +0$  ( $\bar{p}_0(0) = 1$ ,  $\alpha_0(0) = 0$ ,  $\partial_y u(0,0) = 0$ ). На самом деле «мгновенный» напуск водорода на входе длится некоторое время, пусть и пренебрежимо малое. В вычислительном алгоритме решения краевой задачи это фактически учтено. В принципе дискретную аппроксимацию можно считать моделью «в атомах», а краевую задачу ее компактным представлением, «континуальным замыканием». Иначе следует вести речь в терминах теории обобщенных решений.

### Модель квазистационарной проницаемости

Для приемлемого времени установления равновесия или стационара в экспериментальной практике используются тонкие мембраны (доли миллиметра). Материал для газоразделения подбирается с высокой водородопроницаемостью. По этим причинам быстро устанавливается квазистационарный режим, когда распределение атомов водорода практически линейное с относительно медленным дрейфом. В такой ситуации нерационально решать на каждой итерации идентификации модели нелинейные краевые задачи при текущих приближениях параметров. Изложим квазистационарную модель водородопроницаемости.

Экспериментально фиксируется время  $t_0 \ll t^*$ , когда в выходной камере начинается заметный рост давления молекулярного водорода,  $\bar{p}_2(t_0) > 0$ . Подразумеваются масштабы давления превышения шума и времени установления проницаемости  $t^*$ . За время заполняются ловушки малой емкости ( $z_{max} \ll \bar{c}$ ) и устанавливается линейный квазистационар:  $c(t_0, x) \approx \bar{c}(t_0, x) = A(t_0)x + B(t_0)$  ( $B \approx c_0$ ,  $A < 0$ ). Выходной поток еще незаметен:  $\bar{c}(t_0, \ell) = A(t_0)\ell + B(t_0) = 0$ . По падению давления во входной камере вычисляем количество «пропавших» атомов  $\bar{Q}_{in} = \alpha V_{in} p(t_0)/T$ . Захвачено  $S f z_{max}$  атомов водорода, остаток равен  $S \int_0^\ell [A(t_0)x + B(t_0)] dx = S [B(t_0)\ell + A(t_0)\ell^2/2]$ . Это позволяет при фиксированном  $z_{max}$  определить значения  $A(t_0)$  и  $B(t_0)$ . При  $t = t_0$  приближенно имеем

$$\alpha V_{\text{out}} T^{-1} \dot{p}_f(t_0) = \frac{dQ_{\text{out}}}{dt} = -SD \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=f} = -SDA(t_0) > 0.$$

Это соотношение дает принципиальную возможность оценки  $D$ . Измерения давления зашумлены, операция дифференцирования вычислительно некорректна, момент  $t_0$  и наклон графика  $p_f(t)$  достаточно условны, так что имеется в виду лишь начальная грубая оценка.

Дальнейшие выкладки проведем уже для безразмерной модели. Поскольку ловушки уже заполнены, то  $f = 0$  и квазистационаром ( $\partial_t u \approx 0$ ) является линейное распределение

$$u(x, y) \approx \bar{A}(\tau)y + \bar{B}(\tau), \quad \tau \geq \tau_0 \equiv D\ell^{-2}t_0, \quad \bar{A}(\tau_0) = A(t_0)\ell\bar{c}^{-1}, \quad \bar{B}(\tau_0) = B(t_0)\bar{c}^{-1}.$$

Остается определить  $\bar{A}(\tau)$ ,  $\bar{B}(\tau)$  ( $\tau > \tau_0$ ). Из граничных условий с учетом  $\partial_y u = \bar{A}$ :

$$W[\bar{\beta}_0 - \bar{B}^2] = -\bar{A}, \quad W[\bar{\beta}_1 - [\bar{A} + \bar{B}]^2] = \bar{A}, \quad \beta_0 \frac{d\bar{\beta}_0}{d\tau} = \bar{A}, \quad \beta_1 \frac{d\bar{\beta}_1}{d\tau} = -\bar{A}, \quad \beta_{0,1} \equiv \bar{Q}_{\text{in,out}} \bar{Q}_m^{-1}.$$

Из последних двух уравнений получаем  $\gamma d\bar{\beta}_0/d\tau = -d\bar{\beta}_1/d\tau$ , где  $\gamma \equiv \beta_0/\beta_1 = V_{\text{in}}/V_{\text{out}}$ . Условие согласования наклонов  $\gamma \dot{\bar{\beta}}_0(t) = -\dot{p}_f(t)$  ( $t \geq t_0$ ) означает равенство потоков на входе и выходе мембраны и может считаться критерием выхода на квазистационарный режим проницаемости. Разумеется, подобные асимптотические равенства проверяются с большой погрешностью и носят скорее вспомогательный качественный характер. Интегрируя с учетом  $\bar{\beta}_1(\tau_0) = 0$ , имеем простую связь давлений  $\bar{\beta}_1(\tau) = \gamma[\bar{\beta}_0(\tau_0) - \bar{\beta}_0(\tau)]$ ,  $\tau \geq \tau_0$ .

Остается определить входное давление  $\bar{\beta}_0$ . Заменяем в первом уравнении  $\bar{A} - \beta_0 \dot{\bar{\beta}}_0$  ( $\dot{\bar{\beta}}_0 = d\bar{\beta}_0/d\tau$ ) и выражаем  $\bar{B} - [\bar{\beta}_0 + \beta_0 W^{-1} \dot{\bar{\beta}}_0]^{1/2}$ . В силу неравенств  $\dot{\bar{\beta}}_0 < 0$  и  $\beta_0 W^{-1} \dot{\bar{\beta}}_0 = -\bar{\beta}_0 + u_0^2 > -\bar{\beta}_0$  под корнем положительное число. Заменяя во втором уравнении  $\bar{A}$ ,  $\bar{B}$  полученными выражениями, приходим к соотношению

$$\gamma[\bar{\beta}_0(\tau_0) - \bar{\beta}_0] - [\beta_0 \dot{\bar{\beta}}_0 + \{\bar{\beta}_0 + \beta_0 W^{-1} \dot{\bar{\beta}}_0\}^{1/2}]^2 = \beta_0 W^{-1} \dot{\bar{\beta}}_0, \quad \bar{\beta}_0 = \bar{\beta}_0(\tau), \quad \tau \geq \tau_0. \quad (4)$$

Это обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка, неразрешенное относительно производной. Не будем искать выражение  $d\bar{\beta}_0/d\tau = F(\bar{\beta}_0)$  с целью последующего интегрирования, а рассмотрим (4) как алгебраическое уравнение относительно производной.

Удобно ввести нормированную переменную  $Z(\tau) = -\beta_0 W^{-1} d\bar{\beta}_0/d\tau \in (0, 1)$ , которая монотонно убывает и удовлетворяет соотношению вида  $Z = F(Z)$ :

$$\gamma[\bar{\beta}_0(\tau_0) - \bar{\beta}_0(\tau)] - [\sqrt{\bar{\beta}_0(\tau) - Z(\tau)} - WZ(\tau)]^2 = -Z(\tau), \quad \tau \geq \tau_0. \quad (5)$$

Начинаем с  $\tau = \tau_0$ . Начальное приближение  $Z(\tau_0) = -\bar{\beta}_0(\tau_0)\beta_0\beta^2/(W\bar{\beta}_0 D)$  можно найти грубо по начальному наклону графика  $p_f(t)$  ( $\dot{p}_f(t_0) = -\gamma \dot{\bar{\beta}}_0(t_0)$ ). Для поиска неподвижной точки  $Z = F(Z)$  применяем метод последовательных приближений  $Z_{k+1} = F(Z_k)$ . По  $Z(\tau_0)$  вычисляем  $d\bar{\beta}_0/d\tau \equiv \dot{\bar{\beta}}_0 = -Z(\tau_0)W/\beta_0$  и  $\bar{\beta}_0(\tau_0 + \delta\tau) \approx \bar{\beta}_0(\tau_0) + \dot{\bar{\beta}}_0 \delta\tau$  с малым шагом  $\delta\tau$ .

Далее смещаемся в точку  $\tau = \tau_0 + \delta\tau$  и снова решаем уравнение (5) относительно величины  $Z(\tau_0 + \delta\tau)$ . Итерационный процесс описан. Он не связан с решением краевых задач.

Отметим, что формально в уравнение (5) входит только параметр  $W$ . Напомним, что  $W = b\bar{c}\ell D^{-1} = \bar{P}_0 \ell [D\bar{c}]^{-1}$ ,  $\bar{P}_0 = \mu s \bar{p}_0$ ,  $\bar{c} = \Gamma \sqrt{\bar{p}_0}$ ,  $\Gamma = [\mu s b^{-1}]^{1/2}$ ,  $t = D^{-1} \ell^2 \tau$ . Поэтому в исходных переменных расчет модельных давлений  $p_0(\tau)$ ,  $p_s(\tau)$  потребует текущих приближений  $D$ ,  $b$ ,  $s$  (помимо входных данных  $l$ ,  $S$ ,  $V_{in,out}$ ,  $T$ ,  $\bar{p}_0 = p_0(0)$ ,  $t_0$ ).

Представляет интерес сравнение квазистационарного приближения с квазиравновесным, когда плотность потока водородопроницаемости сквозь мембрану моделируется формулой Ричардсона  $J_R = -D\Gamma[\sqrt{p_s(\tau)} - \sqrt{p_0(\tau)}]/\ell$ . Она получается, если в выражении  $J_{diff} = -D\partial_x c$  градиент концентрации заменить разностным отношением  $(c_s - c_0)/\ell$  с подстановкой равновесной зависимости  $c = \Gamma\sqrt{p}$ . Учет общей концентрации  $c + z_{max}$  не изменит  $J_R$ . Насколько такие приближения правомерны может показать (в рамках принятой модели) решение исходной краевой задачи, включающей и начальный (во многом определяющий) этап водородопроницаемости.

### Вычислительный алгоритм

Следуя технике разностных схем, введем сетки  $\Omega = \{y_m = mh_y, m = 0, 1, \dots, M\}$  ( $h_y = 1/M$ ) по пространственной переменной и по времени  $\omega = \{\tau_n = nh_\tau, n = 0, 1, \dots\}$ . Обозначим через  $\{U_m^n\}$ ,  $\{V_m^n\}$  приближенные значения концентраций в объеме  $(u(x_n, y_m))$  и ловушках  $(v(x_n, y_m))$ . Для уравнения диффузии в безразмерной форме рассмотрим неявную разностную схему

$$\frac{U_m^{n+1} - U_m^n}{h_\tau} = \frac{U_m^{n+1} - 2U_m^{n+1} + U_{m+1}^{n+1}}{h_y^2} - \bar{a} [1 - \varphi_m^{n+1}] U_m^{n+1}, \quad \varphi_m^n = v_{max}^{-1} V_m^n. \quad (6)$$

Здесь, на начальном этапе, чтобы иметь возможность использовать алгоритм прогонки, величину  $\varphi_m^{n+1}$  предварительно вычисляем из неявной схемы по  $\bar{V}$ , сохраняя значение  $U_m^n$ :

$$\frac{\varphi_m^{n+1} - \varphi_m^n}{h_\tau} = \bar{a} v_{max}^{-1} [1 - \varphi_m^{n+1}] U_m^n, \quad \varphi_m^{n+1} = \frac{\varphi_m^n + h_\tau \bar{a} v_{max}^{-1} U_m^n}{1 + h_\tau \bar{a} v_{max}^{-1} U_m^n}. \quad (7)$$

Это соответствует и последовательности во времени захвата диффундирующего атома. Данные соотношения рассматриваются во внутренних узлах сетки ( $m = 1, \dots, M-1$ ).

Рассмотрим уравнения перехода  $s$ -го на  $(n+1)$ -й слой по  $\tau$  ( $n \geq 0$ ,  $0 < m < M$ ):

$$U_{m-1}^{n+1} - [s + 2 + \bar{a} h_y^2 (1 - \varphi_m^{n+1})] U_m^{n+1} + U_{m+1}^{n+1} + s U_m^n = 0, \quad s \equiv h_y^2 h_\tau^{-1}.$$

Значения в начальный момент известны:  $U_m^0 - \varphi_m^0 = 0$  ( $0 \leq m \leq M$ ). Следуя методу прогонки, ищем приближенные значения концентрации в узлах сетки



на  $(n + 1)$ -м слое в виде  $U_m^{n+1} = \alpha_{m+1} U_{m+1}^{n+1} + \beta_{m+1}$ ,  $m = 0, \dots, M - 1$ . Прогночные коэффициенты ( $m: 1, \dots, M - 1$ ):

$$\alpha_{m+1} = \frac{1}{2 + s - \alpha_m + \bar{a} h_y^2 [1 - \vartheta_m^{n+1}]}, \quad \beta_{m+1} = \frac{\beta_m + s U_m^n}{2 + s - \alpha_m + \bar{a} h_y^2 [1 - \vartheta_m^{n+1}]} \quad (8)$$

Для нахождения начальных коэффициентов  $\alpha_1, \beta_1$  воспользуемся следующими соображениями. Подсчитаем предварительно значения  $U_{1,2}^{n+1}$  по явной разностной схеме (в равенстве (6) справа заменяем  $n + 1$  на  $n$ ). На  $(n + 1)$ -м слое по времени аппроксимируем производную  $\partial_y u|_{y=0} \approx [-3U_0^{n+1} + 4U_1^{n+1} - U_2^{n+1}]/2h_y$  и подставим в  $W[\bar{\beta}_0 - u_0^2] = -\partial_y u|_{y=0}$ . Выражение величины  $\bar{\beta}_0^{n+1}$  для подстановки в левую часть берем из аппроксимации

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{in} \frac{d\bar{\beta}_0}{dt} &= -\bar{Q}_m W[\bar{\beta}_0 - u_0^2] \Rightarrow \bar{Q}_{in} \frac{\bar{\beta}_0^{n+1} - \bar{\beta}_0^n}{h_x} = (\approx) -\bar{Q}_m W[\bar{\beta}_0^{n+1} - (U_0^{n+1})^2] \\ &\Rightarrow \bar{\beta}_0^{n+1} = \frac{\bar{\beta}_0^n + A_1 (U_0^{n+1})^2}{1 + A_1}, \quad A_1 = \frac{h_x \bar{Q}_m W}{\bar{Q}_m} \end{aligned}$$

В итоге получаем  $U_0^{n+1} = f_0(U_1^{n+1}, U_2^{n+1})$  (положительный корень квадратного уравнения):

$$B_1 \equiv \frac{1 + A_1}{2h_y W}, \quad U_0^{n+1} = 0.5 \left[ -3B_1 + \sqrt{9B_1^2 - 4B_1(U_2^{n+1} - 4U_1^{n+1}) + 4\bar{\beta}_0^n} \right]$$

Зная выражение  $U_0^{n+1} = \alpha_1 U_1^{n+1} + \beta_1$  и значение  $U_0^{n+1}$ , получаем  $\alpha_1 = 0, \beta_1 = U_0^{n+1}$ . Поскольку при  $t = 0$  в континуальной модели имеем формально скачок на входе, то проверим корректность вычисления  $U_0^1$  на начальном этапе:  $U_1^1 = U_2^1 = 0 \Rightarrow U_0^1 \in (0,1) \forall B_1 > 0$ .

Ближайшая цель – найти значение  $U_M^{n+1}$ , необходимое для реализации прогонки. Предварительно подсчитываем  $U_{M-2,M-1}^{n+1}$  по явной разностной схеме. Далее определяем зависимость  $U_M^{n+1} = f_M(U_{M-1}^{n+1}, U_{M-2}^{n+1})$  из граничных условий при  $y = 1$ , используя аппроксимацию  $\partial_y u|_{y=1} \approx [U_{M-2}^{n+1} - 4U_{M-1}^{n+1} + 3U_M^{n+1}]/2h_y$ :

$$B_2 \equiv \frac{1 + A_2}{2h_y W}, \quad A_2 \equiv \frac{h_x \bar{Q}_m W}{\bar{Q}_{out}}, \quad U_M^{n+1} = 0.5 \times \left[ -3B_2 + \sqrt{9B_2^2 - 4B_2(U_{M-2}^{n+1} - 4U_{M-1}^{n+1}) + 4\bar{\beta}_M^n} \right]$$

Следующий этап: с текущими приближениями  $U_0^{n+1}, U_M^{n+1}$  решаем обратным ходом прогонки трехдиагональную систему линейных уравнений и находим новые приближения концентраций  $U_{1,2}^{n+1}, U_{M-2,M-1}^{n+1}$  (и остальные значения  $U_m^{n+1}$  для  $m = 3, \dots, M - 3$ ). После этого корректируем значения  $\vartheta^{n+1}$ , заменяя  $U_m^n$  в (7) на текущие приближения  $U_m^{n+1}$ , и значения коэффициентов (8) (выражения  $\alpha_1 = 0, \beta_1 = U_0^{n+1}$  остаются). Далее снова пользуемся формулами  $U_0^{n+1} = f_0(U_1^{n+1}, U_2^{n+1}), U_M^{n+1} = f_M(U_{M-1}^{n+1}, U_{M-2}^{n+1})$  и повторяем вычисле-

ния, возвращаясь к предыдущему абзацу, до установления граничных значений  $U_{0,N}^{n+1}$  (обычно 2–3 итерации). Заключительный этап: переходим к следующему слою по  $\tau$ , вычислив  $\tilde{p}_{0,1}$  по формулам

$$\tilde{p}_0^{n+1} = \frac{\tilde{p}_0^n + A_1(U_0^{n+1})^2}{1 + A_1}, \quad \tilde{p}_1^{n+1} = \frac{\tilde{p}_1^n + A_2(U_N^{n+1})^2}{1 + A_2}.$$

### Результаты моделирования

Для определенности ориентируемся на экспериментальные условия и данные по сплаву Ta<sub>77</sub>Nb<sub>23</sub> [16]. По результатам вычислительных экспериментов  $\sigma = 0,1$ , причем параметр скорости захвата в широком диапазоне  $\alpha \leq 0,1$  практически не влияет на проникающий поток, поскольку ловушки быстро насыщаются. Фиксируем  $l = 0,014$  см,  $S = 0,785$  см<sup>2</sup>,  $V_{in} = 3000$  см<sup>3</sup>,  $V_{out} = 1750$  см<sup>3</sup>,  $T = 400$  °С. Модельные кривые давлений, аппроксимирующие графики из [16], представлены на рис. 1. Варьировались параметры  $D$ ,  $b$ ,  $s$ .

Согласно принятой модели равновесная концентрация  $\bar{c}$  при условиях насыщения  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  определяется (после приравнивая к нулю всех производных) как  $\bar{c} = \Gamma\sqrt{p}$ , где  $\Gamma = \sqrt{\mu s/b}$  – коэффициент растворимости. Но следует иметь в виду, что это относится к диффузионно подвижному растворенному атомарному водороду. При непродолжительной дегазации выделится именно он. В принятой модели по результатам полной дегазации образца ( $\alpha_{out} > 0$ ,  $\alpha_{in} \bar{c} \gg \alpha_{out} z_{max}$ ) общая растворимость имеет другое значение:  $\bar{c} + z_{max} = \Gamma_{max}\sqrt{p}$ , где  $\Gamma_{max} = \Gamma[1 + \sigma]$  (с сохранением закона Сивертса  $\bar{c} + z_{max} \propto \sqrt{p}$ ). Если фиксировать установившийся поток водородопроницаемости  $J = -D\partial_x c$  в эксперименте прорыва, когда  $p_0(t) = p = \text{const}$ , а на выходе вакуумирование, то в предположениях  $c_0 = \bar{c}_0 = \Gamma\sqrt{p}$ ,  $c_f = 0$  имеем  $J = \Phi\sqrt{p}/l$ ,  $\Phi = D\Gamma = D\sqrt{\mu s/b}$ . Если же коэффициент проницаемости  $\Phi$  вычислять по имеющимся значениям коэффициентов диффузии и общей растворимости, то получим  $D\Gamma_{max}$ . По-видимому, это одна из причин разброса данных по растворимости и проницаемости. Проблема в том, что на малых по объему образцах ( $l, S \ll 1$ ) в режиме проницаемости трудно обнаружить «пропажу» водорода в ловушках даже при большой их емкости, существенно влияющей на общую растворимость в материале (при пересчете на кубические см и м). С целью повышения точности параметрической идентификации желательнее дополнительно провести эксперименты насыщения-дегазации или проницаемости более массивного образца ( $l \sim$  мм), чтобы заметнее проявились объемные характеристики материала на фоне поверхностных. Визуальным критерием сопоставимости влияния поверхности и объема можно считать заметную несимметричность графиков давлений  $p_{0,f}(t)$  (с поправкой на различие объемов  $V_{in,out}$ ).

По сравнению с рис. 1 на рис. 2 с гипотетическим значением  $z_{\max} = 50 \bar{c}$  (пунктир) отражена общая растворимость в 46 с лишним раз больше. Для иллюстрации влияния объемов принят симметричный вариант  $V_{\text{in}} = V_{\text{out}} = 1500 \text{ см}^3$ . Какой предостерегающий вывод следует из рис. 2? Два материала демонстрируют практически одинаковую пропускную способность: давления не различаются в пределах шума измерений в 1 торр на фоне десятков торр. Величины  $D$  и  $\Gamma$  у них равны. По независимым «экспериментальным» данным  $D$  и  $\Gamma_{\max}$  (диффузии и растворимости) мы хотим оценить водородопроницаемость (коэффициент  $\Phi$  в условиях, когда формула  $J = \Phi \sqrt{p}/l$  достаточно точна). Для первого материала, соответствующего сплошной линии, получим практически верный результат, перемножив  $D$  и  $\Gamma_{\max}$ . Для второго материала водородопроницаемость будет завышена более чем в 46 раз ( $\Phi \ll D\Gamma_{\max}$ ). Если же взять, например,  $z_{\max} = 10 \bar{c}$ ,  $\alpha = 0.1$ , то ошибка составляет порядок, в то время как соответствующая пунктирная линия неотличима на рисунке от сплошной.

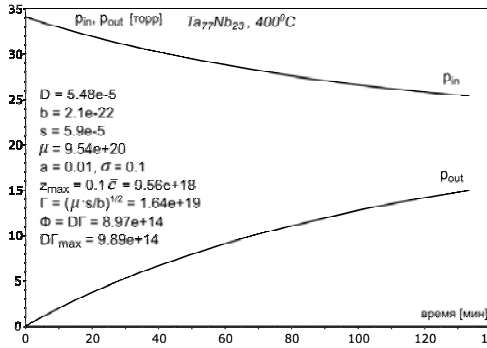
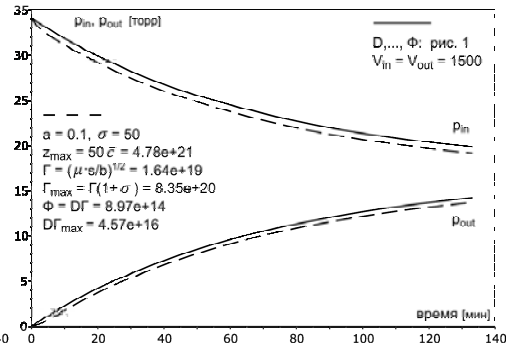


Рис. 1. Динамика давлений

Рис. 2. Аппроксимация при  $z_{\max} = 50 \bar{c}$ 

Перейдем к анализу динамики объемных концентраций в рассматриваемом эксперименте «сообщающихся сосудов» (параметры указаны в начале раздела и на рис. 1). Начнем с приповерхностных ( $x = 0, l$ ) – рис. 3, 4. В течение минуты происходит практически полное заполнение ловушек:  $z_0 \approx z_f \approx z_{\max}$ . Концентрации  $c_0(t) = c(t, 0)$ ,  $c_f(t) = c(t, l)$  быстро стабилизируются, но, как видно в масштабе двух часов (рис. 4), это локально: происходит смена переходного режима всплеска на медленный тренд. Сравнимое время локальной стабилизации  $c_l$  (по отношению к  $c_0$ , когда на входе скачком создается давление в десятки торр) объясняется большой водородопроницаемостью сплава и  $l \ll 1$ . Высокая скорость переходных процессов ожидаема, поскольку характеристическое время диффузии  $l^2/D$  (с коэффициентом  $D \approx 10^{-5}$  на расстояние  $l \approx 0,014$ ) составляет всего несколько секунд. Общая концентрация определяется суммой  $c + z$ . Квазиравновесные (сивертсовские) концентрации растворенного диффундирующего водорода  $\bar{c}_{0,f}(t) \propto \sqrt{p_{0,f}}$  (графики  $\sqrt{\text{bar } c_{0,f}}$ ) определяются по давлениям молекулярного водорода соот-

ношениями  $\mu s p_{0,t} = (\infty) h c_{0,t}^2: \bar{c}_{2,t}(t) - \Gamma \sqrt{p_{0,t}}$ . С учетом захвата следует оперировать суммами  $\bar{c}_{0,t}(t) + z_{\max}$  и  $c_{0,t}(t) + z_{0,t}(t)$ . По рис. 4 можно оценить, насколько рассогласование концентраций  $c_f - \bar{c}_f$  на выходе больше входного  $\bar{c}_0 - c_0$ . Лишь асимптотически (по мере приближения к истинному равновесию) происходит сближение этих величин. Конечно, с точки зрения газоразделения, нас в первую очередь интересует проникающий поток. Но аппроксимация градиента концентрации  $\partial_x c$  разностным отношением  $[c_f(t) - c_0(t)]/l$  ухудшается переходом к квазиравновесным оценкам как на входе ( $\bar{c}_0 > c_0$ ), так и на выходе ( $\bar{c}_f < c_f$ ).

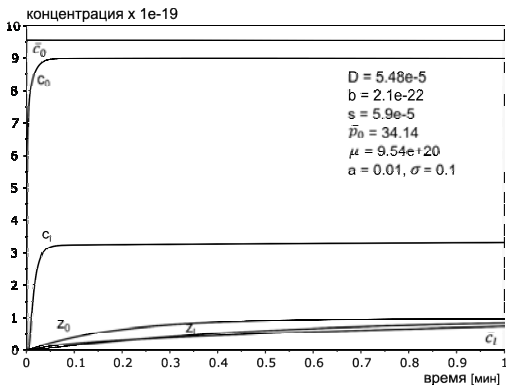


Рис. 3. Приповерхностные концентрации, 1 мин

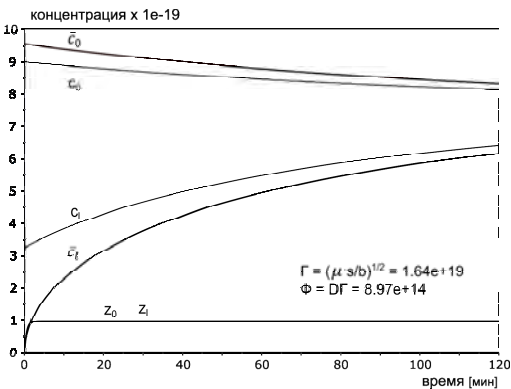


Рис. 4. Приповерхностные концентрации, 120 мин

Проиллюстрируем последние рассуждения. Примем базовую модель за «начало отсчета» и упростим ее в предположении квазиравновесности приповерхностных концентраций и линейного распределения в объеме (приближение Ричардсона для потока проницаемости):

$$\frac{dq_{in,out}}{dt} = \pm SD(T) \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0,t} = \pm SD(T) \frac{c_f(t) - c_0(t)}{l} = \pm SD(T) \Gamma(T) \frac{\sqrt{p_f(t)} - \sqrt{p_0(t)}}{l},$$

$$Q_{in,out} = \alpha p_{0,f}(t) V_{in,out} T^{-1} \Rightarrow \frac{dp_{0,f}}{dt} = \pm SD \Gamma [\alpha V_{in,out} T]^{-1} T [\sqrt{p_f(t)} - \sqrt{p_0(t)}].$$

Решая численно систему двух дифференциальных уравнений для  $p_{0,f}(t)$  с начальными данными  $p_0(0) = \bar{p}_0$ ,  $p_f(0) = 0$ , получаем приближение (пунктир на рис. 5). Достаточно интегрировать одно уравнение:  $\dot{p}_f(t) = -V_{in} V_{out}^{-1} \dot{p}_0(t) \Rightarrow p_f(t) = V_{in} V_{out}^{-1} [\bar{p}_0 - p_0(t)]$ .

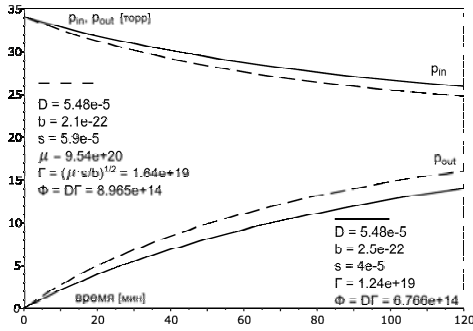


Рис. 5. Квазиравновесная модель

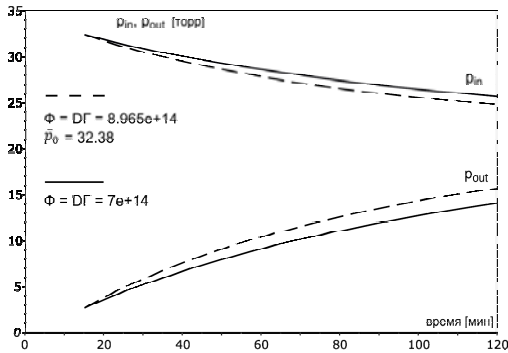


Рис. 6. Квазиравновесная модель,  $t_0 = 15$  мин

Результат неудовлетворителен, если сравнить с базовой моделью (рис. 1). Но ценою вариации «истинных» значений параметров можно добиться хорошего приближения (сплошные модельные линии на рис. 5). Это одна из причин разброса оценок: нужно следить, по какой модели «измеренный» коэффициент на самом деле вычислялся. Разумеется, каждая модель – всего лишь модель, но при сравнении мы за «начало отсчета» берем принятую базовую модель, поскольку квазистационарное приближение является ее дальнейшим и существенным упрощением. «Истинный» коэффициент проницаемости (данные приведены на рис. 5) равен  $\Phi = D\Gamma \approx 8,965 \cdot 10^{14}$ . При подгонке по квазиравновесностационарной модели получается  $6,766 \cdot 10^{14}$ , т. е. на 30 % заниженное значение. Сравнивая с разностным отношением  $[c_0 - c_f]/[c_0 - c_f] \approx 1.3$  (рис. 4), заключаем, что значительно более точной была бы квазистационарная модель  $\dot{p}_{0,f}(t) = \pm SD [\alpha V_{in,out} T]^{-1} T [c_f(t) - c_0(t)]$ . Но информации о граничных концентрациях нет и «вынужденная сивертсов-

ская» подстановка  $c_{0,x} - \Gamma\sqrt{p_{0,x}}$  занижает коэффициент проницаемости. Формально можно принять модель

$$\frac{dp_{0,x}}{dt} = \frac{\pm S D \Gamma}{\alpha V_{in,out} l} T \eta \left[ \sqrt{p_x(t)} - \sqrt{p_{0,x}(t)} \right], \quad p_x(t) = V_{in} V_{out}^{-1} [\bar{p}_0 - p_{0,x}(t)], \quad \eta \in (0,1), \quad t_0 \geq 0,$$

но об априорном множителе  $\eta$  нет информации (кроме  $\eta \rightarrow 1$  с ростом момента  $t_0$ ). Ясно, что по мере стремления к равновесию (не обязательно реализовывать подгонку с момента времени  $t_0 = 0$ , лучше пропустить начальный переходный процесс) поправочный коэффициент  $\eta$  будет расти ( $\eta \rightarrow 1$ ). Эта динамика проиллюстрирована на рис. 6 ( $t_0 = 15$  мин). Пунктиру соответствует квазиравновесная модель с исходными данными на рис. 1, а сплошные линии получены подгонкой за счет искажения коэффициента проницаемости  $\Phi$ .

Отметим также следующее обстоятельство. В квазиравновесную модель входит только комплекс параметров переноса  $\Phi = D\Gamma = D\sqrt{\mu s/b}$ . При вариациях значений  $D$ ,  $b$ ,  $s$ , сохраняющих коэффициент проницаемости  $\Phi$ , модельные графики давлений не изменятся. Для тонких мембран с большой водородопроницаемостью ситуация практически квазистационарна (линейные распределения концентрации), но отлична от квазиравновесной (из-за отличий  $c_{0,x}$  от  $\bar{c}_{0,x}$ ). С ростом времени квазистационары все ближе к квазиравновесным распределениям. Это означает, что обратная задача параметрической идентификации исходной базовой модели будет плохообусловлена (в смысле слабой чувствительности модельных давлений к вариациям параметров, сохраняющих значение  $\Phi$ ).

Как показано на рис. 7 (параметры указаны в соответствии с аппроксимацией при  $l = 0,014$  см, рис. 1), увеличение толщины мембраны в разы кардинально не решит проблему: качественно картина сохраняется, а изменение уровней давлений происходит в значительно меньшем масштабе. Для «раскачки» комплекса  $D\Gamma$  целесообразно провести эксперимент насыщения-дегазации более массивного образца. Это даст информацию о коэффициенте растворимости  $\Gamma$ , что позволит «отделить» поверхностные параметры  $b$ ,  $s$  от объемного  $D$ . Если емкость ловушек значительна, то желательно попытаться отделить всплеск десорбции диффузионно подвижного водорода и длительный этап высвобождения из ловушек (для оценки  $\Gamma$  и  $\Gamma_{\max}$  ( $x_{\max}$ )).

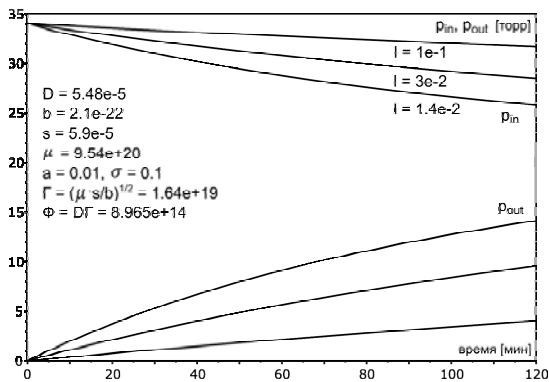


Рис. 7. Зависимость давлений от толщины  $l$

В объеме очень быстро устанавливается квазистационарный режим проницаемости, характеризуемый практически линейным распределением  $c(t, x)$ . Характеристическое время диффузии  $l^2/D$  – несколько секунд. Учет захвата приводит к вертикальному сдвигу графиков, спадающему к  $x = l$  лишь на этапе насыщения ловушек (при  $z = z_{\max}$  сдвиг параллельный). Вначале градиент растет (по абсолютному значению), а затем концентрация на входе начинает падать, на выходе – продолжает расти. В середине пластины формируется точка перегиба. Граничные концентрации квазистационаров существенно отличаются от квазиравновесных. Под квазистационаром мы понимаем практически линейный по  $x$  профиль концентрации  $c(t, x)$  с насыщенными ловушками (как при установлении стационарной проницаемости), который относительно медленно меняется со временем. Квазиравновесным считаем такой квазистационар, который характеризуется заменой  $c_{0,t}(t)$  на «сивертсовские» концентрации  $\bar{c}_{0,t} = \Gamma \sqrt{p_{0,t}(t)}$  ( $z = z_{\max}$ ).

Завершим обсуждение численного моделирования анализом динамики потоков (их плотностей). Вследствие скачкообразного напуска водорода (под достаточно большим давлением) на входе происходит быстрый переходный процесс (рис. 8). Резкий всплеск (плотности) входного диффузионного потока  $J_0(t) = -D \partial_x c(t, 0)$  (материал вначале «пуст») сменяется спадом и стабилизацией. На выходе поток  $J_x(t) = -D \partial_x c(t, l)$  практически совпадает с десорбционным, поскольку давление в выходном объеме еще пренебрежимо мало для регистрации заметной ресорбции  $\mu(T) s(T) p_x(t)$ . «Слипание»  $J_0(t)$ ,  $J_l(t)$  говорит о том, что наступил квазистационарный режим: сколько вошло атомов водорода в единицу времени в образец, столько и вышло, распределение в объеме линейное. Поток водородопроницаемости в приближении Ричардсона обозначен как  $J_R$ :

$$J_R = -D [\bar{c}_x(t) - \bar{c}_0(t)] l^{-1} = -D \Gamma [\sqrt{p_x(t)} - \sqrt{p_0(t)}] l^{-1} (J_R \gg J_{0,t}).$$

Локальная стабилизация потоков (рис. 8) выглядит в масштабе двух часов (рис. 9) лишь переходом к длительным монотонным трендам. Потоки  $\mu s p_{0,t}$  не отражены в силу баланса  $\mu s p_{0,t} - b c_{0,t} = \pm J_{0,t}$ . Заметна ошибка превышения  $J_R$  над «истинным» уровнем проницаемости  $J_0 = J_l$ . Качественные рассуждения понятны из физических соображений, здесь важны количественные характеристики.

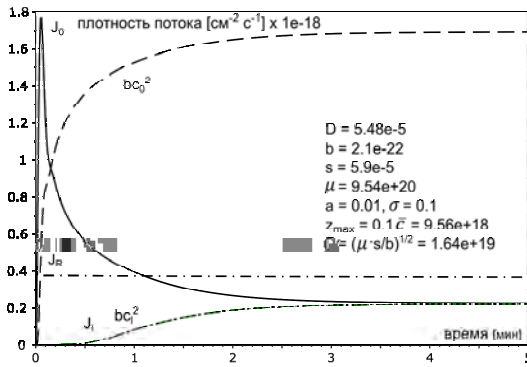


Рис. 8. Динамика потоков, ~5 с

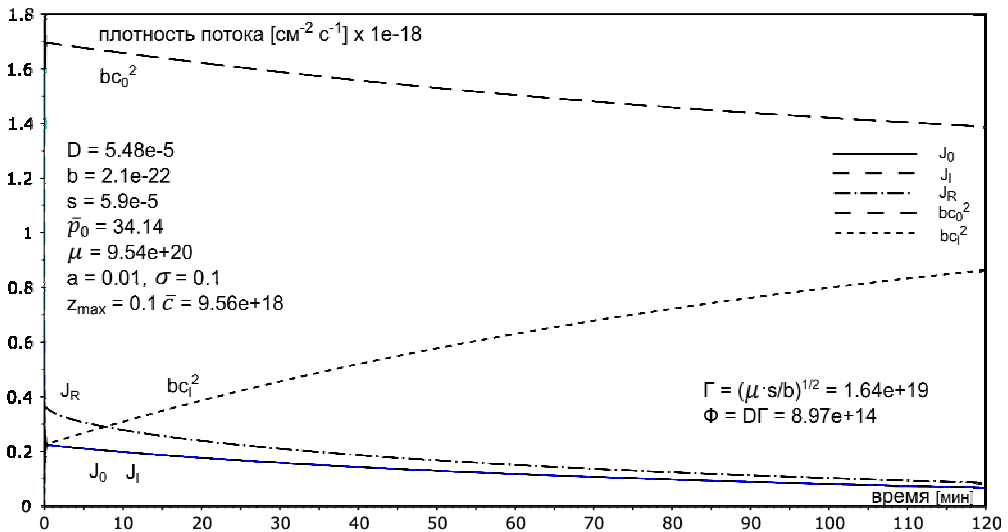


Рис. 9. Динамика потоков, ~ 120 мин

### Заключение

Модель ориентирована на прикладную задачу выбора материалов для мембранной технологии выделения особоочистого водорода. Физико-технический характер задачи предполагает оценку основных интегральных показателей водородопроницаемости. Параметров не должно быть слишком много, учитывая ограниченную информативность эксперимента. В частности, введен параметр максимальной емкости стока  $z_{\max}$  без детализации многообразия ловушек. Мембраны в установках газоразделения тонкие, материал достаточно однороден, с высокой водородопроницаемостью, так что захват носит характер малой поправки. Представлен вычислительный алгоритм моделирования.

Результаты вычислительных экспериментов демонстрируют способность принятой модели удовлетворительно аппроксимировать экспериментальные кривые (авторы ориентировались на работу [16]). Результаты соответствуют физическим представлениям качественного характера, но позволяют дополнить



их информацией о «производных» выходных данных по отношению к вариациям параметров водородопроницаемости материала. Кроме того, появляется возможность анализировать динамику концентраций и потоков, недоступных прямому экспериментальному измерению. Что касается обратной задачи идентификации модели, то однозначность определения значений параметров нельзя гарантировать без дополнительных физически оправданных предположений о монотонном росте с увеличением температуры в рассматриваемом «рабочем» диапазоне. Целесообразно априори ориентироваться на аррениусовские зависимости  $D(T)$ ,  $b(T)$ ,  $s(T)$ .

Показано, что для очень тонких мембран с высокой водородопроницаемостью пользоваться приближением Ричардсона («сивертсовские» концентрации в приповерхностном объеме) можно лишь с целью оценки порядка коэффициента проницаемости  $\Phi$ . «Подгоночное» значение  $\Phi$  (при аппроксимации плотности проникающего потока формулой  $J = -\Phi[\sqrt{p_1(O)} - \sqrt{p_0(O)}]/l$ ) будет существенно ниже «истинного» значения  $\Phi = D\Gamma$ .

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

### Список литературы

1. Водород в металлах / Ред. Г. Алефельд, И. Фелькль. М.: Мир. 1981. Т. 1,2 – 506.
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. Varin R. A., Czujko T., Wronski Z. S. Nanomaterials for solid state hydrogen storage. Springer, New York. 2009.
7. The hydrogen economy / Eds. M. Ball, M. Wietschel. Cambridge University Press. 2009.
8. Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage / Edt. M. Hirscher. Wiley–VCH. 2010.
9. Gabis I. E. The method of concentration pulses for studying hydrogen transport in solids // Technical Physics. 1999. Vol. 44, No. 1. P. 90–94.
10. Lototsky 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.
11. Indeitsev D. A., Semenov B. N. About a model of structure-phase transformations 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  $MgH_2$ : experimental studies, mechanism and modeling // International 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: diffusion peak of TDS-spectrum of dehydriding // *Applied Mathematical Modelling*. Elsevier. 2009. Vol. 33, No. 10, P. 3776–3791.

14. Zaika Yu. V., Bormatova E. P. Parametric identification of a hydrogen permeability model by delay times and conjugate equations // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36, No. 1. P. 1295–1305.

15. 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.

16. Kojakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I. and Arinov B. Alloys based on group 5 metals for hydrogen purification membranes. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 645, Supp. 1. P. S36–S40.

17. Даркен Л. С., Гурри Р. В. *Физическая химия металлов*. М.: Металлургиздат, 1960.

## **MODELLING OF HYDROGEN PERMEABILITY OF ALLOYS FOR GAS SEPARATION MEMBRANES**

*N. I. Rodchenkova, Y. V. Zaika*

Institute of Applied Mathematical Research, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk  
nirodchenkova@krc.karelia.ru, zaika@krc.karelia.ru

High-purity hydrogen is required for clean energy and a variety of chemical technology processes. A considerable part of hydrogen is to be obtained by methane conversion and its separation from other hydrocarbon gases not involved in energy production. Different alloys, which may be well-suited for use in gas-separation plants, were investigated by measuring specific hydrogen permeability. One had to estimate the parameters of diffusion and sorption to numerically model the different scenarios and experimental conditions of the material usage (including extreme ones). Experimental experience shows that physical-chemical phenomena at the surface are limiting factors along with the diffusion processes inside the metal. Transport parameters also depend on the specific technology of the material manufacturing. Therefore, it is not reasonable to target at ‘tabular data’. Instead, effective algorithms for processing experimental curves are necessary.

The mathematical model matches the experimental method of hydrogen permeability and takes into account only the main limiting factors ((de)sorption, diffusion, capture of diffusing hydrogen by different types of defects) and informative capabilities of the experiment (the resources of the experimental equipment). This mathematical research is based on the data on the hydrogen permeability of some promising alloys [1, 2]. The experimental technique was employed [3], and experimental

data on alloys of vanadium and nickel, tantalum and niobium, which were obtained from the Institute of Metallurgy, Ural Branch RAS, were used to test the model.

This paper presents a nonlinear model of hydrogen permeability in accordance with the specifics of the experiment, the iterative method for solving the boundary-value problem based on implicit difference schemes, and the results of computational experiments.

1. Dolan M. D. Non-Pd BCC alloy membranes for industrial hydrogen separation // *J. of Membrane Science*. 2010. Vol. 362. P. 12–28.

2. Song G., Dolan M. D., Kellam M. E., Liang D., Zambelli S. V-Ni-Ti multi-phase alloy membranes for hydrogen purification // *J. of Alloys and Compounds*, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.020>.

3. Kojakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I. and Arinov B. Alloys based on 5 group metals for hydrogen purification membranes // *J. of Alloys and Compounds*, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.242>.

СЕКЦИЯ 2

**ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА  
НА СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

---

---

# ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ В МАГНИТНОМ СПЛАВЕ $Nd_2Fe_{14}B$ В ХОДЕ ИНДУЦИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ ОБРАТИМЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

*Е. Ю. Краюшкина, С. Б. Рыбалка, В. Ю. Юрасова*

Брянский государственный технический университет  
kineticx@bk.ru

*Исследована кинетика и особенности формирования нанокристаллической структуры при прямом и обратном фазовых превращениях в сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$ , индуцированных воздействием водорода. Установлено, что водородно-вакуумная обработка, осуществляемая в соответствии с кинетическими данными о превращениях в сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$ , приводит к образованию гомогенной нанокристаллической структуры со средним размером зерен  $\sim 300$  нм. Показано, что проведение прямого и обратного превращений с учетом параметров, определяющих их кинетику, таких, как температура и время проведения обработки, позволяет предотвратить процессы аномального роста зерен основной магнитотвердой<sup>1</sup> фазы  $Nd_2Fe_{14}B$ . Температура и время являются основными технологическими факторами получения постоянных магнитов с высокой коэрцитивной силой без использования сложных и дорогостоящих процедур легирования.*

## Введение

Постоянные магниты из сплавов типа  $Nd_2Fe_{14}B$  обладают наилучшими магнитными свойствами. Из курсов физики твердого тела и физики металлов в частности [1, 2], известен подход к обработке металлов и сплавов, основанный на установлении определенного соответствия: «условия обработки – особенности микроструктуры – физические свойства». Другими словами, этот подход подразумевает под собой следующие важные стадии:

– исследование особенностей кинетики превращений во время обработки и затем построение на их основе изотермических кинетических диаграмм (Т-Т-Т<sup>2</sup> диаграмм);

---

<sup>1</sup> Магнитотвердые материалы – материалы с большой коэрцитивностью. Коэрцитивность – производное слово от коэрцитивная сила – напряженность размагничивающего поля, в котором ферромагнитный образец, первоначально намагниченный до насыщения, размагничивается. (Прим. редактора).

<sup>2</sup> Т-Т-Т – аббревиатура от англ. «Transformation – Temperature – Time». В переводе «Превращение – Температура – Время. (Прим. редактора).

– исследование особенностей микроструктуры при различных условиях превращений в соответствии с Т-Т-Т диаграммами;

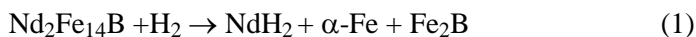
– исследование взаимосвязи между полученной микроструктурой и некоторыми физическими свойствами (механическими, магнитными и т. п.) обработанных сплавов.

Этот подход был успешно применен не только в отношении обработки индивидуальных металлов и сталей, но также и для таких магнитотвердых сплавов, как  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ,  $\text{Al-Ni-Co}$ ,  $\text{Co-Cu-Ce}$  и др. [3–5]. В частности постоянные магниты на основе сплавов типа  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (где R – Nd, Er, Pr, Tb и др.) обладают наилучшими магнитными свойствами с максимальной магнитной энергией ( $\sim 400$  кДж/м<sup>3</sup>) и экстремальными значениями коэрцитивной силы и остаточной индукции [6]. Улучшение магнитных свойств сплавов позволит миниатюризировать устройства с их использованием, что также предполагает значительную практическую актуальность.

В настоящее время существует много подходов к улучшению магнитных свойств, например, на основе методов порошковой металлургии [7]: механическое сплавление [9], горячее прессование [10], спекание, а также быстрое охлаждение [8] и т. п. Однако у всех этих методов есть недостатки. Например, магниты, полученные спеканием порошков, образованных распылением металлических расплавов, не показывают существенного улучшения коэрцитивности [11, 12].

Такешитой и Накаемой [13–15] был предложен новый метод улучшения магнитных свойств, так называемый HDDR<sup>3</sup>-процесс, основанный на индуцированных водородом фазовых и структурных превращениях в сплавах типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Этот метод водородной обработки является уникальным методом получения нанокристаллических порошков сплава Nd-Fe-B для производства постоянных магнитов с улучшенными магнитными свойствами [15–19].

С точки зрения физики твердого тела HDDR-процесс представляет собой индуцированные водородом прямые и обратные фазовые превращения [20–23]. Прямое фазовое превращение осуществляется в атмосфере водорода ( $\sim 0,1$  МПа) при температуре 600–900 °С. В результате взаимодействия сплава с водородом исходный сплав  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  распадается на следующие фазы по схеме [21]:



Последующее удаление водорода из распавшегося на фазы гидрированного сплава приводит обратному фазовому превращению с рекомбинацией образовавшихся фаз в исходный сплав  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ :



но уже с субмикронным размером зерен [21].

Как правило, HDDR-процесс основан на эмпирических подходах, при которых обработка в водороде и вакууме ведется при различных экспериментально

---

<sup>3</sup> HDDR – аббревиатура от англ. “Hydrogenation – Decomposition – Desorption – Recombination”. В переводе на русский: «Гидрогенизация – Распад – Десорбция – Рекомбинация» (прим. редактора).

подобранных значениях температуры и длительности обработки (от 30 мин до 2–3 ч в водороде и от 30 мин до 1 ч в вакууме [13–19]). В некоторых случаях, когда вышеописанные схемы HDDR процесса были применены к сплавам типа Nd-Fe-B с различным химическим составом, это приводило к процессам аномального роста зерен магнитотвердой Ф-фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  и к уменьшению коэрцитивности.

Исследования в работах [24, 25, 26] показали, что коэрцитивность постоянных магнитов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  является функцией времени и температуры осуществления процессов фазовых превращений в сплавах типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , индуцированных водородом. С другой стороны, как это было показано ранее, процесс HDDR протекает в твердом состоянии вещества, и развитие фазовых превращений в сильной степени зависит от температуры и давления водорода [20–23].

Таким образом, для оптимизации магнитных свойств необходимо управлять кинетикой индуцированных водородом фазовых превращений в сплавах типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Следовательно, установление взаимосвязи «кинетика превращения – микроструктура – магнитные свойства» в сплавах типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  является важной задачей, и можно предположить, что ее решение приведет к улучшению HDDR-технологии. Поэтому, основная цель настоящей работы состоит в том, чтобы установить зависимость между кинетикой индуцированных водородом фазовых превращений и особенностями микроструктуры в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

### Экспериментальные методы и процедуры

Эксперименты были выполнены на сплаве с составом близким к  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , полученном сплавлением 15 масс.% Nd, 77 масс.% Fe и 8 масс.% В. Сплав был подготовлен дуговой плавкой в атмосфере высокочистого аргона и затем измельчен в порошкообразное состояние до размера частиц 50–600 мкм. После этого порошок сплава был подвергнут обработке по схеме, более подробно описанной ниже: в атмосфере водорода при давлении 0,1 МПа и затем в вакууме при  $\sim 1$  Па. Была принята следующая технологическая процедура обработки. Сплавы сначала нагревались в вакууме до необходимой температуры; затем при той же постоянно поддерживаемой температуре реакционная камера заполнялась водородом, с целью осуществления прямого фазового превращения индуцированного водородом, т. е. обеспечения распада исходного сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  на  $\text{NdH}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  и  $\alpha$ -фазу Fe. Исследование развития фазовых превращений было выполнено на специальной водородно-вакуумной установке с использованием магнитометра Садикова [20, 21]. После завершения прямого превращения водород откачивали из реакционной камеры, что приводило к развитию обратного фазового превращения, то есть к рекомбинации распавшихся фаз в начальную фазу  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Когда процедура обратного превращения заканчивалась, порошок из сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  охлаждался до комнатной температуры в вакууме.

Проведенные эксперименты позволяют установить время, необходимое для развития прямых и обратных фазовых превращений и построить кинетические кривые в координатах «степень фазового превращением – время пре-

вращения» [21]. В частности на рис. 1,а представлены кинетические кривые прямого (кривая 1) и обратного (кривая 2) фазовых превращений, полученные при давлении водорода 0,1 МПа, в вакууме  $\sim 1$  Ра и температуре 730 °С. На основе полученных кинетических кривых была выполнена термообработка в водороде и вакууме для исследования особенностей микроструктуры сплава, схема которой показана на рис. 1,б.

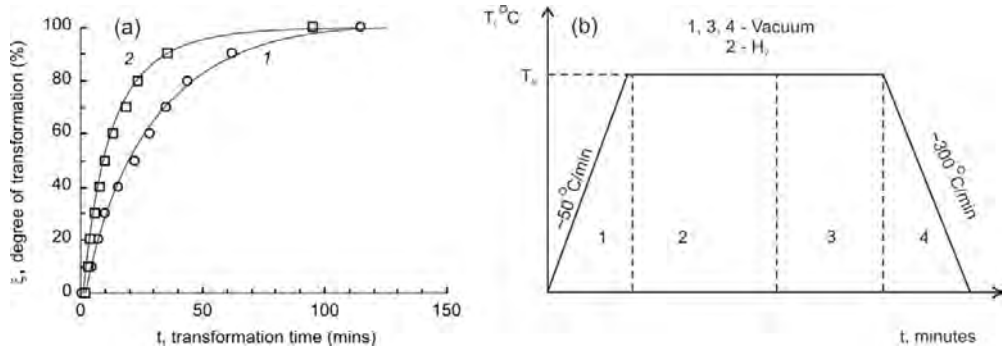


Рис. 1. Кинетические кривые для прямого (кривая 1) и обратного (кривая 2), индуцированных водородом фазовых превращений в сплаве  $Nd_2Fe_{14}B$  (а). Температурная схема проведения эксперимента получения образцов сплава  $Nd_2Fe_{14}B$  для изучения микроструктуры

В соответствии со схемой на рис. 1,б в образце сначала индуцировалось прямое фазовое превращение (область 2 на рис. 2,б), кинетические данные для которой установлены в соответствии с рис. 1,а. Затем после было инициировано обратное превращение путем удаления водорода из камеры (область 3 на рис. 2,б), которое проводилось до достижения определенной степени обратного превращения (в нашем случае 20, 50, 80 и 100 %) в соответствии с данным рис. 1,а. Далее образец  $Nd_2Fe_{14}B$  охлаждался в вакууме со скоростью  $\sim 300$  °С/мин (область 4 на рис. 2,б). После завершения обработки проводилось исследование микроструктуры полученных образцов. Микроструктура исследовалась при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM T300 с устройством для локального анализа Link 860–500. Обработка результатов локального анализа была выполнена с использованием специальных программ для микроанализа ZAF-4/FSL и SIA.

## Результаты и обсуждение

На рис. 2,а представлено изображение СЭМ в режиме вторичных электронов микроструктуры исходного сплава  $Nd_2Fe_{14}B$  до фазовых превращений. Как видно, структура исходного сплава  $Nd_2Fe_{14}B$  представляет собой типичную для литых сплавов дендритную структуру с недостаточной магнитной изоляцией магнитотвердой  $\Phi$ -фазы  $Nd_2Fe_{14}B$  (серые области на рис. 2,а) и обогащенную неодимом (Nd-rich) межзеренную фазу (светлые области на рис. 2,а).



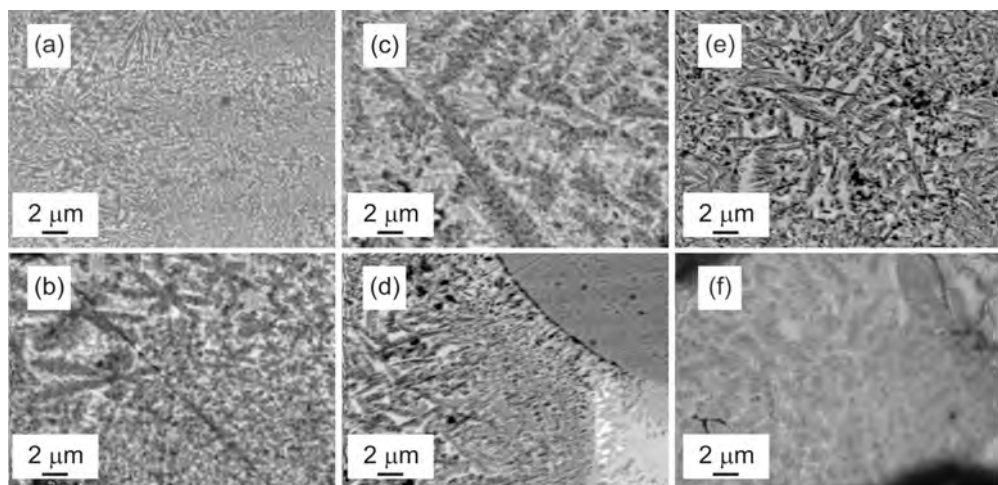


Рис. 2. Изображения СЭМ шлифов: исходного сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (a); сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  после прямого фазового превращения в течение 115 минут (b); сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  после обратного фазового превращения до уровня 20 % в течение 4,25 мин (c); сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  после обратного фазового превращения до уровня 50 % в течение 10 мин (d); сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  после обратного фазового превращения до уровня 80 % в течение 23,5 мин (e); сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  после обратного фазового превращения до 100 % уровня в течение 95,0 мин (f)

На рис. 2, b представлено изображение микроструктуры, образованной после прямого фазового превращения в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , проведенного в атмосфере водорода при давлении 0,1 МПа, температуре 730 °С в течение 115 мин (в соответствии с рис. 1, a, кривая 1). В этом образце распавшийся сплав состоит из следующих основных фаз:  $\alpha$ -фазы железа (темные области на рис. 2, b) и фазы  $\text{NdH}_2$  (светлые области на рис. 2, b). Сравнение микроструктур распавшегося (см. рис. 2, b) и исходного (см. рис. 2, a) сплава показывает, что распавшийся сплав также обладает дендритной структурой.

На рис. 2, c приведено изображение сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  после обратного фазового превращения до 20 % уровня (после обработки в вакууме при температуре 730 °С в течение 4,25 мин (см. рис. 1, a, кривая 2)). Как следует из этого рисунка, зарождение и рост новой фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (темно-серые области на рис. 2, c) во время обратного фазового превращения начинается в фазе  $\text{NdH}_2$  (светлые области на рис. 2, c). Сначала фаза  $\text{NdH}_2$  разлагается с образованием металлического Nd при термодесорбции водорода, а затем атомы Fe диффундируют к атомам Nd и В с образованием фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

Аналогичный механизм был обнаружен в [27] для сплава  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ , исследованного с использованием просвечивающего электронного микроскопа. На рис. 2, d и рис. 2, e представлены изображения СЭМ образцов сплава после обратного фазового превращения до уровня 50 % (10,0 мин) и 80 % (23,5 мин). На рис. 2, f показано изображение сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  после полного (100 %) обратного фазового превращения в течение 95 мин. В этом случае сплав состоит из магнитотвердой Ф-фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (серые области на рис. 2, f), обогащенной

межзеренной фазой Nd-rich (светлые области на рис. 2,f) с небольшим количеством  $\alpha$ -фазы Fe (темные области на рис. 2,f). Как видно из рис. 2,f, у обработанного сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  нет выраженной дендритной структуры как в случае исходного сплава (см. рис. 2,a).

С целью более детального изучения микроструктурных особенностей были получены изображения СЭМ высокого разрешения начального (см. рис. 3,a) и конечного после прямого и обратного превращения (см. рис. 3,b) образцов сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

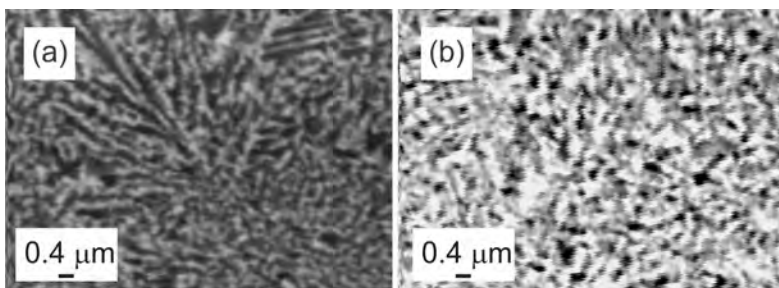


Рис. 3. Изображение СЭМ в высоком разрешении исходного сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (a) и сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  после прямого и обратного фазовых превращений (b)

Как можно видеть по рис. 3,a, исходный сплав  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  имеет выраженную дендритную микроструктуру. Как следует из рис. 3b, прямая и обратная водородно-вакуумная обработка с контролем времени превращения в соответствии с кинетическими данными рис. 1,a и 1,b приводит к образованию морфологически упорядоченной гомогенной нанокристаллической структуры сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  с зернами основной магнитотвердой фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (серые области на рис. 3,b) со средним размером  $\sim 300$  нм. Кроме того, из сравнения микроструктур представленных на рис. 3,a и 3,b следует, что прямое и обратное фазовые превращения приводят к уменьшению количества  $\alpha$ -фазы Fe (темные области на рис. 3). Это обстоятельство также является позитивным фактором для увеличения коэрцитивной силы постоянных магнитов [28–30].

Описанные выше результаты исследования микроструктуры хорошо согласуются с результатами работ [31, 32], в которых подобная микроструктура была получена после HDDR обработки сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  путем легирования основного сплава элементами Dy и Co [31] или Co, Zr и Ga [32]. В работе [33] было установлено, что при изменении одного из кинетических параметров, а именно давления водорода с 0,3 до 1,0 бар в процессе HDDR-обработки происходит формирование морфологически упорядоченной нанокристаллической гомогенной структуры в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , легированном Ga и Nb. Однако, в некоторых случаях, когда описанные выше схемы HDDR-обработки применялись к сплавам типа Nd-Fe-B с различным химическим составом, отмечались случаи аномального роста зерен магнитотвердой  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Ф-фазы до десятков и сотен микрометров [25, 34, 35] и, как следствие, к снижению коэрцитивной силы.

Существует объяснение процессов аномального роста магнитотвердой фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , основанное на кинетических представлениях о фазовых пре-

вращениях. Как было показано в наших предыдущих работах [20–23], превращения в сплавах типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  происходят по механизму зарождения и последующего роста фаз. В случае, когда индуцированное водородом прямое фазовое превращение в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  не было завершено, распавшийся сплав должен состоять из многофазной системы: нераспавшаяся фаза  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ;  $\alpha$ -фаза Fe, гидридная фазы  $\text{NdH}_2$  и боридная фаза  $\text{Fe}_2\text{B}$  (см. уравнение (1)). На этапе обратного превращения скопления нераспавшийся фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  будут выступать в качестве центров зарождения вновь образующейся фаз  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , зерна которой будут расти с большей скоростью, чем обычные вновь формируемые зерна  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . В результате получающаяся микроструктура должна состоять из большого числа зерен  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  с малыми размерами и небольшого числа крупных зерен  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [25, 34, 35].

В отличие от эмпирических подходов, водородно-вакуумная обработка сплавов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , осуществляемая с помощью кинетической схемы (см. рис. 1,б), основанной на установленных кинетических данных (см. рис. 1,а), позволяет предотвратить процессы аномального роста зерен, что приводит к формированию необходимой микроструктуры, соответствующей постоянным магнитам с высокой коэрцитивной силой. Эти наблюдения являются предпосылкой для улучшения коэрцитивности постоянных магнитов [3, 6, 28–30] на основе нанокристаллических порошков, полученных по описанной схеме обработки. Таким образом, предложенный подход, основанный на кинетических данных об индуцированных водородом фазовых превращениях в сплавах типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , приводит к образованию нанокристаллической структуры, которая значительно повышает коэрцитивную силу постоянных магнитов без сложных и дорогостоящих процедур легирования.

## Выводы

1. Методом СЭМ было изучено формирование особенностей микроструктуры в магнитотвердых сплавах  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  в ходе индуцированных водородом фазовых превращений. Показано, что водородная обработка, осуществляемая в соответствии с установленными в изотермических условиях кинетическими данными, приводит к образованию нанокристаллической структуры сплава  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Процесс зарождения и роста основной магнитной фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  при обратном фазовом превращении начинается вблизи областей гидридной фазы  $\text{NdH}_2$ . После завершения обратного фазового превращения сплав  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  имеет морфологически упорядоченную гомогенную нанокристаллическую структуру с субмикронным размером зерен  $\sim 0,3$  мкм основной магнитотвердой фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

2. Установлено, что проведение обработки с учетом кинетических данных об индуцированных водородом фазовых превращениях, позволяет предотвратить процессы аномального роста зерен в сплаве  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Полученные результаты могут быть использованы в качестве основы для модифицированного метода получения нанокристаллических порошков из сплавов  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  для изготовления постоянных магнитов с улучшенными магнитными свойствами.

## Список литературы

1. Cahn R. W., Kazuhiro H., Haasen P. *Physical Metallurgy*. New York: North-Holland. 1996.
2. Christian J. W. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Oxford: Pergamon Press. 2002.
3. Coey J. M. D. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge: Cambridge University Press. 2010.
4. Dovdalevskii Ya. M. *Alloying and thermal treatment of hard magnetic alloys*. Moscow: Metallurgiya. 1971.
5. Kekalo I. B., Samarin B. A. *Physical metallurgy of a precision alloys: Alloys with special magnetic properties*. Moscow: Metallurgiya. 1989.
6. Campbell P. *Permanent magnet materials and their application*. Cambridge: Cambridge University Press. 1994.
7. Sagawa M., Fujimura S., Togawa, Yamamoto N. H., Matsuura Y. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe // *J. Appl. Phys.* 1984. Vol. 55. P. 2083.
8. Croat J. J., Herbst J. F., Lee R. W., Pinkerton F. E. Pr and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance magnets // *J. Appl. Phys.* 1984. Vol. 55. P. 2078.
9. Schultz L., Wecker J., Hellstern E. Formation and properties of NdFeB prepared by mechanical alloying and solid reaction. 1987. Vol. 61. P. 3583.
10. Lee R. W. Hot-pressed neodymium iron-boron magnets // *Appl. Phys. Lett.* 1985. Vol. 46. P. 790.
11. Stademaier H. H., Lui N. C. Effect of mechanical comminution on the intrinsic coercivity of Fe-Nd-B sintered magnets // *Matter. Lett.* 1986. Vol. 4. P. 304.
12. Paik C. R., Mino H., Okada M., Homma H. Improvement of coercive force in Fe-Ce-Didymium-B powder prepared by conventional powder techniques // *IEEE Trans. Magn.* 1987. Vol. 23. P. 2512.
13. Takeshita T., Nakayama R. Magnetic properties and microstructures of the NdFeB magnet powder produced by hydrogen treatment. Proc. X Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Kyoto, Japan. 1989. P. 551.
14. Takeshita T., R. Nakayama. Magnetic-Properties and Microstructures of the Nd-Fe-B Magnet Powder Produced by Hydrogen Treatment. Proc. of the XI Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Pittsburg, USA. 1990. P. 49.
15. Takeshita T. Present status of the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process as applied to the production of magnets // *J. Alloys Comp.* 1993. Vol. 193. P. 231.
16. Gutfleisch O., Harris I. R. Hydrogen assisted processing of rare-earth permanent magnets. Proc. XV Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications. Dresden. 1998. P. 487.
17. Nakayama R., Takeshita T., Itakura M., Kuwano N., Oki K. Microstructures and crystallographic orientation of crystalline grains in anisotropic Nd-Fe-Co-B-(Ga or Zr) magnet powders produced by the hydrogenation-recombination process // *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 76. P. 412.
18. Takeshita T., Morimoto K. Anisotropic Nd-Fe-B bonded magnets made from HDDR powders // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79. P. 5040.

19. Takeshita T., Nakayama R. Development of HDDR Process and Anisotropic Nd-Fe-B Bonded Magnets // *IEEE Trans. J. Magn. Jpn.* 1993. Vol. 8. P. 692.
20. Goltsov V. A., Rybalka S. B., Fruchart D., Didus V. A. Kinetics and some general features of hydrogen-induced diffusive phase transformations in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type alloys. In: *Progress in Hydrogen Treatment of Materials*, ed. by Goltsov, V. A., Kassiopeya Ltd.–Coral Gables: Donetsk. 2001. P. 367.
21. Rybalka S. B., Goltsov V. A., Didus V. A., Fruchart D. Fundamentals of the HDDR treatment of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type alloys // *J. Alloys Comp.* 2003. Vol. 356-357. P. 390.
22. Goltsov V. A., Rybalka S. B., Volkov A. F., Putilov Yu. G., Didus V. A. The effect of pressure on the kinetics of hydrogen induced by hydrogen diffusion phase transformation the alloy type R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B // *The Physics of Metals and Metallography*. 2000. Vol. 89. P. 48.
23. Goltsov V. A., Rybalka S. B., Volkov A. F. Kinetics of the hydrogen-induced direct and reverse diffusive phase transformation in industrial alloy of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type // *Functional Materials*. 1999. Vol. 6. P. 326.
24. Takeshita T. Some applications of hydrogenation-decomposition-desorption-recombination (HDDR) and hydrogen-decrepitation (HD) in metals processing // *J. Alloys Comp.* 1995. Vol. 231. P. 51.
25. Harris I. R., McGuinness P. J. Hydrogen: Its use in the Processing of NdFeB-type Magnets and in the Characterization of NdFeB-type Alloys and Magnets. Proc. XI Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Pittsburgh. 1990. P. 29.
26. Gutfleisch O., Bollero A., Kirchner A., Hinz D. et al. Nanocrystalline hard magnets. Annual Report Leibniz Institute for Solid State and Materials Research, Dresden. 2000. P. 11.
27. Gutfleisch O., Matzinger M., Fidler J., Harris I. R. Characterisation of solid-HDDR processed Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> alloys by means of electron microscopy // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. Vol. 147. P. 320.
28. Kronmuller H., Durst K.-D. Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-FeB permanent magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 1988. Vol. 74. P. 291.
29. Weizhong T., Schuzeng Z., Bing H. Grain size dependence of coercivity of sintered Nd-Fe-B permanent magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 1991. Vol. 94. P. 67.
30. Fidler J., Schrefl T. Overview of Nd-Fe-B magnets and coercivity // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79. P. 5029.
31. Chen W., Gao R. W., Zhu M. G., Pan W. et al. Magnetic properties and coercivity mechanism of isotropic HDDR NdFeB bonded magnets with Co and Dy addition // *J. Magn. Magh. Mater.* 2003. Vol. 261. P. 222.
32. Kawashita Y., Waki N., Tayu T., Sugiyama T. et al. Magnetic properties of Nd-Fe-B system anisotropic HDDR powder made from segregated master ingots // *J. Magn. Magh. Mater.* 2004. Vol. 269. P. 293.
33. Guth K., Woodcock T. G., Schultz L., Gutfleisch O. Comparison of local and global texture in HDDR processed Nd-Fe-B magnets // *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. P. 2029.
34. Estevez E., Fidler J., Short C., Harris I. R. Microstructural study of hot pressed HDDR Nd-Fe-B magnets // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1996. Vol. 29. P. 951.

35. McGuinness P. J., Zhang X. J., Knoch K. G. et al. HDDR hot-pressed magnets: magnetic properties and microstructure // J. Magn. Magn. Mater. 1992. Vol. 104–107. P. 1169.

## FORMATION OF ULTRAFINE NANOCRYSTALLINE MICROSTRUCTURE DURING HYDROGEN-INDUCED REVERSIBLE PHASE TRANSFORMATIONS IN Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B MAGNETIC ALLOY

*E. Yu. Krayushkina, S. B. Rybalka, V. Yu. Yurasova*

Physics department of Bryansk state technical university, Bryansk  
kineticx@bk.ru

Permanent magnets of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type alloys possess the best magnetic properties. New method to improve magnetic properties so-called HDDR-process (Hydrogenation-Decomposition-Desorption- Recombination) based on hydrogen-induced phase and structural transformations in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B type alloys which is a unique method to produce nanocrystalline powders of the Nd-Fe-B type for permanent magnets with improved magnetic properties. Direct hydrogen-induced phase transformation occurs in a hydrogen atmosphere (~ 0,1 MPa) at 600–900 °C, as a result of alloy interaction with hydrogen, the initial Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B alloys decomposes into NdH<sub>2</sub>, α-Fe and Fe<sub>2</sub>B and then following hydrogen evacuation from decomposed alloy lead to reverse hydrogen-induced phase transformation with recombination of decomposed phases into initial Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase, but now with submicron grains size, in accordance with a following phase scheme:



As a rule in many cases above HDDR-process are based on empirical approaches where treatment in hydrogen and vacuum occurs at different temperatures and processing time that lead to the abnormal grains growth processes of a hard magnetic Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B F-phase and as a result coercivity decrease. Our experiments were performed on original Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B alloy in accordance with kinetic data obtained earlier. Figure 1 shows the SEM image of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B alloy microstructure during reversible hydrogen-induced phase transformations carried out in accordance with the kinetic data of transformations. As a result above-mentioned treatment leads to a formation of nanocrystalline homogeneous microstructure of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B alloy with average grains size ~300 nm.

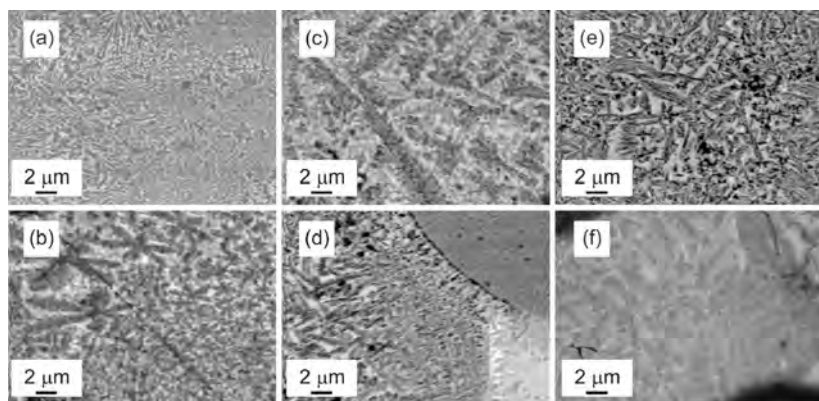


Fig. 1. (a) Scanning electron microscope (SEM) image of initial  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy. (b) SEM image of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy after direct phase transformation (115 minutes). (c) SEM image of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy after 20% of reverse phase transformation (4.25 minutes). (d) SEM image of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy after 50% of reverse phase transformation (10.0 minutes). (e) SEM image of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy after 80% of reverse phase transformation (23.5 minutes). (f) SEM image of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloy after 100% of reverse phase transformation (95.0 minutes)

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ Pd<sub>3</sub>Ni ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ

И. С. Левин, В. М. Авдюхина, А. А. Белоусова

Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва  
is.levin@physics.msu.ru

*Проведены рентгенодифракционные исследования однофазного образца сплава Pd-25.2 ат.% Ni в течение 500 ч релаксации после электролитического насыщения его водородом. Совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствовала о нетривиальной эволюции структурно-фазовых превращений в нем в течение всего времени исследования.*

### Введение

Проблемы, связанные с присутствием водорода в металлах и сплавах, находятся в центре внимания широкого круга исследователей: физиков, химиков металлургов и др. Это связано с тем, что водород способен оказывать сильное влияние на физико-химические свойства материалов. Например, добавление в палладий атомов водорода приводит к появлению у него сверхпроводящих свойств, тогда как добавка водорода в сверхпроводящий ниобий является причиной их исчезновения [1].

Проблема присутствия водорода в металлах и сплавах становится еще более актуальной в настоящее время в связи с перспективой развития водородной энергетики [2]. Это направление включает в себя такие аспекты, как: производство водорода, его длительное хранение, транспортировку и использование как энергоносителя, взамен традиционных видов топлива. В связи с этим исключительно важным становится установление характера влияния водорода на такие характеристики водородсодержащих материалов, как их долговечность и стабильность в процессе эксплуатации. С этой точки зрения изучение характера изменения фазового состава и дефектной структуры таких материалов в процессе релаксации является важным и актуальным, поскольку именно они определяют механические свойства систем металл-водород.

Сложность решения вышеперечисленных проблем заключается в том, что до настоящего времени из-за неполноты теории нельзя заранее предсказать характер и глубину изменения свойств гидрированных систем. Для накопления экспериментального материала проведение исследований водородсодержащих систем целесообразно проводить в металлах и сплавах, хорошо поглощающих водород, к которым относятся палладий и сплавы на его основе. Кроме того, фольги на основе сплавов палладия являются единственными фильтрами, позволяющими получать водород высокой степени чистоты и разделять его изотопы [3]. Поэтому выяснение различных особенностей структурно-фазовой



эволюции в водородсодержащих сплавах, определение характера ее развития во времени, продолжительности существования, зависимости от дефектного состояния системы и условий гидrogenизации является весьма актуальной задачей.

Водород способен взаимодействовать с различного рода дефектами, содержащимися в реальных твердых телах [4–6]. Накопление водорода в дефектных комплексах может вызвать значительное ухудшение эксплуатационных характеристик материалов. В связи с этим изучение процессов взаимодействия водорода с несовершенствами структуры металлов и сплавов также представляет большой практический интерес.

Учитывая вышесказанное, в работе представлены результаты рентген-дифракционного исследования поведения структурно-фазовых характеристик деформированного сплава Pd<sub>3</sub>Ni после его электролитического гидрирования в процессе релаксации (старения).

### Методика испытаний

Исследуемый сплав был выплавлен из высокочистых компонентов в электродуговой печи. Образец был приготовлен путем сошлифовывания части слитка сплава и полировки образовавшейся поверхности, поэтому исходное состояние образца было деформированным. Далее он электролитически насыщался водородом при плотности тока 80 мА/см<sup>2</sup> в течение 0,5 ч. После гидрирования релаксация образца проходила на воздухе в нормальных условиях.

Запись рентгеновских дифракционных спектров проводилась на монокроматизированном Cu-K<sub>α1</sub> излучении дифрактометра ДРОН-УМ2. Дифракционные максимумы фиксировались в режиме поточечного сканирования с шагом 0,01–0,025°; время сканирования менялось от 10 до 60 секунд в точке в зависимости от интенсивности дифракционных линий. Все величины интенсивностей приводились к одному времени экспозиции. Экспериментальные исследования проводились при использовании фокусировки по Бреггу – Брентано, что позволяло сохранять рассеивающий объем образца для всех дифракционных максимумов.

Перед началом эксперимента проводилась проверка юстировки установки: определялось положение нуля счетчика, отсутствие длины волны Cu-K<sub>α2</sub>-излучения (ее интенсивность составляла не более 3–5 % от интенсивности линии K<sub>α1</sub>), определялась точность установки плоскости держателя образцов относительно оси гониометра. С этой целью проводилось прецизионное измерение периода решетки для образца эталона, в качестве которого использовался отожженный образец меди. В начале и в конце каждого цикла измерений проводилась съемка рефлексов (111) и (222) исследуемого образца. Далее проводился расчет  $a_{hkl}$  и  $a_{2h2k2l}$ , по которым определялся наклон прямой зависимости  $a_{hkl}$  как функции  $f(\cos(\theta)\text{ctg}(\theta))$ . Соответствующая поправка вводилась в дальнейшие расчеты периода решетки образца. Такая методика позволяла проводить корректное сравнение результатов эксперимента, выполненных в различные временные отрезки рентгендифракционных спектров.

В эксперименте фиксировались дифракционные максимумы (111), (200), (220), (311), (222) и (400) для сплава Pd-Ni и дифракционные максимумы (111),

(200), (220), (311) после его гидрирования, поскольку интенсивность дифракционных линий (222) и (400) была невелика. Экспериментально полученные дифракционные кривые сглаживались методом Савицкого-Голая по 9-ти точкам с помощью программы «Origin-8.5». Преимущество использования данного метода сглаживания состоит в том, что он имеет тенденцию сохранять особенности динамического ряда, такие, как локальные максимумы и минимумы, ширину и форму кривой.

Анализ формы дифракционных профилей проводился с использованием пакетов программ «Fityk-0.9» и «Origin-8.5», которые позволяли определять характеристики дифракционных максимумов и в случае их сложной формы.

Полученные экспериментально значения интегральной интенсивности нормировались на теоретически рассчитанные интенсивности дифракционных данных, используя соотношение:

$$I_{\text{норм}} = I_{\text{прив}} = \frac{I}{n_0^2 f^2 K(\theta) \exp(-2M)}, \quad (1)$$

где  $n$  – число элементарных ячеек в единице объема,  $f$  – форм-фактор,  $e^{-2M}$  – температурный фактор,  $K(\theta)$  – поляризационный множитель [7].

По соотношению нормированных интенсивностей, которые пропорциональны рассеиваемому объему, было установлено, что в исходном состоянии в образце существовала текстура по направлению  $\ll 110 \gg$ .

Был проведен расчет интегральной ширины дифракционных линий, поскольку она является характеристикой дефектной структуры материала. По отношению интегральных ширин для двух порядков отражения можно проследить за изменением размера ( $D$ ) областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины микродеформаций ( $\epsilon$ ) [7]. К сожалению, отсутствие экспериментальных данных по вторым порядкам отражений ((222) и (400)) не позволило определить данные характеристики исследуемого сплава. Поэтому оценка размера блоков мозаики была проведена по формуле Селякова-Шеррера [7]:

$$D = \frac{n\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\theta$  – угол дифракции,  $\beta$  – уширение дифракционного максимума,  $n \approx 0,9$ . Уширение дифракционного максимума в случае аппроксимирующей функции Лоренца определялось как [7]:

$$\beta = B - b, \quad (3)$$

где  $B$  – интегральная ширина дифракционного максимума образца,  $b$  – интегральная ширина дифракционного пика эталона.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Экспериментально полученные дифрактограммы линий для исходного состояния образца представляли собой симметричные, описываемые одной функцией Лоренца, кривые, имеющие значительную ширину. Расчеты показали, что период решетки оказался равным  $(3,8210 \pm 0,0005) \text{ \AA}$ , что соответству-

ет концентрации атомов никеля в образце ( $25,2 \pm 0,1$ ) ат.%, а величина упругих напряжений была отрицательной и равной  $\sigma = -(82 \pm 4)$  кг/мм<sup>2</sup>. Таким образом можно констатировать, что в исходном состоянии в образце присутствовали мощные дефектные *D-M* (дефект-металл)-комплексы, имеющие больший удельный объем, чем матрица сплава [8]. Наличие подобных дефектных комплексов приводит к возникновению упругих напряжений в образце, что в свою очередь характеризуется тем, что параметры решетки  $a_{hkl}$ , рассчитанные из положения максимумов разных дифракционных линий ( $hkl$ ), оказываются разными, хотя кристалл в целом остается кубическим.

В табл. 1 представлены результаты расчетов экспериментальной приведенной интегральной интенсивности для исходного состояния образца и усредненные значения приведенной интенсивности для всех состояний в процессе релаксации (500 ч).

Т а б л и ц а 1

Нормированные интенсивности для исходного состояния и усредненные для всех состояний в процессе релаксации (500 ч)

hkl	Исходное состояние $I_{\text{норм.}} \text{ отн.ед.}$	Среднее после релаксации $I_{\text{норм.}} \text{ отн.ед.}$
(111)	3,11	3,24
(200)	3,54	3,83
(220)	6,21	5,98
(311)	5,40	5,18

Видно, что в процессе релаксации образца после гидрирования для дифракционных линий (111) и (200) приведенные усредненные для всех состояний интегральные интенсивности несколько увеличились, что может свидетельствовать о том, что произошел разворот областей когерентного рассеяния, параллельных входной поверхности образца. Для дифракционных максимумов (220) и (311) наблюдается уменьшение, т. е. количество ОКР (110) и (311), параллельных входной поверхности, уменьшилось по сравнению с исходным состоянием образца. Также видно, что гидрирование привело к частичному уменьшению текстуры по направлению  $\langle\langle 110 \rangle\rangle$ .

Расчет размеров блоков мозаики показал (табл. 2), что сразу после гидрирования величина *D* уменьшилась для (111) и (200), тогда как для (220) и (311) она практически не изменилась. Причем, для ОКР(111) размельчение блоков было максимальным и составило порядка 36 %. Длительная релаксация практически вернула размер *D* к значениям исходного состояния.

Согласно литературным данным, при гидрировании системы Pd-Ni в ней должны наблюдаться богатая водородом  $\beta$ -фаза и  $\alpha$ -фаза, концентрация водорода в которой незначительна, имеющие ГЦК решетку [9]. Однако гидрирование при вышеуказанных условиях не привело к образованию в образце  $\beta$ -фазы. Скорее всего, это связано с достаточно мощными дефектными комплексами в исходном состоянии образца, которые создают в нем упругие напряжения сжатия вдоль поверхности образца.

Т а б л и ц а 2

Размер ОКР для разных состояний образца

hkl	$D \cdot 10^{-5}$ см исх. сост.	$D \cdot 10^{-5}$ см сразу после гидрирования	$D \cdot 10^{-5}$ см 500 ч релаксации
111	0,57	0,42	0,55
200	0,25	0,22	0,26
220	0,26	0,27	0,24
311	0,17	0,16	0,18

Известно [10], что необходимым условием зарождения  $\beta$ -фазы является либо уменьшение температуры эксперимента, либо увеличение температуры фазового  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения. Поскольку гидрирование велось при комнатной температуре, то эффективное переохлаждение может быть достигнуто за счет повышения давления при гидрировании, которое определяется плотностью тока ( $j$ ) гидрирования. При электрохимическом насыщении давление связано с плотностью тока следующим соотношением [10]:

$$P(\text{атм}) = 1,7 \cdot 10^4 j \quad (\text{mA}/\text{cm}^2). \quad (4)$$

При используемой плотности тока в  $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$  приложенное давление составляет порядка 1360 атм. Скорее всего, данного давления недостаточно для образования зародышей  $\beta$ -фазы в исследуемом образце при имеющейся дефектной структуре.

Однако были обнаружены процессы трансформации формы дифракционных линий  $\alpha$ -фазы в более сложные, чем в исходном состоянии образца, которые трансформировались то в одиночные, то в «многопиковые» в процессе 500-часовой релаксации.

Для интерпретации характера фазовой эволюции и ее основных черт для  $\alpha$ -фазы сплава Pd-25.2 ат.%Ni на рис. 1 приведены штрих-диаграммы дифракционного максимума (200) (по осям диаграмм представлены: по оси абсцисс – концентрация атомов никеля в фазах, по оси ординат – интегральная интенсивность максимумов в долях от общей интегральной интенсивности (доля фаз)), поскольку именно для него эффекты изменения упругих напряжений в образце должны быть наиболее значительными. Пунктиром на рисунке отмечена концентрация атомов никеля в образце до гидрирования.

Из рис. 1 видно, после гидрирования произошел распад одиночной в исходном состоянии дифракционной линии (200) на шесть составляющих, соответствующих разным концентрациям атомов никеля в образце. Появились фазы, концентрация никеля в которых как больше, так и меньше, чем в исходном состоянии образца. Также видно, что доли этих фаз различны. Это свидетельствует о том, что уже спустя час после гидрирования произошло увеличение диффузионной способности перемещения атомов никеля в приповерхностном слое образца, поскольку интегральная интенсивность дифракционной линии (200) более чем на 80 % получена от слоя толщиной 3 мкм при использовании  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -излучения. Увеличение диффузионной подвижности атомов компонент сплава связано с тем, что при гидрировании в матрицу сплава поступает большая концентрация вакансий [11–12].

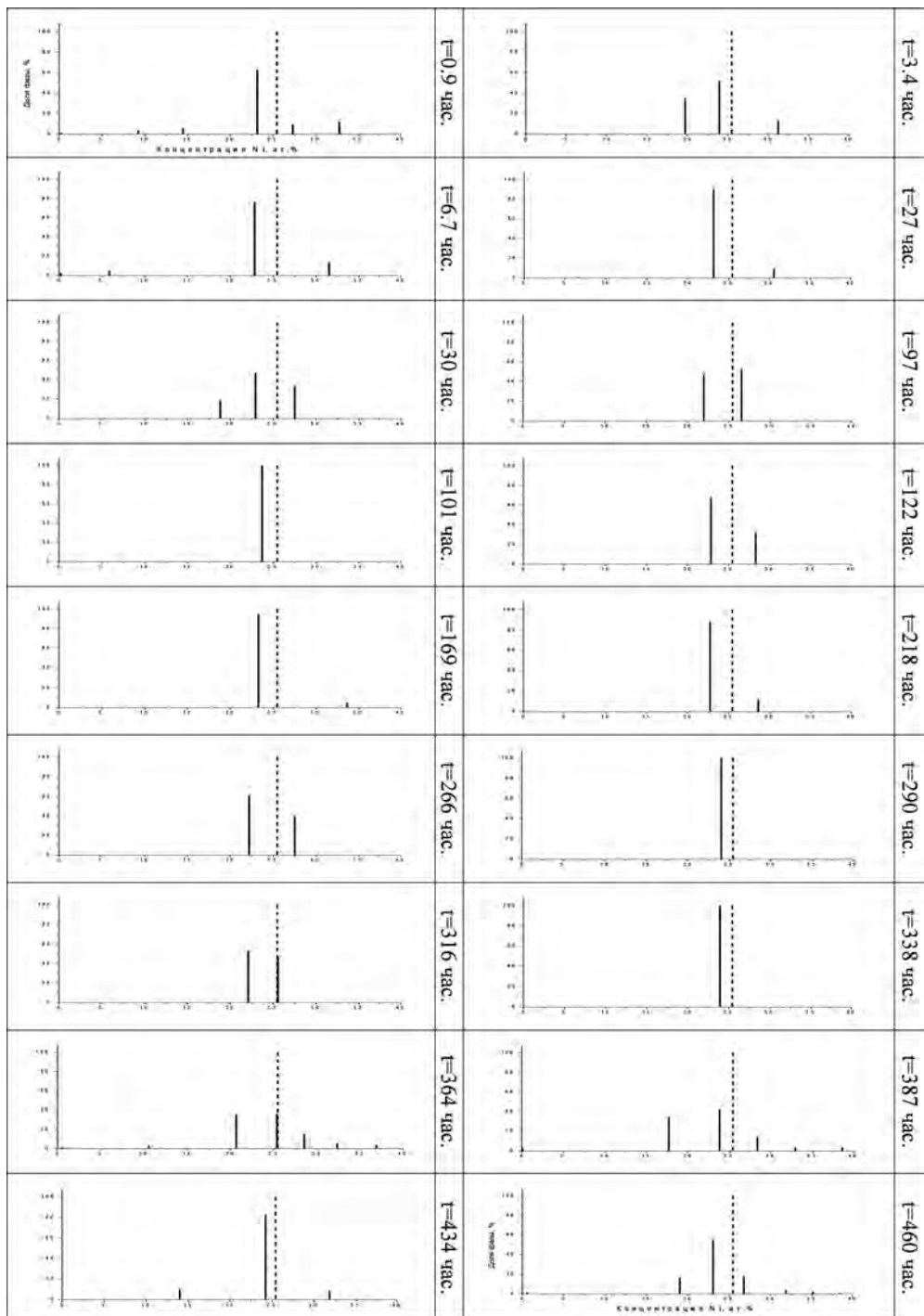


Рис. 1. Штрих-диаграммы дифракционного максимума (200) для разных времен релаксации после гидрирования сплава

В дальнейшем, как видно из рис. 1, происходило немонокотное изменение количества составляющих дифракционного максимума (200) и их долей.

Заметим, что для состояний, наблюдавшихся для времен релаксации 101, 290 и 338 ч, для которых наблюдались одиночные дифракционные линии, рассчитанный период решетки был одинаков и составлял  $a_{200} = (3,837 \pm 0,001) \text{ \AA}$ . Это свидетельствует о том, что для этих состояний в ОКР (100) присутствовала либо фаза с одинаковой концентрацией атомов никеля, либо концентрация атомов никеля в ней немного отличалась, поскольку содержала разное количество вакансий. Тем не менее, концентрация атомов никеля для ОКР(100) была ниже, чем в исходном состоянии. Можно заключить, что данная величина концентрации атомов никеля (23,9 ат.%) является наиболее устойчивой после гидрогенизации сплава, и для нее термодинамический потенциал имеет глубокий минимум [10].

На рис. 2 представлены штрих-диаграммы для дифракционного максимума (111). Видно, что они существенным образом отличаются от штрих-диаграмм дифракционного максимума (200). Действительно, для всего времени наблюдения на дифрактограммах данной ОКР всегда присутствовала дифракционная линия, соответствующая фазе с  $(26.3 \pm 0.1)$  ат.% никеля, доля которой велика. Лишь для времен релаксации 3.4, 6.1, 97.2, 316, 338 и 363 ч для рефлекса (111) наблюдали две дифракционные линии, причем интегральная интенсивность второй линии была, как правило, мала.

Многопиковые составляющие дифракционного максимума наблюдались также для большинства состояний и в случае линий (220) и (311).

Таким образом можно заключить, что после гидрогенизации исследуемого сплава *Pd-Ni* в разное время в нем установлено сосуществование областей, содержащих различные концентрации атомов никеля и вакансий, а также дефектных комплексов. В процессе релаксации атомы никеля и вакансии перемещаются между ловушками (дефектными областями) и матрицами сосуществующих фаз. Именно динамическим характером ловушек можно объяснить наблюдавшиеся экспериментально небольшие колебания угловых положений составляющих дифракционных максимумов.

Качественная картина обнаруженных трансформаций формы и углового положения дифракционных максимумов в сплаве Pd-25.2ат.%Ni можно обобщить следующим образом:

- большое количество дефектных (*D-M*) комплексов уже в исходном состоянии образца является возможной причиной отсутствия  $\beta$ -фазы в образце при данных условиях гидрирования;

- обнаружено усложнение формы дифракционных линий в процессе релаксации образца, которые трансформируются то в одиночные, то «многопиковые». Данные процессы носят аперидический (стохастический) характер;

- суммарная доля дополнительных сосуществующих фаз максимальна в ОКР(100) и минимальна в ОКР(111);

- впервые установлено, что немонокотные фазовые превращения происходили в отсутствие богатой водородом  $\beta$ -фазы в образце.

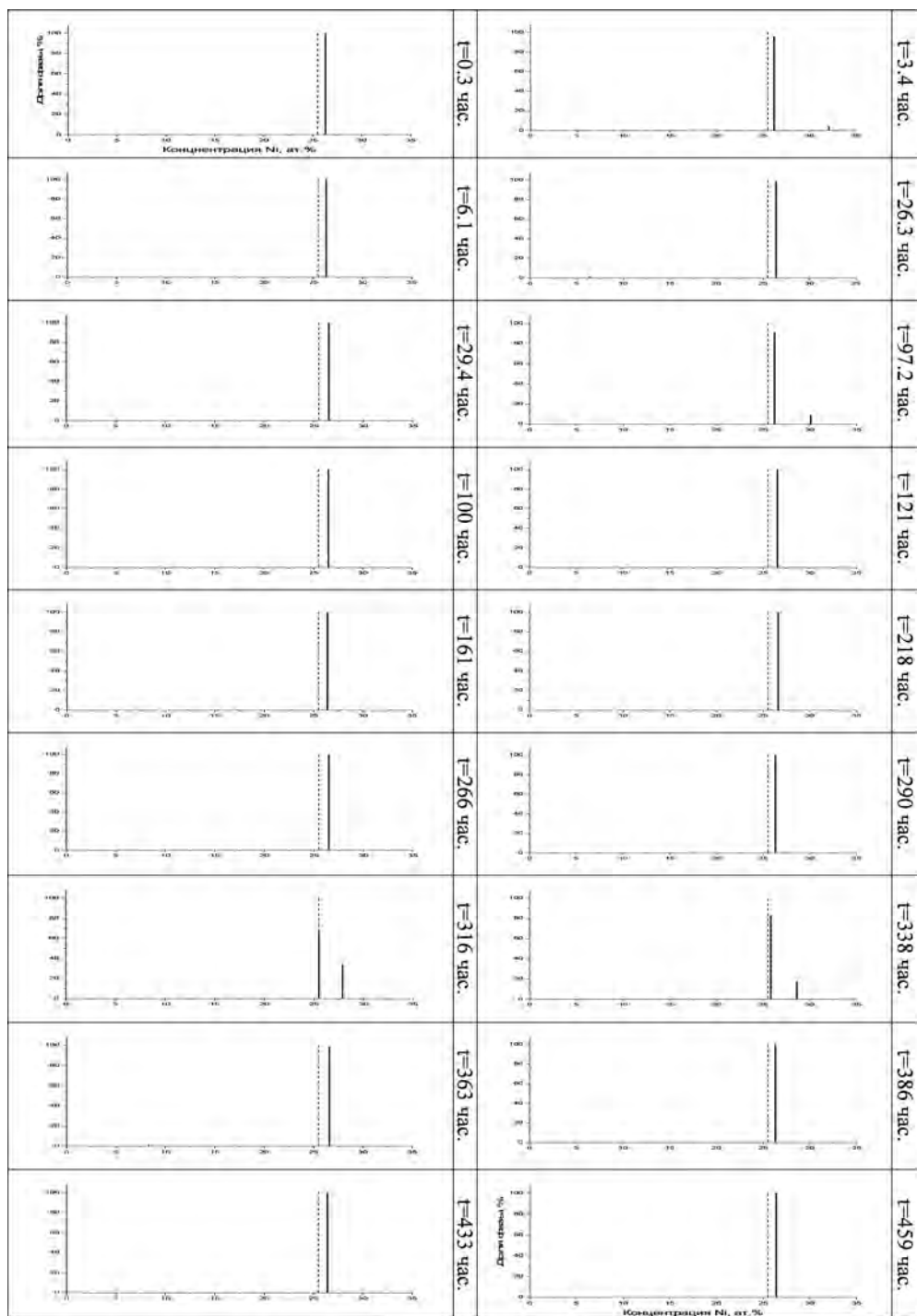


Рис. 2. Штрих-диаграммы дифракционного максимума (111) для разных времен релаксации после гидрирования сплава

На рис. 3 приведены графики изменения приведенной интегральной интенсивностей дифракционных линий (111), (200), (220), (311) в зависимости от номера состояния (снизу)/времени релаксации (сверху) образца после его гидрирования.

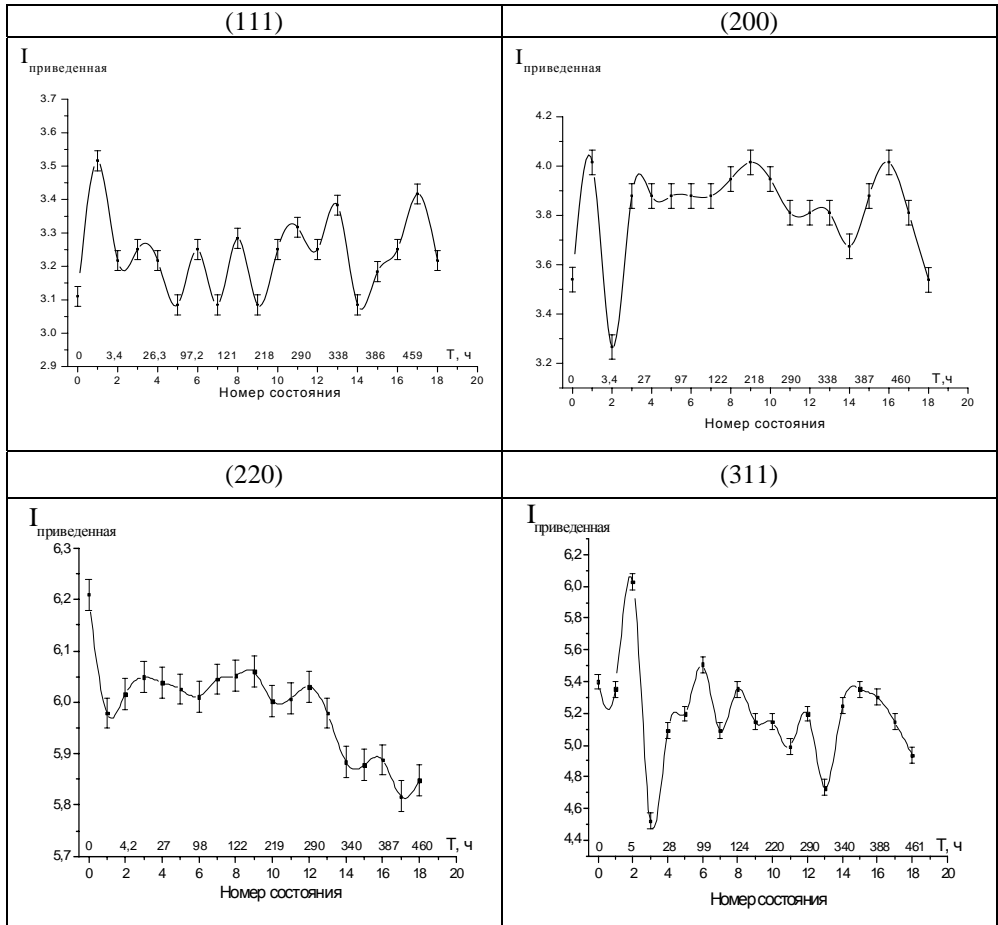


Рис. 3. Изменение приведенной интегральной интенсивности в процессе релаксации образца после гидрирования

Обращает на себя внимание, что вышеуказанная зависимость для всех дифракционных линий носит осциллирующий характер.

На рис. 4 представлено изменение ширины дифракционных линий (111), (200), (220), (311) на половине высоты от номера состояния (снизу)/времени релаксации образца после гидрирования (сверху).

Видно, что зависимость  $B_{h/2}(t)$  носит, как и  $I(t)$ , осциллирующий характер, зависящий от индексов  $hkl$  дифракционной линии.



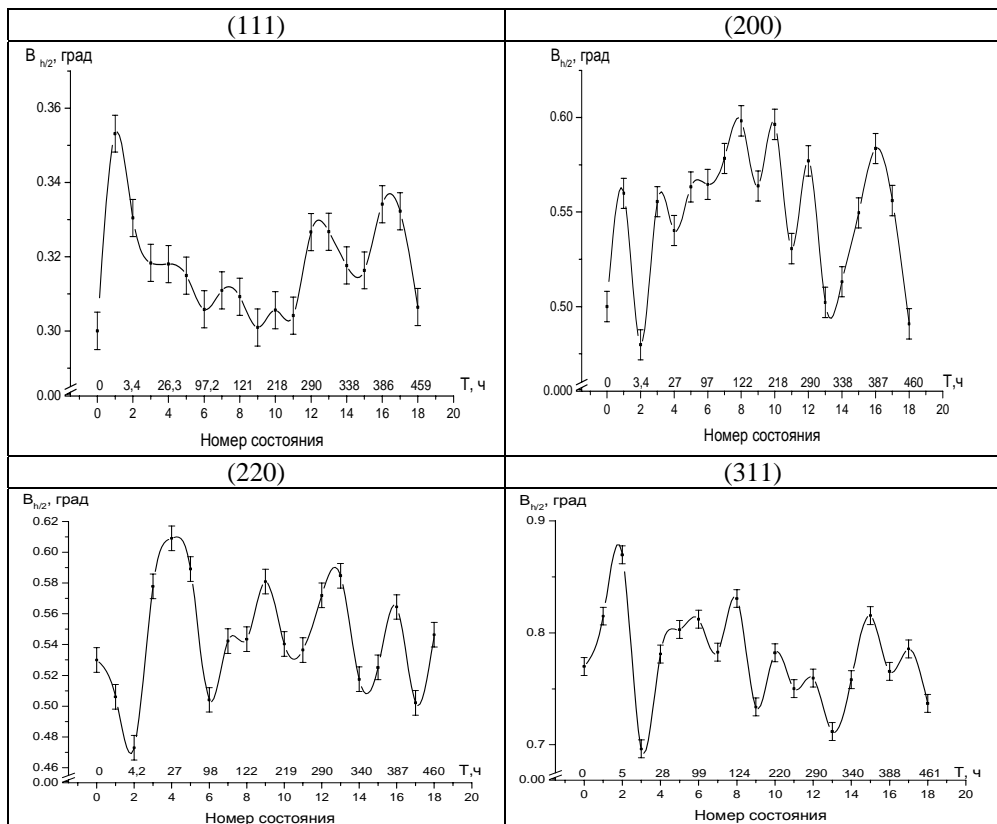


Рис. 4. Изменение интегральной ширины дифракционных линий в процессе релаксации образца после гидрирования

Таким образом можно заключить, что после гидрогенизации исследуемого сплава для  $\alpha$ -фазы наблюдали стохастический характер изменения как интегральной интенсивности, так и полуширины дифракционных линий. Это связано с тем, что происходит как изменение разворота блоков мозаики, параллельных входной поверхности образца, так и немонотонные изменение дефектной структуры  $\alpha$ -фазы в течение 500-часовой релаксации образца после его гидрирования.

Для объяснения полученных результатов можно предположить, что при гидрировании сплава водород сначала устремляется в области с повышенной концентрацией атомов палладия, поскольку палладий лучше растворяет водород, чем никель. Это приводит к возникновению обогащенных водородом термодинамически неустойчивых областей (кластеров) большего удельного объема. Понижение степени этой неустойчивости происходит за счет того, что вакансии, поступившие в матрицу сплава при гидрировании, устремляются в эти области. Это ведет к дефициту вакансий в богатых никелем областях матрицы, и он обуславливает появление движущей силы для возвратного потока вакансий. Результатом совокупности этих процессов и являются как колебания интенсивностей дифракционных максимумов, так и ее резкие «срывы». Последние могут быть связаны с периодическим (но с большим периодом) воз-

никновением вакансионных дислокационных кластеров такого радиуса, который обеспечивает и размытие дифракционных максимумов, и их резкое ослабление.

Полученные экспериментальные данные также показали, что положения максимумов составляющих дифракционных пиков сплава Pd-Ni-H распределены в  $2\theta$ -пространстве квазидискретно. Одним из значимых факторов, определяющих существование и особенности обнаруженного явления, является то, что дискретный характер структурной эволюции наблюдался практически в отсутствие водорода в исследуемом сплаве после гидрогенизации. Поэтому можно заключить, что вошедшие в результате гидрирования вакансии и их миграция в процессе релаксации между дефектными комплексами и матрицей являются движущей силой этого явления.

### Список литературы

1. Максимов Е. Г., Панкратов О. А. Водород в металлах // УФН. 1975. Т. 116, № 3. С. 385.
2. Пономарев–Степной Н. Н., Столяревский А. Я. Атомно-водородная энергетика – пути развития // Энергия. 2004. № 1. С. 3.
3. Бурханов Г. С., Горина Н. Б., Кольчугина Н. Б., Рошан Н. Р. Сплавы палладия для водородной энергетике // Журнал российского химического общества им. Д. И. Менделеева. 2006. Т. 50, № 4. С. 36.
4. Гельд П. В., Рябов Р. А., Кодес Е. С. Водород и несовершенства структуры металлов. М.: Металлургия, 1979.
5. Авдюхина В. М., Анищенко А. А., Кацнельсон А. А., Ревкевич Г. П. Особенности структурных превращений при релаксации неравновесных систем Pd–Me–H // Перспективные материалы. 2001. № 6. С. 12.
6. Myers S. M., Baskes M. I., Birnbaum H. K. et al. Hydrogen interaction with defects in crystalline solids // Reviews of Modern Physics. 1992. Vol. 64, № 2, P. 559.
7. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: МГУ, 1978.
8. Авдюхина В. М., Анищенко А. А., Кацнельсон А. А., Ревкевич Г. П. Рентгенинженерное изучение структурной релаксации сплавов после насыщения водородом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69, № 9. С. 25.
9. Sakamoto Y., K. Yuwasa, K. Hirayama. X-ray investigation of the absorption of hydrogen by several palladium and nickel solid solution alloys // Journal of the Less. Common Metals. 1982. Vol. 88. P. 115.
10. Олемской А. И., Кацнельсон А. А. Синергетика конденсированной среды. М.: УРСС, 2003.
11. Авдюхина В. М., Анищенко А. А., Кацнельсон А. А., Ревкевич Г. П. Роль вакансий в структурной релаксации сплава Pd–Mo после гидрогенизации // ФТТ. 2004. Т. 46, № 2. С. 259.
12. Fukai Y. Formation of superabundant vacancies in Me–H alloys and some of its consequences: a review // J. All. and Comp. 2003. Vol. 356. P. 263.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОСТОЙКОСТИ ТАНТАЛА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА

*И. П. Максимкин, А. А. Юхимчук, И. Е. Бойцов, А. Н. Голубков,  
Н. Ю. Туманова, Е. В. Шевнин, А. Ю. Баурин*

РФЯЦ–ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской обл.  
arkad@triton.vniief.ru

*В статье представлены результаты исследования стойкости тантала марки ТВЧ к воздействию водорода при давлениях до 300 МПа и температурах от комнатной до 100 °С в течение времени до одного часа. Описана методика испытаний и измерений. Показано, что водородостойкость тантала зависит от температуры, величины давления водорода и состояния поверхности образцов. Так, при комнатной температуре тантал имеет хорошую стойкость к воздействию водорода при давлении до 300 МПа в течение часа – снижения его прочностных характеристик и следов гидридной коррозии не обнаружено. Гидридная коррозия тантала (превращение компактного металла в порошок гидроксида тантала), вызванная часовым воздействием водорода при давлении 300 МПа, происходила: для образцов толщиной 1,5 мм – при 50 °С, а для образцов толщиной 3 мм – при температурах 90 и 100 °С (при температурах до 75 °С включительно следов гидридной коррозии не наблюдалось). Кроме того установлено, что гидридная коррозия танталовых образцов при температуре 100 °С в результате часового воздействия водорода проявляется только при давлениях водорода 160 МПа и выше.*

### Введение

Из литературных источников (например, [1]) известно, что водород начинает взаимодействовать с танталом при температурах выше 250 °С (а интенсивно при 300 °С), однако, не удалось обнаружить информации о стойкости тантала к воздействию водорода при высоких давлениях.

Целью данной работы являлось исследование воздействия на тантал марки ТВЧ водорода при давлении вплоть до 300 МПа и температурах 20–100 °С в течение 5 мин и одного часа.

### 1. Объект и методика исследований

#### 1.1. Объект исследований

Исследованию стойкости к воздействию водорода при давлении до 300 МПа в интервале температур от комнатной до плюс 100 °С в течение времени до одного часа подвергался тантал марки ТВЧ ТУ 95.311-82.

## 1.2. Методика исследований

Стойкость тантала к воздействию водорода при давлении 80 МПа в интервале температур от комнатной до плюс 100 °С оценивалась по результатам сравнительных испытаний стандартных цилиндрических образцов (тип IV, № 9, ГОСТ1497-84) на растяжение в водороде и гелии. Описание установки для испытаний на растяжение образцов в газовых средах высокого давления – ее устройство, технические характеристики, методика и погрешности измерений – представлены в работе [2].

Испытаниям на растяжение при каждой температуре и соответствующих условиях подвергались по три образца. По результатам испытаний в соответствии с ГОСТ1497-84 определялись следующие характеристики механических свойств:  $\sigma_b$  – временное сопротивление;  $\sigma_{0,2}$  – условный предел текучести;  $\delta_5$  – относительное удлинение после разрыва;  $\psi$  – относительное сужение после разрыва.

Стойкость тантала к воздействию водорода при давлении 300 МПа оценивалась по результатам испытаний на растяжение на воздухе стандартных плоских образцов (№ 1 ГОСТ 9651-84) толщиной 1,5 мм после их выдержки в среде водорода при давлении 300 МПа в интервале температур от комнатной до плюс 100 °С.

После выдержки в водороде образцы испытывались на растяжение на воздухе на разрывной машины UTS100K в соответствии с ГОСТ1497-84. Скорость перемещения подвижной нагружающей траверсы при испытаниях составляла 1 мм/мин. Время между прекращением выдержки и началом растяжения образцов не превышало 15 мин.

Растворимость водорода в тантале определялась на призматических образцах квадратного сечения 3×3 мм и длиной 10 мм. Предварительно образцы выдерживались в среде водорода при давлении 300 МПа и температурах 20, 50 и 100 °С в течение пяти минут и одного часа.

Фактическая концентрация водорода в образцах, сохранивших свою целостность после выдержки в водороде, определялось методом плавления образца в потоке инертного газа-носителя с помощью газоанализатора ОН 900 фирмы «ELTRA». Описание газоанализатора – его устройство, технические характеристики, методика и погрешности измерений – приведено в работе [3].

Для идентификации вещества, образовавшегося в результате воздействия водорода на тантал, был проведен его термический анализ. Термический анализ проводился с использованием термоанализатора TG-DSC111. Навеска образца массой 0,14–0,2 г нагревалась в вакууме со скоростью 4 °С/мин и определялась область выделения газов из образца.

Для проведения исследований стандартные цилиндрические образцы диаметром 3 мм вырезались из прутка диаметром 20 мм. Стандартные плоские образцы толщиной 1,5 мм и призматические образцы изготавливались из неотожженного листа толщиной 3 мм. Образцы изготавливались из материала в состоянии поставки, дополнительная термообработка не проводилась.

## 2. Результаты исследований

### 2.1. Результаты сравнительных испытаний цилиндрических образцов на растяжение в водороде и гелии

Результаты сравнительных испытаний цилиндрических образцов тантала на растяжение в водороде и гелии при давлении 80 МПа в интервале температур от комнатной до 100 °С представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что при растяжении образцов в гелии их прочностные характеристики ( $\sigma_b$  – временное сопротивление разрыву и  $\sigma_T$  – предел текучести) снижаются с ростом температуры. По сравнению с комнатной температурой при 100 °С предел прочности образцов меньше на 10 %, а предел текучести – примерно на 25 %.

Воздействие водорода при давлении 80 МПа как в течение пяти минут, так и в течение часа, не оказало существенного влияния на величины прочностных характеристик тантала во всем диапазоне температур.

Вместе с тем наблюдается сильное снижение характеристик пластичности образцов в среде водорода при комнатной температуре: относительное удлинение на 75 %, а относительное сужение на 85 %. Определить характеристики пластичности тантала в среде водорода при других температур не удалось. Причиной этого стала гидридная коррозия ювенильных поверхностей (свежеобразованных поверхностей чистого металла, свободных от окислов), образующихся в процессе растяжения образцов, и превращение металла в месте разрушения образца в крупнозернистый порошок.

Причем чем выше была температура выдержки в водороде, тем интенсивней и быстрее протекала гидридная коррозия ювенильных поверхностей танталовых образцов. Это хорошо видно на рис. 1, где представлен вид образцов после испытаний. Поэтому в табл. 1 представлена только оценка величины относительного удлинения образцов в среде водорода, рассчитанная по диаграммам деформирования при помощи метода, описанного в работе [4].

Таблица 1

Результаты сравнительных испытаний цилиндрических образцов тантала на растяжение в водороде и гелии при давлении 80 МПа

T, °С	Время выдержки, с	Среда	№ образца	$\sigma_b$	$\sigma_T$	$\delta_5$	$\psi$
				МПа		%	
20	–	He	6	390	320	51	94
			16	400	340	41	98
			17	365	300	43	93
			<b>среднее</b>	<b>385</b>	<b>320</b>	<b>45</b>	<b>96</b>
	300	H <sub>2</sub>	1	315	285	14	16,5
			5	385	350	12*	**
			18	355	315	13,5*	**
			<b>среднее</b>	<b>352</b>	<b>317</b>	<b>13,2*</b>	<b>**</b>
	3600	H <sub>2</sub>	3	365	340	9,9	13
			4	395	350	11,5	11
			19	350	320	11	12
			<b>среднее</b>	<b>370</b>	<b>337</b>	<b>10,8</b>	<b>12</b>

Окончание таблицы

T, °C	Время выдержки, с	Среда	№ образца	$\sigma_B$	$\sigma_T$	$\delta_5$	$\psi$
				МПа		%	
50	300	He	20	380	310	47	97
			22	350	280	47	96
			<b>среднее</b>	<b>365</b>	<b>295</b>	<b>47</b>	<b>97</b>
		H <sub>2</sub>	№ 12	330	285	12*	**
	№ 13		340	300	11*	**	
	<b>среднее</b>		<b>335</b>	<b>293</b>	<b>11,5*</b>	<b>**</b>	
	3600		№ 8	360	310	11,5*	**
		№ 9	380	320	15*	**	
<b>среднее</b>		<b>370</b>	<b>315</b>	<b>13,3*</b>	<b>**</b>		
75		H <sub>2</sub>	№ 10	325	250	18,5*	**
	№ 11		330	250	36*	**	
	<b>среднее</b>		<b>328</b>	<b>250</b>	<b>27*</b>	<b>**</b>	
100	300	He	№ 21	340	235	41	88
			№ 23	350	250	42	94
			<b>среднее</b>	<b>345</b>	<b>243</b>	<b>41,5</b>	<b>92</b>
		H <sub>2</sub>	№ 14	280	215	12,5*	**
	№ 15		315	240	14*	**	
	<b>среднее</b>		<b>298</b>	<b>228</b>	<b>13,3*</b>	<b>**</b>	
	3600		№ 2	325	235	40*	**
		№ 7	335	235	38*	**	
<b>среднее</b>		<b>330</b>	<b>235</b>	<b>39*</b>	<b>**</b>		

\* – количественная оценка относительного удлинения рассчитана по диаграммам деформирования при помощи метода;

\*\* – не удалось определить характеристику.

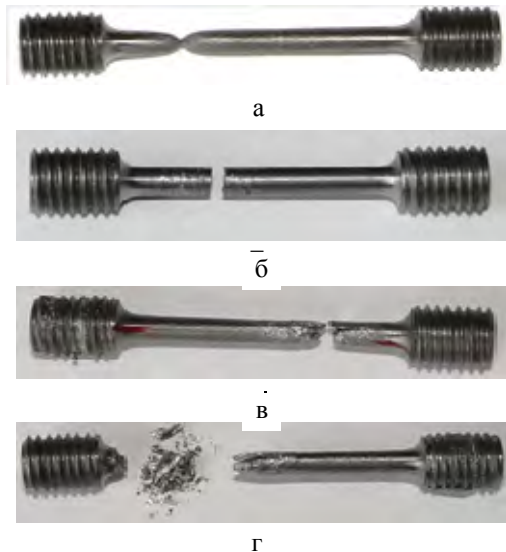


Рис. 1. Вид цилиндрических образцов после испытаний на растяжение в среде гелия и водорода при давлении 80 МПа: а – в гелии при комнатной температуре; б – в водороде при комнатной температуре,  $t_{\text{выд}} = 1$  час; в – в водороде при температуре 75 °C,  $t_{\text{выд}} = 1$  час; г – в водороде при температуре 100 °C,  $t_{\text{выд}} = 1$  час

Следует отметить, что несмотря на сильное охрупчивание тантала в результате воздействия водорода при давлении 80 МПа, его характеристика пластичности  $\delta_5$  по величине остается на вполне приемлемом уровне (не ниже 10 %) во всем интервале испытательных температур.

## 2.2. Концентрация водорода в предварительно наводороженных образцах

Результаты измерения концентрации водорода в танталовых образцах после их предварительной выдержки в среде водорода при давлении 300 МПа в интервале температур 20–100 °С в течение пяти минут и одного часа представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты измерения концентрации водорода в танталовых образцах после их выдержки в водороде

Температура выдержки $T$ , °С	Давление выдержки $P$ , МПа	Время выдержки $t_b$ , с	Кол-во образцов, шт.	Концентрация водорода $C_{H_2}$ , ppm	
Образцы в исходном состоянии (не подвергавшиеся воздействию водорода)			3	3,1	
				3	
				2,7	
20	300	3600	2	4,1	
				4,6	
			<b>среднее</b>	<b>4,4</b>	
50	300	3600	2	3,4	
				3,8	
			<b>среднее</b>	<b>3,6</b>	
75	300	3600	2	4,2	
				4,2	
			<b>среднее</b>	<b>4,2</b>	
90	300	3600	3	*	
				*	
				9,5	
100	80	3600	3	8,8	
				7,2	
				7,2	
				<b>среднее</b>	<b>7,7</b>
	120	3600	3	3	5,8
					5
					5
				<b>среднее</b>	<b>5,3</b>
	160	3600	3600	3	*
					7
5,4					
200	1800	2	2	*	
300	3600	2	2	4500	
300	300	300	3	*	
				*	
				4	

\* – концентрацию водорода не определяли

Из табл. 2 видно, что после выдержки образцов в водороде при давлении 300 МПа и комнатной температуре концентрация водорода в них по сравнению с образцами в исходном состоянии увеличивается на 50 %. Повышение температуры выдержки до 75 °С не привело к заметному изменению величины концентрации водорода в образцах.

Следует отметить, что при часовой выдержке цилиндрических образцов в водороде при давлении 80 МПа и 100 °С их гидридная коррозия не наблюдалась. Чтобы для часовых выдержек при температуре 100 °С оценить максимальную величину давления водорода, при которой тантал сохраняет стойкость к воздействию водорода, были проведены дополнительные эксперименты. Результаты этих экспериментов показали (табл. 2), что водородостойкость тантала сохраняется при температуре 100 °С и часовом воздействии на него водорода до давления 120 МПа. При давлении водорода 160 МПа и выше наблюдается гидридная коррозия образцов и нарушение их целостности.

Методом высокотемпературной экстракции в вакууме определено, что содержание газа в образце после выдержки в течение часа в водороде при давлении 300 МПа и температуре 100 °С составляет 51,2 см<sup>3</sup>/г (4570 ppm).

Вид образцов после их выдержки в водороде приведен на рис. 2.

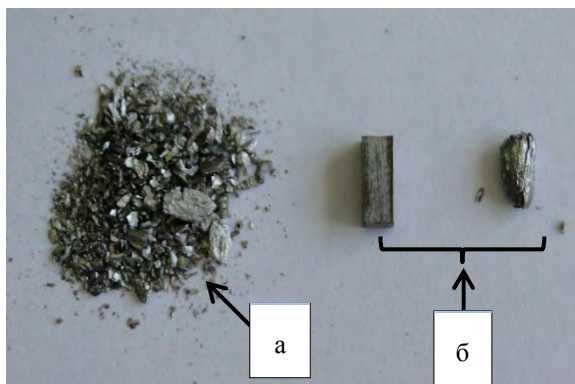


Рис. 2. Вид призматических образцов после их выдержки в водороде при давлении 300 МПа и температуре 100 °С: а – в течение одного часа; б – в течение пяти минут

При нагреве на термоанализаторе TG-DSC111 образца, который наводороживался в течение часа при давлении 300 МПа и температуре 100 °С, установлено, что в температурной области 470–580 °С происходит выделение газа, сопровождающееся эндотермическим эффектом. Термограмма, полученная при нагреве образца, показана на рис. 3. Согласно приведенным в работе [5] данным, разложение моногидридов тантала при термическом анализе происходит в виде одного пика в температурной области 480–580 °С.

Так как эти данные совпадают с данными, полученными нами при термическом анализе образца, то можно сказать, что исследованный образец представляет собой моногидридную фазу тантала. Исходя из содержания газа в образце найдено, что данный гидрид отвечает формульному составу  $TaH_{0,83}$ .



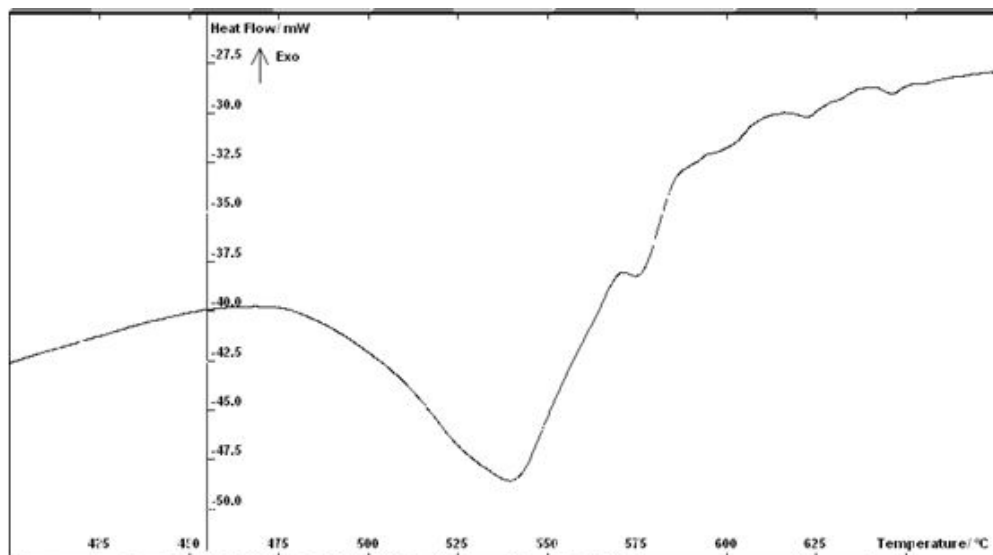


Рис. 3. Термограмма нагрева образца, полученного после воздействия на него водорода при давлении 300 МПа в течение одного часа

Содержание водорода в остальных рассыпавшихся после воздействия водорода образцах не определялось.

### **2.3. Результаты испытаний на растяжение предварительно наводороженных плоских образцов**

Результаты испытаний на растяжение плоских образцов (№ 1 ГОСТ 9651-84) толщиной 1,5 мм после их предварительной выдержки в водороде при давлении 300 МПа приведены в табл. 3. Вид образцов до и после испытаний приведен на рис. 4.

Из полученных результатов видно, что выдержка плоских танталовых образцов в водороде при комнатной температуре в течение часа и при температуре 50 °С в течение пяти минут не оказала влияния на их механические свойства, следов гидридной коррозии тантала не обнаружено.

Однако увеличение времени выдержки в водороде при температуре 50 °С до одного часа привело к разрушению образцов вследствие их гидридной коррозии (см. рис. 4,в). Такой результат оказался неожиданным и не согласуется с результатами экспериментов, приведенных в разделе 2.2. Возможной причиной низкой стойкости плоских образцов к часовому воздействию водорода при температуре 50 °С могла явиться предварительная механическая обработка при изготовлении образцов, изменившая состояние их поверхности (состояние поверхностной окисной пленки). Но для подтверждения такого предположения требуется проведение дополнительных исследований.

Таблица 3

Результаты испытаний на растяжение плоских образцов после их предварительной выдержки в водороде при давлении 300 МПа

Среда выдержки	Температура выдержки $T$ , °C	Время выдержки $t_v$ , с	№ образца	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %
Без выдержки (исходные образцы)			1	588	3,9
			2	610	4,6
			3	650	4,1
			<b>Среднее</b>	<b>616</b>	<b>4,2</b>
Водород при давлении 300 МПа	20	3600	4	638	3,8
			5	527	5,1
			6	668	3,9
			<b>Среднее</b>	<b>611</b>	<b>4,3</b>
	50	300	7	609	3,9
			8	606	4,6
			<b>Среднее</b>	<b>608</b>	<b>4,3</b>
		3600	9	Разрушение образцов вследствие гидридной коррозии	
			10		
	11				
	<b>Среднее</b>				

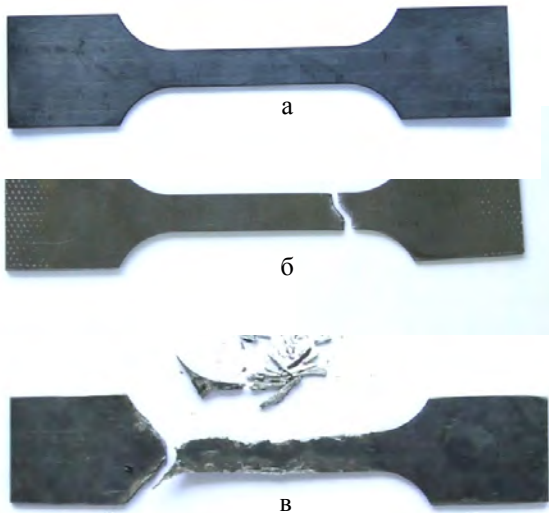


Рис. 4. Вид плоских образцов: а – в исходном состоянии (не подвергавшийся воздействию водорода); б – испытанного на растяжение на воздухе после его часовой выдержки в водороде при комнатной температуре и давлении водорода 300 МПа; в – после часовой выдержки в водороде при температуре 50 °C и давлении водорода 300 МПа (не испытывался на растяжение)

## 2.4. Обсуждение полученных результатов

Целью настоящей работы являлась оценка стойкости к воздействию водорода высокого давления (300 МПа) тантала марки ТВЧ. По сути, эта задача сводится к изучению стойкости тантала к гидридной коррозии, зависящей от скорости поглощения водорода танталом. В свою очередь скорость растворения водорода в тантале может зависеть от нескольких параметров. Так в работе [6] отмечается, что «...кинетика поглощения водорода танталом при температурах ниже 500 °С сильно зависит от предшествующего вакуумного отжига образцов, парциального остаточного давления кислорода в объеме, примеси кислорода в водороде. Это показывает, что скорость реакции при невысоких температурах определяется проницаемостью атомов водорода через кислородосодержащие слои на поверхности металла, а не объемной диффузией атомов водорода...». Таким образом, водородостойкость тантала будет определяться состоянием поверхности металла и, прежде всего, составом, структурой, толщиной и водородопроницаемостью поверхностной окисной пленки.

Исследование поверхностной окисной пленки и ее влияния на взаимодействие водорода с танталом достаточно сложная задача, требующая специального оборудования и методик. Поэтому в данной работе использовался упрощенный подход - исследовалась водородостойкость тантала с естественной окисной пленкой. Следует отметить, что хотя такой подход и позволяет сделать некоторые выводы, с другой стороны такое упрощение приводит к противоречивости отдельных результатов.

Так, из полученных результатов следует вывод, что при комнатной температуре часовое воздействие водорода при давлении 300 МПа не влияет на прочностные свойства тантала, следов его гидридной коррозии не обнаружено. Также часовое воздействие водорода при давлении 80 МПа не оказало влияния на прочностные свойства тантала при температурах от комнатной до плюс 100 °С.

Однако при более высоких температурах после часовой выдержки в водороде при давлении 300 МПа стойкость к гидридной коррозии призматических и плоских образцов оказалась разной. Если гидридная коррозия в призматических образцах проявлялась при температурах 90–100 °С (при температурах до 75 °С включительно следов гидридной коррозии не наблюдалось), то в плоских образцов (№1 ГОСТ 9651-84) – уже при 50 °С. Такая разница в результатах может быть вызвано двумя причинами – различной толщиной образцов и возможным влиянием механической обработки на состояние поверхности плоских образцов при их изготовлении.

В общем случае толщина образца может повлиять на характер взаимодействия водорода с танталом. Учитывая, что коэффициент диффузии водорода в окисной пленке меньше, чем в объеме металла, а также невысокие температуры, очевидно, что за одно и то же время средняя концентрация водорода по сечению образца большей толщины будет меньше, чем аналогичная средняя концентрация в образце меньшей толщины. Так, после часовых выдержек образцов толщиной 3 мм в водороде при давлении 300 МПа и температурах 20–75 °С концентрация водорода в них увеличилась всего на 0,7–1,5 ppm (см. табл. 2). В то же время, после выдержек образцов толщиной 0,3 мм

в водороде при давлении 175 МПа и комнатной температуре концентрация водорода в них выросла более чем на 50 ppm, а с учетом линейной экстраполяции на нулевое время хранения на  $\approx 130$  ppm (см. табл. 4 и рис. 5).

Таблица 4

Концентрация водорода в образцах из тантала ТВЧ после их выдержки в течение 70 ч в водороде при давлении 175 МПа и комнатной температуре, ppm

Образцы в исходном состоянии	Время хранения образцов (от окончания наводороживания до эксперимента по определению концентрации водорода), мин				
	40	55	70	85	100
2,2	56,1	29,6	2,1	2,3	1,9

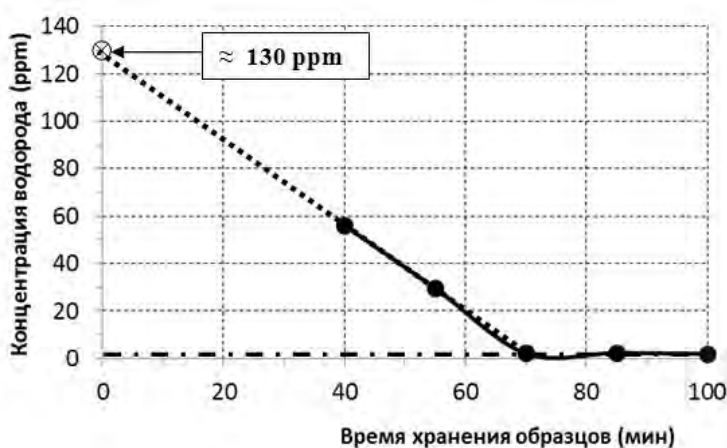


Рис. 5. Зависимость концентрации водорода в образцах от времени их хранения после выдержки в течение 70 ч в водороде при  $P = 175$  МПа и  $T = 20$  °С: — . — — в исходных образцах; ● — в образцах после выдержки в водороде; ..... — линейная экстраполяция на время хранения, равное «0»

Для того чтобы проверить возможное влияние толщины образцов тантала на их стойкость к воздействию водорода были проведены дополнительные эксперименты. Из листового тантала ТВЧ (ТУ 95.311-75) толщиной 0,4 и 1,0 мм были вырезаны образцы размерами  $\approx 7 \times 70$  мм. Образцы выдерживались в течение одного часа в водороде при давлении 300 МПа и температуре 50 °С по методу, описанному в разделе 1.2. После такой выдержки образцов в водороде следов их гидридной коррозии или катастрофического охрупчивания не обнаружено.

Таким образом, скорее всего, гидридная коррозия плоских образцов (№ 1 ГОСТ 9651-84) толщиной 1,5 мм, наблюдавшаяся после часовой выдержки в водороде при 50 °С, связана не с толщиной образцов, а с состоянием поверхности образцов после их изготовления.

## Выводы

Результаты проведенных исследований показали:

– При комнатной температуре часовое воздействие водорода при давлениях до 300 МПа на тантал не оказало заметного влияния на его прочностные характеристики, следов гидридной коррозии не обнаружено.

– Часовое воздействие водорода при давлении 80 МПа на цилиндрические танталовые образцы диаметром 3 мм не оказало существенного влияния на их прочностные характеристики во всем диапазоне испытательных температур. При растяжении образцов в среде водорода при этом давлении их характеристика пластичности  $\delta$  снижается в 3–5 раз, однако по величине остается на вполне удовлетворительном уровне – не менее 10 %.

– Содержание металлургического водорода в тантале составляет 2,9 ppm. Часовые выдержки образцов квадратного сечения 3×3 мм в водороде при давлении 300 МПа при температурах 20–75 °С привели лишь к незначительному увеличению концентрации водорода на 0,7–1,5 ppm, при этом следов гидридной коррозии тантала не обнаружено. Увеличение температуры при таких же выдержках до 90–100 °С привело к гидрированию тантала и превращению компактных образцов в крупнозернистый порошок. Кроме того установлено, что танталовые образцы такой геометрии при температуре 100 °С проявляют стойкость к гидридной коррозии при часовом воздействии водорода при давлениях водорода до 120 МПа.

– Выдержки плоских танталовых образцов толщиной 1,5 мм в водороде при давлении 300 МПа и комнатной температуре в течение часа и при температуре 50 °С в течение пяти минут не оказали влияния на их механические свойства, следов гидридной коррозии тантала не обнаружено. Однако увеличение времени выдержки в водороде до одного часа при температуре 50 °С привело к разрушению плоских образцов вследствие их гидридной коррозии, что могло быть вызвано модификацией поверхности при изготовлении образцов (фрезерование и шлифовка листа толщиной 3 мм в заготовки толщиной 1,5 мм).

## Список литературы

1. Химическая энциклопедия, том 4. М.: Большая российская энциклопедия. 1995.

2. Basunov A. V., Boitsov I. E., Grishechkin S. K., Ismagilov V. Z., Malkov I. L., Khabarov Yu. A. and Yukhimchuk A. A. Physical and mechanical properties of structural materials in gaseous media containing hydrogen isotopes // J. Moscow Phys. Society. 1999. Vol. 9, № 3. P. 237–243.

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

4. Юхимчук А. А., Малков И. Л., Максимкин И. П., Бойцов И. Е., Туманова Н. Ю., Шевнин Е. В. Влияние внешнего водорода на истинную диаграмму деформирования хромникелевого сплава ХН40МДТЮ // Сборник докладов

Четвертой Международной конференции и Шестой Международной школы молодых ученых и специалистов “Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM’10”. Воронеж, 5–10 июля 2010 г. С. 50–59.

5. Вербецкий В. Н. Синтез и свойства многокомпонентных гидридов металлов. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Москва.: МГУ. 1998.

6. Kinetics of Hydrogen Absorption of Tantalum between 500 and 700 K. Hirohisa Ushida and Eckehard Fromm. Z.: Metallkunde. Bd. 71 (1980) H.2.P.85.

## ПРИМЕНЕНИЕ «ТРИТИЕВОГО ТРЮКА» ДЛЯ НАРАБОТКИ ГЕЛИЯ-3 В СТАЛЯХ С ОЦК РЕШЕТКОЙ

*И. Л. Малков, В. В. Попов*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской обл.

*Проблема гелиевой хрупкости конструкционных материалов (КМ), в основном аустенитных сталей, возникла в шестидесятых годах прошлого века в связи с развитием атомной энергетики. Накопление гелия выше критической концентрации приводит к деградации механических свойств КМ. Негативное влияние гелия, как правило, проявляется в резком снижении пластических свойств КМ при высоких температурах (> 400 °С). На основании анализа литературных данных и результатов исследований гелиевой хрупкости, выполненных в РФЯЦ-ВНИИЭФ, рассмотрены такие аспекты гелиевой хрупкости КМ, как структурные изменения, влияние гелия на механические свойства и морфологию изломов.*

*В РФЯЦ-ВНИИЭФ наработка гелия-3 в образцах из исследуемых аустенитных сталей и сплавов с ГЦК решеткой проводится методом «тритиевого трюка».*

*В настоящее время в качестве КМ ядерных и термоядерных реакторов нового поколения предполагается использовать малоактивируемые феррито-мартенситные 9–12 %-ные хромистые стали с ОЦК решеткой. В связи с этим возникла необходимость изучения их гелиевой хрупкости. Так как параметры взаимодействия водорода с КМ с разными типами кристаллических решеток существенно отличаются, то в статье рассмотрена возможность применения метода «тритиевого трюка» для наработки гелия-3 в сталях с ОЦК решеткой. Расчетным путем показано, что наиболее предпочтительным вариантом наработки гелия-3 является насыщение тритием до равновесной концентрации стандартных образцов с диаметром рабочей части 3 мм, предварительно покрытых нитридом титана толщиной 10 мкм, с последующим охлаждением до комнатной температуры и выдержкой при этой температуре. Ожидаемая скорость наработки гелия-3 после тритирования при температуре 773 К и давлении 50 МПа в течение 12 ч равна  $\approx 22$  артт/год, что составляет  $\approx 85$  % от максимально возможной скорости наработки гелия-3 в КМ с ОЦК решеткой.*

Под термином «гелиевая хрупкость» обычно понимается деградация свойств конструкционных материалов (КМ), обусловленная повышенным содержанием в них гелия. Гелий, как и все инертные газы, практически неразтворим в КМ, поэтому возможность его влияния на свойства КМ до середины пятидесятих годов прошлого века считалась ничтожной. Ситуация изменилась в связи с развитием атомной энергетики. Взаимодействие потоков ней-

тронов и атомов КМ приводило не только к каскаду смещений в кристаллической решетке, но и к образованию новых элементов, одним из которых является гелий. В табл 1 приведены оценочные величины радиационного повреждения (число смещений на атом - сна) и концентрации гелия в разных КМ реактора термоядерного синтеза и реактора на быстрых нейтронах после 10 лет эксплуатации [1].

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

Таблица 1

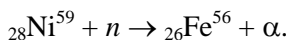
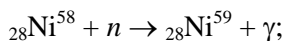
Оценочные величины радиационного повреждения (сна) и концентрации гелия в КМ реактора синтеза и реактора на быстрых нейтронах после 10 лет эксплуатации

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

Наработка гелия в КМ может происходить вследствие:

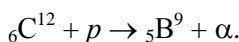
- облучение КМ нейтронами;
- облучение КМ ионами водорода – протия или дейтерия;
- имплантация  $\alpha$ -частиц в КМ;
- радиоактивный распад трития, растворенного в КМ («тритиевый трюк»).

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



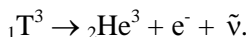


При облучении КМ ионами протия или дейтерия с энергией порядка 10 МэВ одной из возможных реакций образования гелия в сталях является следующая реакция:



Высокие концентрации гелия в КМ можно также получить путем имплантации ядер гелия при облучении КМ  $\alpha$ -частицами.

Наработка гелия в КМ с помощью «тритиевого трюка» происходит в результате радиоактивного распада растворенного в материале трития:



В табл. 2 приведены характерные скорости накопления гелия в КМ [2], а на рис. 1 – зависимость концентрации гелия от числа смещений на атом (сна) при различных процессах образования гелия в КМ [1].

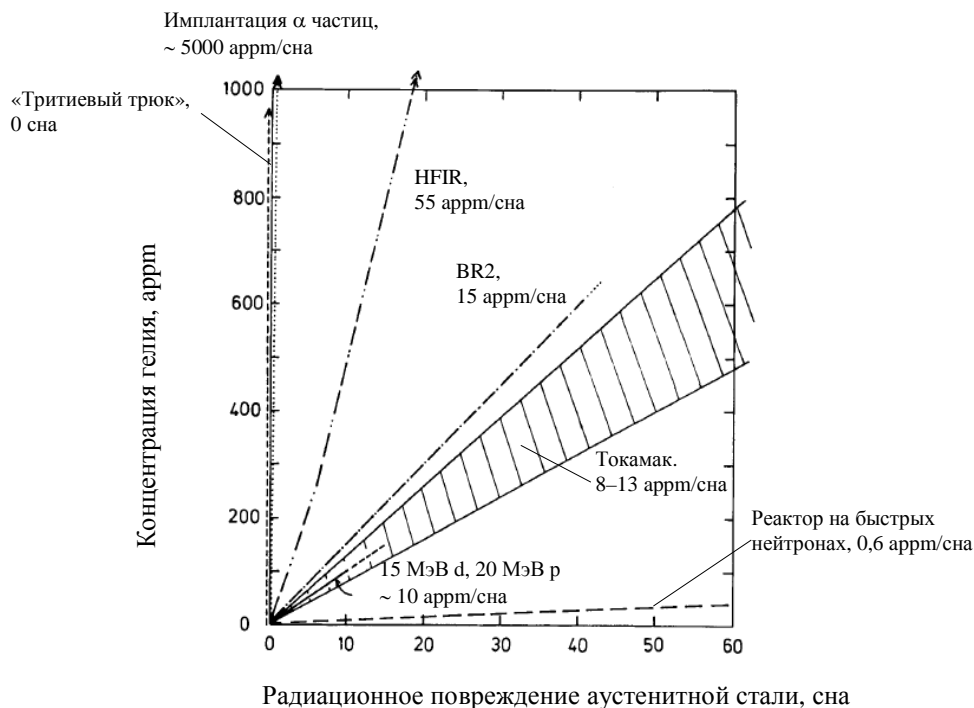


Рис. 1. Зависимость концентрации гелия от степени радиационного повреждения для различных типов реакторов или ускорителей и методов введения гелия (HFIR и BR2 – исследовательские реакторы в Оак-Риджской национальной лаборатории, США, и в Ядерном Центре, Бельгия, соответственно) [1]

Таблица 2

## Характерные скорости накопления гелия в КМ

Процесс образования гелия	Источник образования гелия	Скорость накопления гелия
Облучение нейтронами ( $n, \alpha$ )	Реактор на быстрых нейтронах	5–15 ppm/год
	Реактор синтеза	50–300 ppm/год
Облучение протонами ( $p, \alpha$ )	Нейтронный источник	До 10 ppm/год
Облучение $\alpha$ -частицами	Имплантация	До нескольких процентов в час
«Тритиевый трюк» ( ${}_1\text{T}^3, {}_2\text{He}^3$ )	Радиоактивный распад трития при хранении	До 10 ppm/год

Первые систематические исследования гелиевой хрупкости КМ были проведены в шестидесятых годах прошлого века. Барнс (Barnes) [3] установил, что наблюдаемое высокотемпературное охрупчивание облученных сталей обусловлено наличием по границам зерен пузырьков гелия. В нашей работе плоские образцы из стали 12X18H10T толщиной 0,2 мм насыщались тритием при давлении 50 МПа и при температуре 770 К в течение 16 ч. После охлаждения образцы хранились при комнатной температуре в течение 9000 ч. Концентрация гелия-3, экспериментально определенная на модернизированном газоанализаторе марки ОН 900 фирмы «ELTRA» [5], составила 75 атм. На рис. 2 приведены гелиевые пузырьки на границе зерен стали 12X18H10T после отжига в течение 1 часа при 1370 К [4].

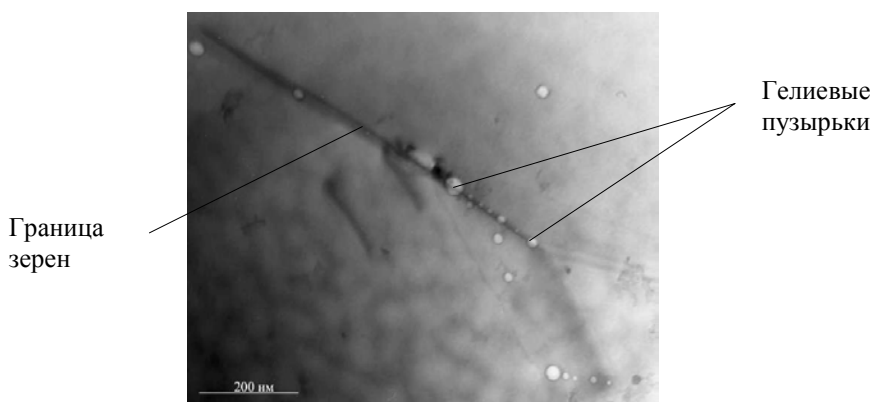


Рис. 2. Гелиевые пузырьки на границе зерен стали 12X18H10T [4]

Типичный характер влияния-3 гелия на механические свойства приведен на рис. 3 [6]. Сталь AISI 316 SS, содержащая низкую концентрацию гелия, во всем испытанном диапазоне температур имеет более высокий предел текучести по сравнению со сталью, не содержащей гелия. В то же время предел текучести стали с высокой концентрацией гелия становится меньше предела текучести исходной стали при температуре  $\sim 600$  °С, а при  $T > 650$  °С образцы

из этой стали разрушаются хрупко, практически без пластической деформации. Пластичность стали с низкой концентрацией гелия находится на достаточно высоком уровне ( $\delta = 10\text{--}20\%$ ) при температурах до  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , до недопустимо низкого уровня она падает при  $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ . Таким образом, повышение концентрации гелия в стали AISI 316 SS приводит к снижению верхней границы температур применения КМ как минимум на  $100\text{--}200$  градусов и ограничивает ее использование в конструкциях ядерных установок, в которых возможна наработка больших концентраций гелия.

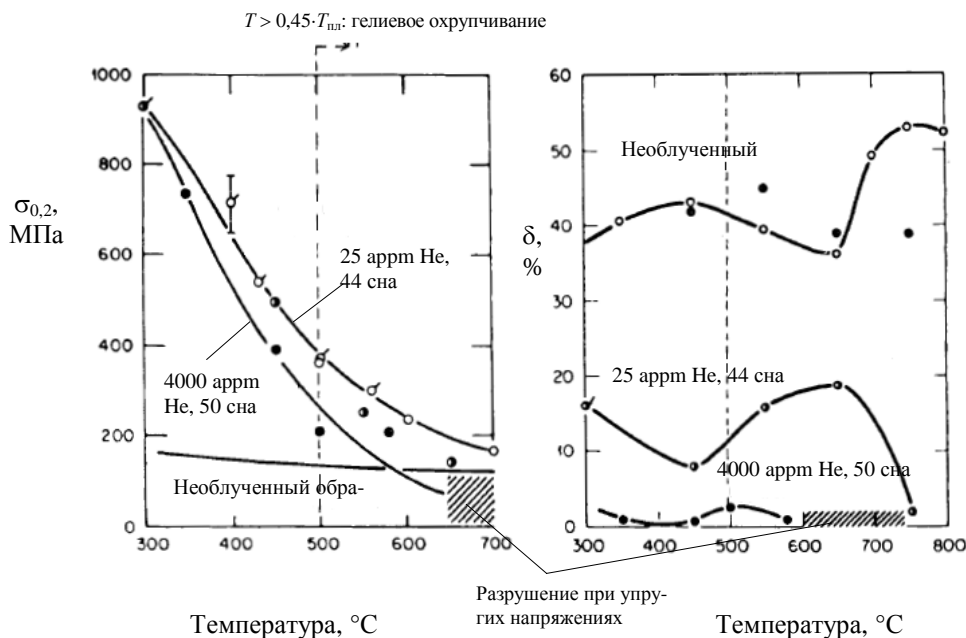


Рис. 3. Температурная зависимость механических свойств отожженной стали AISI 316 в трех состояниях: необлученная; предварительно облученная в реакторе на быстрых нейтронах (25 appm He, 44 сна); предварительно облученная на реакторе HFIR (4000 appm He, 50 сна) [6]

При проведении исследований влияния гелия на свойства КМ особый интерес представляют способы создания высоких концентраций гелия без дополнительных искажений кристаллической решетки [7]. Результаты, приведенные на рис. 1, показывают, что существует только два способа накопления больших концентраций гелия в КМ, которые не сопровождаются радиационными повреждениями: имплантация  $\alpha$ -частиц с энергиями ниже пороговой, вызывающей радиационные повреждения, и «тритиевый трюк». Преимущества и недостатки каждого из этих способов накопления гелия в КМ приведены в табл. 3 [8].

Т а б л и ц а 3

## Сравнение двух способов накопления гелия в КМ

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

В РФЯЦ-ВНИИЭФ наработка гелия-3 в образцах для исследования гелиевой хрупкости КМ осуществляется методом «тритиевого трюка» [9–14]. Существует два подхода к получению образцов с высокой концентрацией гелия-3 с использованием метода «тритиевого трюка».

Первый подход заключается в выдержке образцов в газообразном тритии при высоких давлениях и температурах в течение времени, необходимого для наработки требуемого количества гелия-3. Этот подход обеспечивает наименьшее время наработки гелия-3 и его равномерное распределение по объему образца.

Однако длительная без перерывов выдержка образцов в тритии при высоких температурах и давлениях требует проведения специальных мероприятий по обеспечению радиационной безопасности. Кроме того, как показывает опыт применения данного подхода для насыщения КМ гелием-3 [11], при высоких температурах и давлениях может происходить существенная диффузионная утечка рабочего газа из контейнера, что обуславливает необходимость периодически (по крайней мере один раз в неделю) прерывать процесс выдержки для «дозаправки» тритием контейнера с образцами. Недостатком данного подхода также является и то, что при длительной выдержке увеличивается вероятность разрушения контейнера, в котором происходит насыщение образцов тритием, так как накопление гелия-3, приводящее к охрупчиванию КМ, происходит не только в образцах, но и в материале контейнера.

Второй подход к получению образцов с высокой концентрацией гелия-3 состоит в следующем. Образцы из исследуемых КМ выдерживаются в тритии при высоких давлениях и температурах для создания повышенной концентрации трития, время насыщения образцов тритием определяется временем достижения равновесной концентрации трития  $S_T$  по всему объему образца. Затем образцы охлаждаются и выдерживаются в инертной среде при температуре, обеспечивающей минимальную десорбцию трития в процессе выдержки.

При охлаждении и хранении часть растворенного в образцах газа выйдет, однако предполагается, что его концентрация в КМ ( $S_T^{\text{ост}}$ ) будет достаточно высокой для наработки радиогенного гелия в сравнительно короткие сроки. Время наработки гелия-3 в этом случае больше, чем при непрерывном насыщении образцов тритием при высоких давлениях и температуре, однако длительное хранение тритированных образцов не требует сложного оборудования или особых мер по организации такого хранения. В качестве примера приведем параметры режима наработки гелия-3 в стандартных цилиндрических образцах из стали 12X18Н10Т:

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

Скорость наработки гелия-3 в стали 12X18Н10Т в данном режиме составила  $\sim 160 \text{ appm He/год}$ .

В комплекс оборудования для проведения исследований «гелиевой хрупкости» КМ, используемый в РФЯЦ-ВНИИЭФ, входят четыре блока:

- установки для насыщения КМ тритием, хранения образцов и их детритизации [10, 13, 15, 16];
- установки для проведения исследований влияния гелия-3 на механические свойства КМ [17, 18];
- приборы для измерения содержания гелия-3 и трития в КМ [5];
- электронные микроскопы для исследования структуры КМ, содержащих гелий-3 [4, 19].

На этом комплексе были проведены исследования гелиевой хрупкости ряда КМ с аустенитной структурой [18, 20–30], характерные результаты которых представлены ниже (рис 4–6).

Изучение структуры стали 12X18Н10Т, содержащей гелий-3, с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) показало наличие большого количества гелиевых кластеров (плейтлетов) диаметром до 20 нм, см. рис. 5.

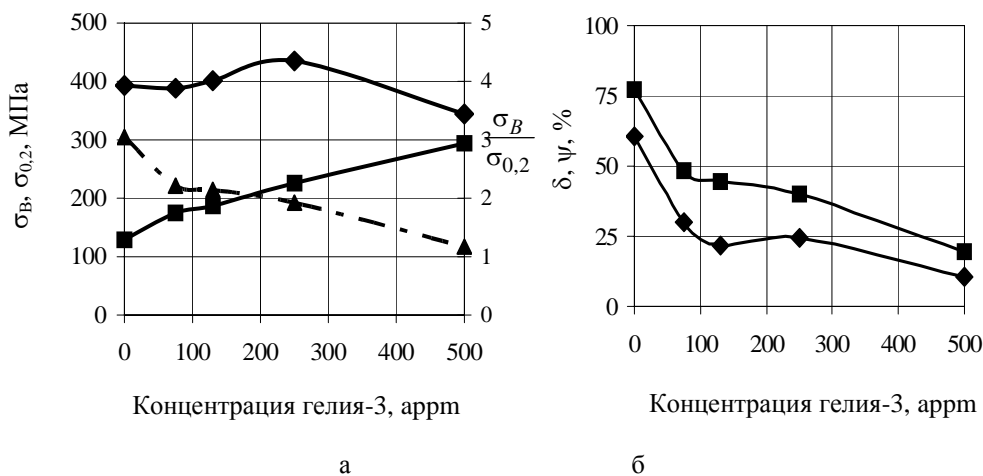


Рис. 4. Зависимость механических свойств стали 12X18H10T от концентрации гелия

при температуре 870 К: а —  $\diamond$  —  $\sigma_B$ ,  $\blacksquare$  —  $\sigma_{0,2}$ ,  $\blacktriangle$  —  $\frac{\sigma_B}{\sigma_{0,2}}$ ; б —  $\diamond$  —  $\delta$ ,  $\blacksquare$  —  $\psi$

Гелиевые кластеры  
(плейтлеты)

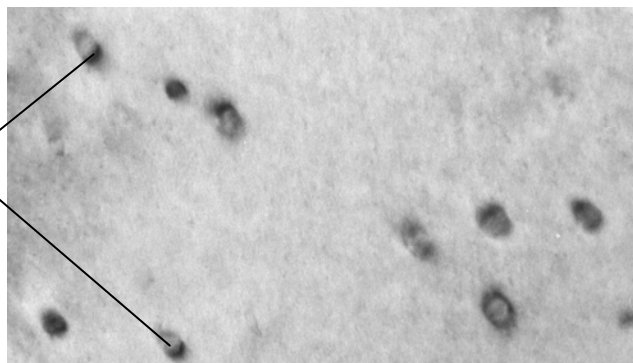
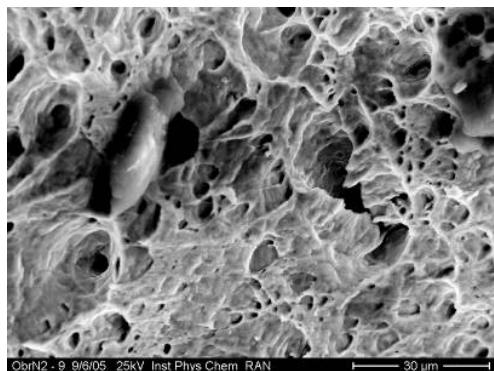
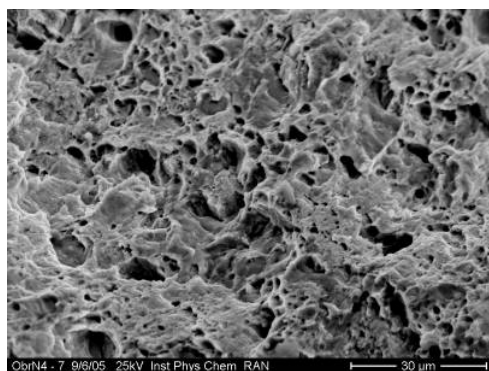


Рис. 5. Структура стали 12X18H10T, содержащей 75 аррт гелия-3

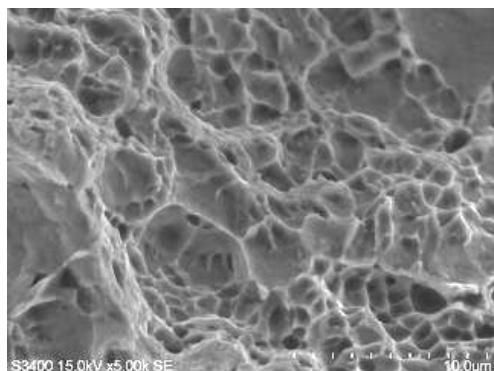
Изучение излома образцов, содержащих гелий-3, после испытания на растяжение изломы проводилось на растровом электронном микроскопе. Типичные изломы образцов после испытания на растяжение приведены на рис 6.



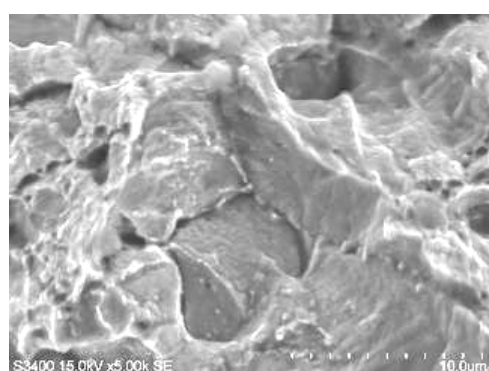
а – исходный образец



б – 75 аррм гелия-3



в – 250 аррм гелия-3



г – 500 аррм гелия-3

Рис 6. Поверхность излома образцов из стали 12Х18Н10Т после испытаний на растяжение при 873 К

Поверхность излома исходных образцов из стали 12Х18Н10Т без гелия-3 при испытании на растяжение характеризуется чашечной структурой, что указывает на транскристаллитный вязкий характер разрушения (рис. 6,а). Топография поверхности излома образцов с 75 аррм гелия-3 также говорит о транскристаллитном характере разрушения, однако излом носит смешанный характер – на поверхности присутствуют участки как чашечного излома, характерного для вязкого разрушения, так и участки хрупкого квазискола (рис. 6,б). При концентрации гелия-3 250 аррм излом также имеет смешанный характер: чашечная структура + хрупкий квазискол, но доля хрупкой составляющей увеличивается (рис. 6,в). Разрушение образцов при концентрации гелия-3 500 аррм носит хрупкий транс- и межкристаллитный характер (рис. 6,г).

На основании проведенных исследований было установлено, что при использовании КМ в условиях, когда в них возможно накопление гелия-3, следует учитывать следующие закономерности гелиевого охрупчивания:

– С увеличением концентрации гелия-3 гелиевое охрупчивание КМ усиливается, первые признаки появляются уже при небольших концентрациях гелия-3 и отчетливо проявляются при концентрациях гелия-3 ~10 аррм;

- Пластичность КМ уменьшается с повышением температуры и уменьшением скорости деформирования. Наибольшее охрупчивание наблюдается при температурах испытаний  $T_{исп} > 0,4...0,5 \cdot T_{пл}$  и при испытаниях на ползучесть;
- Предел текучести линейно зависит от концентрации гелия-3;
- Гелиевые пузырьки локализуются по границам зерен, а в объеме зерен – на дислокациях и неметаллических включениях;
- Разрушение КМ с гелием-3 имеет хрупкий, межкристаллитный характер.

В настоящее время в связи с проектированием термоядерных реакторов нового поколения (ДЕМО, ПРОТО) возникла необходимость в новых КМ, которые отличаются от широко используемых аустенитных сталях типа 12X18H10T с ГЦК решеткой более высокой теплопроводностью, малым коэффициентом линейного расширения, высоким сопротивлением радиационному набуханию, низким уровнем наведенной радиации. Перспективными КМ с этой точки зрения являются стали с ОЦК решеткой, например малоактивируемые феррито-мартенситные 9–12 %-ные хромистые стали EUROFER 97, F82H, OPTIFER-IVb, MANET, ЭК-181 [7, 31–41]. Благодаря специально подобранному химическому составу стали этой группы обладают низким уровнем наведенной радиоактивности, быстрым ее спадом после нейтронной экспозиции и сохраняют высокий уровень сопротивления охрупчиванию в интервале температур 270–400 °С и необходимый уровень жаропрочности до 650 °С в условиях нейтронного облучения. Типичный химический состав малоактивируемых 9–12 %-ных хромистых сталей приведен в табл. 4, а характеристики механических свойств – в табл. 5 [35, 42–44].

Таблица 4

Типичный химический состав 9–12 %-ных хромистых сталей  
(железо – основа), % по массе

Марка стали	C	Mn	Cr	V	Ta	W	N	P	S	Si
EUROFER 97	0,09–0,120	0,20–0,60	8,50–9,50	0,15–0,25	0,05–0,09	1,0–1,2	0,015–0,045	не более		
								0,005	0,005	0,05
ЭК-181 (Россия)	0,1–0,21	0,5–2,0	10,0–13,5	0,05–0,4	0,03–0,3	0,8–2,5	0,02–0,15	–	–	0,1–0,8
Марка стали	Ni	Mo	Ti	Nb	Al	B	O	Co	Zr	Ce
EUROFER 97	не более								–	–
	0,005	0,005	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01	0,005		
ЭК-181 (Россия)	≤0,1	≤0,1	0,03–0,3	≤0,01	–	0,001–0,008	–	≤0,01	0,05–0,2	0,001–0,1

Таблица 5

Типичные характеристики механических свойств 9-12 %-ти хромистых сталей

Марка стали	Термообработка	T, °С	$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$	$\psi$
			МПа		%	
EUROFER 97	Закалка 1075 °С 30 мин, старение 750 °С 2 ч	20	630	510	23	80
		400	480	430	20	77
		600	290	270	29	94
ЭК-181	Закалка 1080 °С 1 ч, старение 720 °С 3 ч	20	900	750	6	–
		400	700	600	4	–
		600	500	350	10	–



Усредненные значения коэффициента диффузии водорода в этих сталях равны [36]:

$$D_{\text{H}} (\text{м}^2/\text{с}) = 1 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{13200 \text{ Дж/моль}}{RT}\right), \quad (1)$$

и растворимости водорода (константа Сиверта):

$$K \left( \frac{\text{моль H}_2}{\text{м}^3 \cdot \text{МПа}^{0,5}} \right) = 436 \exp\left(-\frac{28600 \text{ Дж/моль}}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ .

Следует отметить, что параметры взаимодействия водорода с КМ в первую очередь определяется типом кристаллической решетки. Так коэффициент диффузии водорода при температуре 773 К в стали с ОЦК решеткой существенно выше аналогичного коэффициента в стали ГЦК решеткой:  $1,3 \cdot 10^{-2}$  и  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^2/\text{с}$ , соответственно, а растворимость водорода меньше – 509 и 7200 appm (температура – 773 К, давление водорода – 50 МПа).

В связи со столь значительными различиями параметров взаимодействия водорода с КМ с различными типами кристаллической решетки путем математического моделирования была проведена оценка применимости метода «третиего трюка» для ускоренной наработки гелия-3 в КМ с ОЦК решеткой. Математическое моделирование процесса насыщения образцов тритием осуществлялось методом конечных разностей в пакете MatLab 6.1. Решалась задача диффузии трития в цилиндрическом образце в одномерной осесимметричной постановке. Нулевые начальные условия соответствовали отсутствию трития в образце в начальный момент времени. На границе с газовой средой задавалось граничное условие 1-го рода в силу высокого давления газа в камере (приводит к быстрому установлению концентрации на поверхности). При моделировании этапа нагрева (охлаждения) образца в газообразном тритии задавались равномерные повышения (снижения) температуры и давления с соответствующим изменением параметров взаимодействия трития с КМ (коэффициент диффузии, растворимость, концентрация на поверхности). В двухслойных образцах (образцы с покрытием) на границе основного КМ образца и покрытия задавалось отношение концентраций трития, равное отношению равновесных концентраций трития в основном КМ ( $S_{\text{T}}$ ) и покрытии ( $S_{\text{T}}^{\text{покр}}$ ),

т. е.  $\frac{S}{S_{\text{покр}}} = \frac{S_{\text{T}}}{S_{\text{T}}^{\text{покр}}}$ . При охлаждении образцов концентрация трития в основ-

ном КМ образца превышала предельную его растворимость для данной температуры, поэтому массоперенос на границе основного КМ образца и покрытия учитывался только после снижения концентрации ниже величины предельной растворимости трития. Коэффициент диффузии трития в стали EUROFER 97 определялся по формуле (1) с учетом поправки на изотопный эффект ( $\sqrt{\frac{\mu_{\text{T}}}{\mu_{\text{H}}}} \approx 1,7$ , где  $\mu_{\text{T}}$  и  $\mu_{\text{H}}$  – молекулярные массы трития и протия, соот-

ветственно).

Оценка концентрации гелия-3 в стали EUROFER 97, наработанного за время  $t$  при постоянной выдержке в газообразном тритии при  $P_{\text{тр}} = 50 \text{ МПа}$  и  $T_{\text{тр}} = 773 \text{ К}$ , проводилась по выражению (3) [9]:

$$S_{\text{He}} = S_T [1 - \exp(-\lambda t)], \quad (3)$$

где  $S_T = KP_{\text{тр}}^{0,5}$  – равновесная концентрация трития,  $\lambda$  – постоянная распада трития,  $\lambda = 0,0561 \text{ год}^{-1}$ . Временная зависимость концентрации гелия-3 в стали EUROFER 97 приведена на рис. 7. Нарботка гелия-3 происходит со скоростью  $\approx 26 \text{ аррм/год}$ .

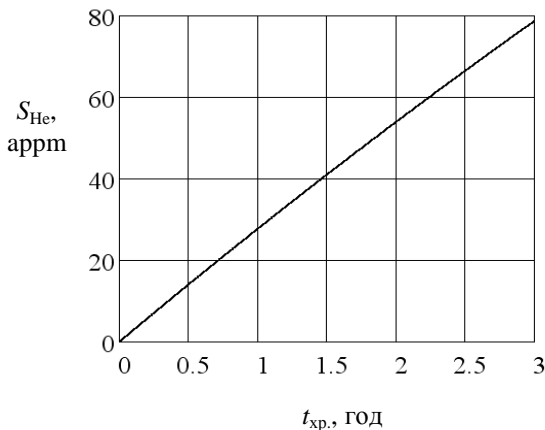


Рис. 7. Временная зависимость концентрации гелия-3 в стали EUROFER 97 при насыщении тритием ( $P_{\text{тр}} = 50 \text{ МПа}$ ,  $T_{\text{тр}} = 773 \text{ К}$ )

Распределение трития по радиусу цилиндрического образца диаметром 0,3 мм и длиной 1,5 см, моделирующего рабочую часть стандартного образца (тип IV, № 9 ГОСТ 1497-84) для определения характеристик механических свойств КМ, после нагрева в течение двух часов до 773 К и часовой выдержки приведено на рис. 8. Из рис. 8 видно, что уже к концу нагрева образца до 773 К практически достигается требуемая концентрация трития (минимальное отношение концентрации трития в центре образца к равновесной концентрации трития равно  $\frac{S}{S_T} = 0,96$ ). После часовой выдержки тритий

равномерно распределяется по сечению образца и  $S = S_T$ . После охлаждения количество трития в стали EUROFER 97 резко уменьшается – на поверхности образца оно практически равно нулю, а в центре образца максимальная концентрация трития –  $\approx 10 \text{ аррм}$ . Средняя расчетная концентрация остаточного трития равна 4,9 аррм, то есть примерно  $\approx 1 \%$  от равновесной концентрации трития в стали EUROFER 97 при  $P_{\text{тр}} = 50 \text{ МПа}$  и  $T_{\text{тр}} = 773 \text{ К}$ . Для сравнения в стали 12X18H10T (ГЦК решетка) в аналогичных условиях средняя расчетная остаточная концентрация трития составляет  $\approx 70 \%$  от  $S_T$  [12]. Средняя ско-

рость накопления гелия-3 в образце диаметром 0,3 см из стали EUROFER 97 равна  $\approx 0,21$  аррм/год, что явно недостаточно для накопления больших концентраций гелия-3.

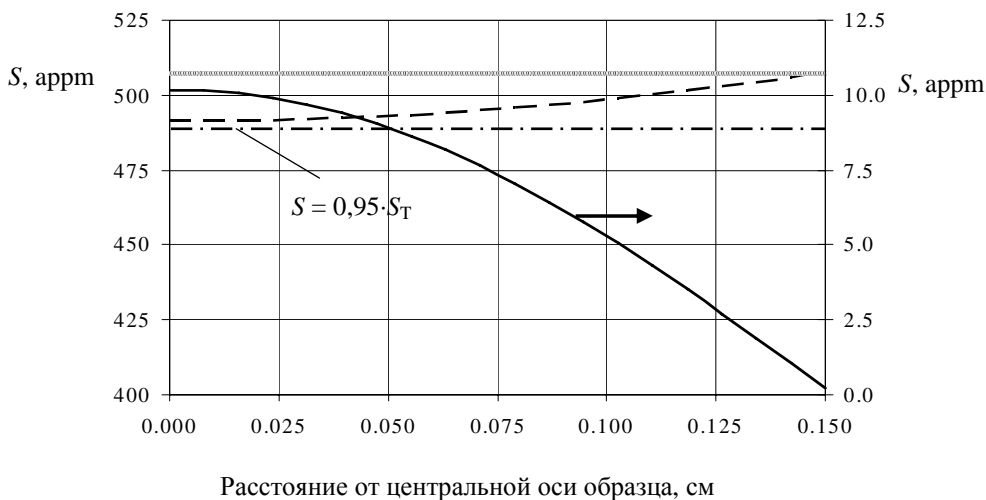


Рис. 8. Распределение трития по радиусу образца после нагрева до 773 К за два часа,  $P_{тр} = 50$  МПа (серая линия), часовой выдержки (штриховая линия) и после охлаждения (сплошная линия)

Рассмотрим влияние на остаточную концентрацию трития и, следовательно, на скорость накопления гелия-3, таких факторов как диаметр рабочей части образца и скорость охлаждения контейнера с образцами.

Распределение трития в цилиндрических образцах диаметром 0,3–1,0 см после нагрева и часовой выдержки является равномерным и концентрация трития равна равновесной  $\approx 510$  аррм.

После охлаждения образцов количество трития в них уменьшается и зависит от диаметра образца и скорости охлаждения. В табл. 6 представлены результаты расчетов средних концентраций остаточного трития в образцах после охлаждения с разными скоростями ( $V_{охл} - \approx 10, 100$  и  $1000$  К/мин).

Таблица 6

Средние значения концентрации остаточного трития в образцах,  $S_T^{ост}$ , аррм

Диаметр цилиндра, см	Скорость охлаждения, К/мин		
	10	100	1000
0,3	4,9	107	349
0,5	20,7	227	408
1,0	119	354	456

Из табл. 6 следует, что с увеличением диаметра цилиндрического образца и скорости охлаждения количество трития в цилиндрах увеличивается. Следует отметить, что скорости охлаждения образцов 100 и 1000 К/мин

(время охлаждения до комнатной температуры –  $\approx 5$  и  $0,5$  мин, соответственно) на практике, скорее всего, не осуществимы из-за большой массы контейнера с образцами и большой инертности нагревательной системы. Скорость охлаждения контейнера с образцами  $10$  К/мин (время охлаждения до комнатной температуры  $\approx 1$  ч) после окончания выдержки в тритии при температуре  $773$  К достигалась путем его принудительного охлаждения парами жидкого азота [13]. В связи с этим в дальнейшем ограничимся анализом результатов расчетов распределения трития в образцах только после охлаждения со скоростью  $10$  К/мин.

На рис. 9 в координатах «относительная концентрация трития  $\frac{S}{S_T}$  – относительное расстояние от центральной оси образца  $\frac{r}{R_{\text{обр}}}$ », где  $r$  – расстояние от центральной оси образца,  $R_{\text{обр}}$  – радиус образца, приведены распределения трития по сечению цилиндрических образцов диаметрами  $0,3$ ;  $0,5$  и  $1,0$  см.

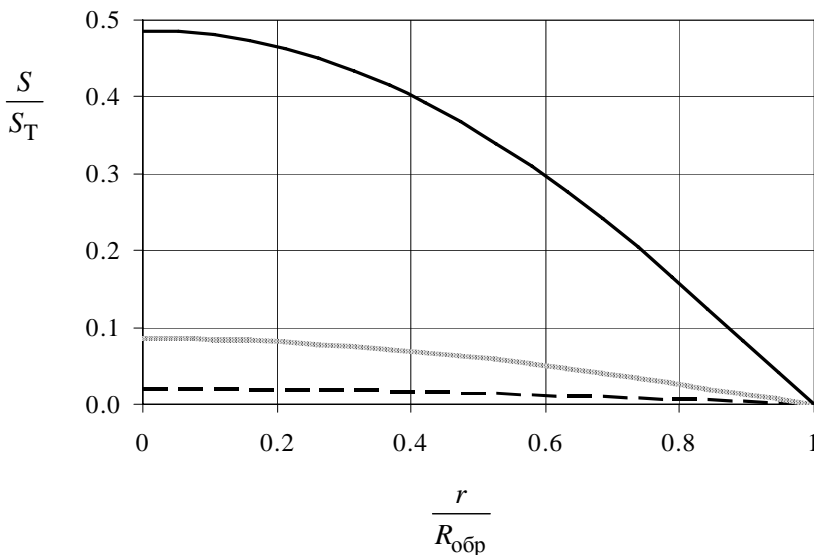


Рис. 9. Распределения трития по радиусу образцов диаметрами  $0,3$  см (штриховая линия),  $0,5$  см (серая линия),  $1,0$  см (сплошная линия) после охлаждения со скоростью  $10$  К/мин

Из рис. 9 видно, что в образцах диаметром  $0,3$  и  $0,5$  см максимальная концентрация остаточного трития небольшая и не превышает  $\approx 2$  и  $\approx 9$  % от  $S_T$ , соответственно. Следовательно и скорость наработки гелия-3 в образцах таких размеров будет низкой. В образце диаметром  $1,0$  см концентрация остаточного трития существенно выше, но наблюдается значительный градиент концентрации трития по радиусу, что при хранении насыщенного тритием образца обусловит появление такого же градиента концентрации гелия-3 и, соответственно, появление неоднородности по сечению образца механических свойств КМ.

Анализ распределения остаточного трития по радиусу образца диаметром 1,0 см (рис. 9, сплошная линия) показывает, что в центральной зоне образца тритий распределен достаточно равномерно  $\left(\frac{r}{R_{\text{обр}}} \leq 0,4\right)$  и его концентрация превышает 200 аррм. Геометрические размеры цилиндрического образца диаметром 1,0 см позволяют вырезать из него стандартный образец тип IV, № 9 ГОСТ 1497-84 с диаметрами рабочей части 3 мм и резьбовой части 7 мм. В этом случае концентрация трития в центре образца будет 247 аррм, на поверхности рабочей части – 224 аррм при средней концентрации трития –  $\approx 230$  аррм. Относительная концентрация трития равна 0,45 и скорость накопления радиогенного гелия составит  $\approx 10$  аррм/год. Но при данном варианте получения образцов с гелием-3 после их хранения при комнатной температуре для наработки заданной концентрации гелия-3 цилиндрические образцы необходимо дегазировать до уровня содержания трития, позволяющего провести их радиационно-безопасную механическую обработку (минимальная значимая активность МЗА –  $10^9$  Бк).

Выше было показано, что остаточная концентрация трития  $S_T^{\text{ост}}$  в образце диаметром 0,3 см слишком мала для наработки гелия-3 в приемлемые сроки и связано это с десорбцией значительной части трития при охлаждении. Одним из возможных вариантов уменьшения десорбции трития из образцов и тем самым получения высокой концентрации остаточного трития является предварительное нанесение на образцы защитных покрытий с низкой водородопроницаемостью. В этом случае при тритировании образцов увеличивается время достижения равновесной концентрации трития в КМ, но за счет низкой скорости десорбции газа при охлаждении можно получить достаточно высокую концентрацию остаточного трития  $S_T^{\text{ост}}$  (рис. 10).

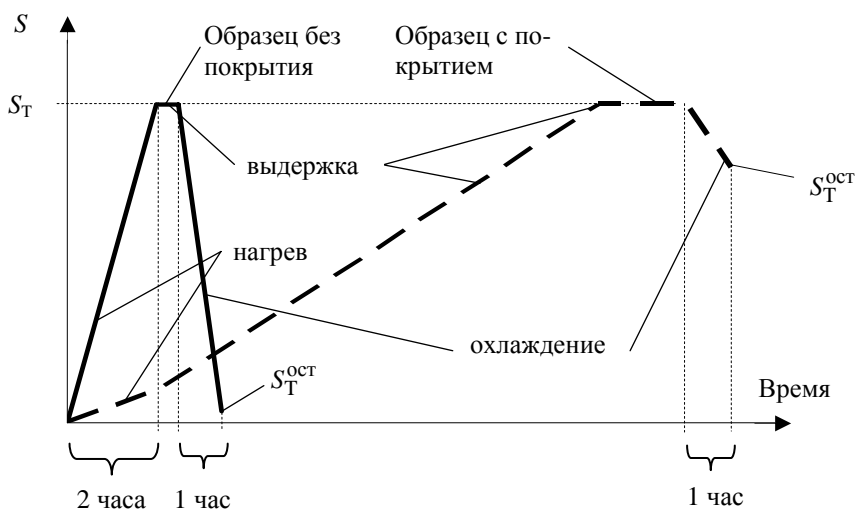


Рис. 10. Схема изменения концентрации трития в образце с покрытием и без него при нагреве, выдержке и охлаждении

В настоящее время защитные покрытия, которые кардинальным образом изменяют химический состав и свойства поверхностных слоев металлов и сплавов, широко применяют для управления диффузионным потоком изотопов водорода и их количеством в металле [45, 46]. Можно выделить, по крайней мере, две причины изменения процесса массопереноса изотопов водорода через металл с защитным покрытием. Первая причина связана с изменением за счет нанесенных покрытий адсорбционных свойств поверхности наводороживаемого металла и изменением кинетики поверхностных процессов. Вторая причина может быть связана с барьерными свойствами нанесенных покрытий. Существует большое количество видов покрытий, достаточно эффективно снижающих проникновение водорода в материалы, например, оксидные [31, 47–50], карбидные [31], металлические [47, 51, 52] и др.

В данном докладе рассматривается влияние покрытия из нитрида титана TiN на распределение трития в цилиндрических образцах. Выбор данного вида покрытия был обусловлен следующими обстоятельствами:

- имеется большое количество научно-исследовательских работ, в том числе выполненных в РФЯЦ-ВНИИЭФ, в которых экспериментальным путем показана эффективность применения покрытия из нитрида титана для снижения потока водорода через металлы в широком диапазоне температур [45, 47, 53–55];

- покрытия из TiN применяются при изготовлении радиационно безопасных сосудов высокого давления для работы с тритием [56, 57];

- процесс нанесения покрытий из нитрида титана освоен в промышленности и широко используется на практике, например, для повышения износостойкости режущего инструмента;

- для корректного проведения расчетов распределения трития в образцах с покрытием из нитрида титана получен полный набор параметров взаимодействия изотопов водорода с этим покрытием [53, 54]:

Т а б л и ц а 7

Параметры взаимодействия водорода с нитридом титана

Диффузия	Предэкспонента, см <sup>2</sup> /с	1,5·10 <sup>-4</sup>
	Энергия активации, кДж/моль	86
Растворимость	Предэкспонента, ат./Па <sup>0.5</sup> ·см <sup>3</sup>	3,9·10 <sup>19</sup>
	Теплота растворения, кДж/моль	24
Адсорбция	Предэкспонента	0,75
	Энергия активации, кДж/моль	137
Захват на ловушки	Предэкспонента, ат./с	3·10 <sup>5</sup>
	Энергия активации, кДж/моль	128
Высвобождение из ловушек	Предэкспонента, ат./с	2·10 <sup>5</sup>
	Энергия активации, кДж/моль	132

Рассмотрим влияние на остаточную концентрацию трития в образце и, следовательно, на скорость накопления гелия-3, покрытия из нитрида титана толщиной 10 мкм.

Распределение трития по сечению цилиндрического образца диаметром 0,3 см и с покрытием толщиной  $t_{\text{покp.}} = 10$  мкм приведено на рис. 11.

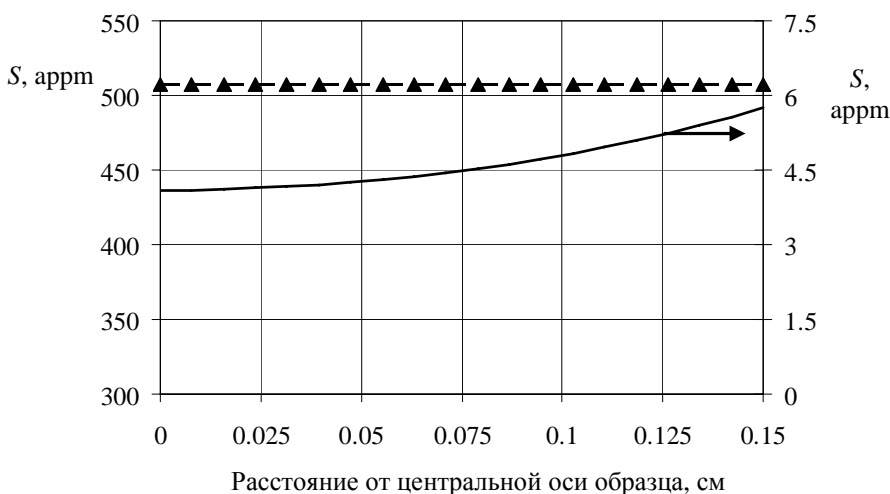


Рис. 11. Распределение трития по радиусу образца диаметром 0,3 см и толщиной покрытия из нитрида титана 10 мкм: после нагрева до 773 К в течение 2-х часов (сплошная линия); после 12-ти часовой выдержки (штриховая линия); после 12-ти часовой выдержки и охлаждения до комнатной температуры (треугольники)

Результаты расчетов распределения трития по радиусу образца с покрытием из нитрида титана показывают, что покрытие существенно снижает десорбцию трития из образцов при охлаждении: после полного цикла насыщения тритием (нагрев, выдержка, охлаждение) тритий равномерно распределен по образцу и его концентрация практически равна равновесной концентрации при  $P_{\text{тр}} = 50$  МПа и  $T_{\text{тр}} = 773$  К, т. е.  $\approx 510$  аррм. Скорость наработки гелия-3 в стандартном образце ( $\varnothing 3$  мм) из стали EURUFER 97 с покрытием из TiN будет происходить со скоростью  $\approx 22$  аррм/год, что составляет  $\approx 85\%$  от максимально возможной скорости наработки гелия-3. Как и предполагалось, время достижения равновесной концентрации трития в образце с покрытием из нитрида титана значительно увеличилось: если в образцах без покрытия предельное насыщение тритием достигается уже после нагрева и часовой выдержки, то в образцах с покрытием толщиной 10 мкм аналогичное состояние реализуется после нагрева и выдержки в течение 12 ч.

На рис. 12 представлено распределения трития по толщине покрытия. Видно, что равномерная равновесная концентрация трития в покрытии при  $t_{\text{покр.}} = 10$  мкм достигается при времени выдержки 12 ч (серая линия) и после охлаждения сохраняется в слоях, прилегающих к основному материалу (сплошная линия). Необходимо отметить, что концентрация трития в покрытии значительно больше ( $\sim 300$  раз), чем в основном материале. Экспериментально такое явление наблюдалось ранее в термодесорбционных экспериментах на ленточных образцах из стали 12X18Н10Т, покрытых нитридом титана [55]. Было установлено, что после насыщения образцов водородом основная его часть захватывается покрытием. На основании исследования поверхности образцов на электронном микроскопе и математического анализа спектров

десорбции водорода было высказано предположение о том, что значительное количество водорода сорбируется мельчайшими капельками «свободного» титана, присутствующими в материале покрытия.

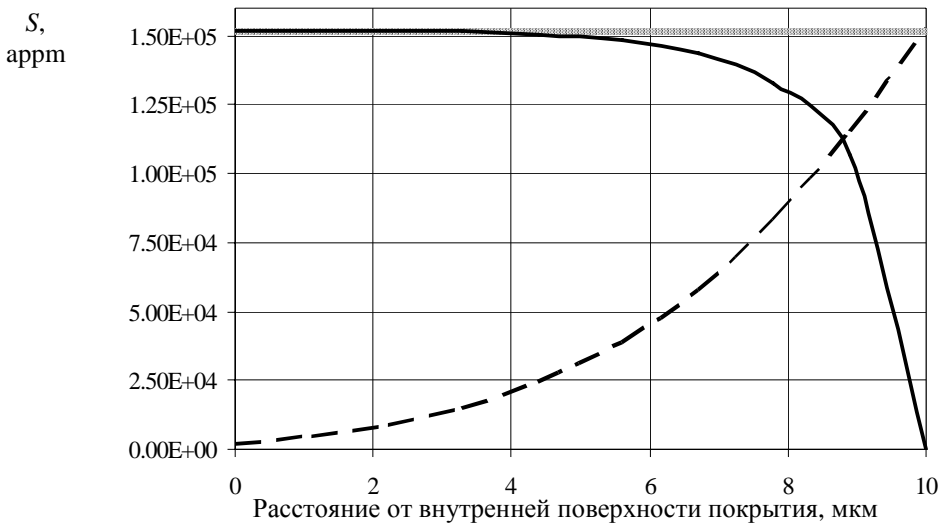


Рис. 12. Распределение трития по толщине покрытия из нитрида титана  $t_{\text{покр}} = 10$  мкм; после нагрева в течение 2 ч (штриховая линия); после 12-ти часовой выдержки (серая линия); после охлаждения (сплошная линия)

### Заключение

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

Анализ литературных данных показывает, что тип кристаллической решетки сталей оказывает значительное влияние на их взаимодействие с изотопами водорода. Растворимость изотопов водорода в сталях с ГЦК решеткой значительно выше, чем в сталях с ОЦК решеткой. В то же время диффузия водорода идет гораздо быстрее в сталях с ОЦК решеткой. По результатам расчетов диффузии и растворимости трития в КМ показано, что существующая методика наработки гелия-3 в КМ с ГЦК решеткой на основе метода «тритиевого трюка» не обеспечивает необходимую скорость наработки гелия-3 в стандартных образцах для испытания на растяжение из сталей с ОЦК решеткой и требуется ее доработка.

Показано, что наиболее предпочтительным вариантом наработки гелия-3 с использованием «тритиевого трюка» в сталях с ОЦК решеткой является насы-



шение тритием до равновесной концентрации стандартных образцов с диаметром рабочей части 3 мм, покрытой нитридом титана толщиной 10 мкм, с последующим охлаждением до комнатной температуры. Расчетная скорость наработки гелия-3 в КМ при хранении при комнатной температуре после тритирования при температуре 773 К и давлении 50 МПа в течение 12 ч равна  $\approx 22$  арум/год, что составляет  $\approx 85$  % от максимально возможной скорости наработки гелия-3.

Авторы выражают благодарность П. Г. Бережко и Н. Т. Казаковскому за полезные замечания.

### Список литературы

1. Schroeder H. High temperature embrittlement of metals by helium // *Radiation Effects*. 1983. Vol. 78. P. 297–314.
2. Ullmaier H. Introductory remarks Helium in metals // *Radiation Effects*. 1983. Vol. 78. P. 1–10.
3. Barnes R. S. Embrittlement of stainless steel and nickel-based alloys at high temperature induced by neutron radiation // *Nature*. 1965. Vol. 206 (#4991). P. 1307.
4. Канащенко С. Л., Городецкий А. Е., Захаров А. П. и др. Исследование структуры нержавеющей стали 12Х18Н10Т // *ВАНТ. Сер. Ядерный синтез*. 2008. Вып. 2. С. 66–72.
5. Юхимчук А. А., Златоустовский С. В., Бабушкин П. Л., Polemitis Y. Установка для определения содержания газообразных компонентов в исследуемом образце. Патент РФ на полезную модель 49273 // *Бюллетень изобретений и полезных моделей № 31*, 10.11.2005.
6. Bloom E. E. Mechanical Properties of Materials in Fusion Reactor First-Wall and Blanket Systems // *Journal of Nuclear Materials*. 1979. Vol. 85–86. P. 795–804.
7. Залужный А. Г., Сокурский Ю. Н., Тебус В. Н. Гелий в реакторных материалах. М.: Энергоатомиздат, 1988.
8. Thomas G. J. Experimental studies of helium in metals // *Radiation Effects*. 1983. Vol. 78. P. 37–51.
9. Lasser R. Tritium and Helium -3 in Metals. Springer Verlag, 1989.
10. Малков И. Л., Златоустовский С. В., Клевцов В. Г. и др. Метод создания повышенной концентрации трития в конструкционных материалах // *Сб. докл. Международного семинара «Потенциал российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях»*, Саров: ВНИИЭФ. 2000. С. 39–42.
11. Малков И. Л., Клевцов В. Г., Юхимчук А. А. Применение метода «тритиевого трюка» для ускоренного накопления гелия-3 в конструкционных материалах // *Материаловедение*. 2002, № 5. С. 34–37.
12. Malkov I. L., Yukhimchuk A. A., Zlatoustovskiy S. V. Calculated and Experimental Study of Metal Saturation with Helium-3 // *Fusion Science and Technology*. 2005. Vol. 48. P. 613–616.
13. Малков И. Л., Гришечкин С. К., Златоустовский С. В. и др. Получение образцов, содержащих  $^3\text{He}$ , для исследования физико-механических свойств конструкционных материалов // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез*. 2008. Вып. 2. С. 72–79.

14. Малков И. Л. Гелиевая хрупкость конструкционных материалов // Сб. докладов Восьмой Международной Школы молодых ученых и специалистов / Под ред. А. А. Юхимчука. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». 2013. С. 122–134.

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

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

17. Бойцов И. Е., Балуев В. В., Гришечкин С. К. и др. Исследование влияния водорода высокого давления на механические свойства некоторых нержавеющей сталей в диапазоне температур от минус 80 °С до комнатной // Сб. докладов «IHISM'07». Саров. 2007. С. 302–308.

18. Basunov A. V., Boitsov I. E., Grishechkin S. K., Ismagilov V. Z., Malkov I. L., Khabarov Yu. A., Yukhimchuk A. A. Physical and mechanical properties of structural materials in gaseous media containing hydrogen isotopes // Journal of the Moscow Physical Society (JMPS). 1999. Vol. 9. P. 237–243.

19. Бойцов И. Е., Гришечкин С. К., Glugla M и др. Влияние радиогенного гелия на механические свойства и структуру стали 12X18N10T // Сб. докладов «IHISM'07». Саров. 2007. С. 283–291.

20. Бойцов И. Е., Гришечкин С. К., Златоустовский С. В., Юхимчук А. А. Моделирование влияния трития на механические свойства конструкционных материалов методом синергетического воздействия радиогенного гелия и водорода // Fusion Science and technology. 2005. Vol. 48, № 1. P. 609–612.

21. Юхимчук А. А., Гришечкин С. К., Бойцов И. Е. и др. Влияние радиогенного гелия на механические свойства и структуру стали 12X18N10T // ВАНТ. Термоядерный синтез. 2008. Вып. 2. С. 50–55.

22. Boitsov I., Grishechkin S., Lebedev B. et al. Effect of Radeogenic Helium on Stainless Steel 12Cr18Ni10Ti Mechanical Properties and Hydrogen Permeability // Fusion Science and Technology. 2008. Vol. 54. N. 2. P. 497–500.

23. Бойцов И. Е., Гришечкин С. К., Лебедев Б. С., Малков И. Л., Юхимчук А. А. Механические свойства стали 12X18N10T, содержащей до 250 атрм радиогенного  $^3\text{He}$  // Сборник материалов XLVII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», г. Нижний Новгород, 1–5 июля 2008 г. С. 105–107.

24. Максимкин И. П., Баурин А. Ю. Бойцов И. Е. и др. Влияние водорода и радиогенного  $^3\text{He}$  на механические свойства сплава ХН40МДТЮ-ИД // Сб. аннотаций докладов научной сессии НИЯУ МИФИ-2010. Т. 2. Фундаментальные проблемы науки. М.: НИЯУ МИФИ. 2010. С. 95.

25. Бойцов И. Е., Баурин А. Ю., Гришечкин С. К. и др. Механические свойства и водородостойкость стали 12X18N10T, содержащей до 500 атрм  $^3\text{He}$  // Сб. аннотаций докладов научной сессии НИЯУ МИФИ-2010. Т. 2. Фундаментальные проблемы науки. М., НИЯУ МИФИ. 2010. С. 95.

26. Максимкин И. П., Баурин А. Ю., Бойцов И. Е. и др. Влияние водорода и радиогенного  $^3\text{He}$  на механические свойства сплава ХН40МДТЮ-ИД //

Сб. докладов Пятой Международной школы молодых ученых и специалистов / Под ред. А. А. Юхимчука. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2010. С. 119–124.

27. Бойцов И. Е., Баурин А. Ю., Гришечкин С. К. и др. исследование механических свойств и водородостойкости сплава ХН40МДТЮ-ИД, содержащего до 250 атом  $^3\text{He}$ . Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. INISM'10 // Сб. докладов Четвертой Международной конференции и Шестой Международной школы молодых ученых и специалистов / Под ред. А. А. Юхимчука. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2011. С. 70–81.

28. Юхимчук А. А., Бойцов И. Е., Шевнин Е. В. и др. Radiogenic  $^3\text{He}$  and high – pressure hydrogen (80 МПа) impact on mechanical properties and structure of CrNi40MoCuTiAl alloy // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60, № 4, P. 1519–1522.

29. Максимкин И. П., Баурин А. Ю., Бойцов И. Е. и др. Влияние водорода высокого давления и радиогенного  $^3\text{He}$  на механические свойства и структуру сплава ХН40МДТЮ-ИД. INISM'10 // Сб. докладов Четвертой Международной конференции и Шестой Международной Школы молодых ученых и специалистов / Под ред. А. А. Юхимчука. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2011. С. 82–88.

30. Максимкин И. П., Баурин А. Ю., Бойцов И. Е. и др. Влияние водорода и радиогенного  $^3\text{He}$  на механические свойства сплава ХН35ВТЮ // Сб. докладов Восьмой Международной школы молодых ученых и специалистов / Под ред. А. А. Юхимчука. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». 2013. С. 135–143.

31. Causey R. A., Karnesky R. A., San Marchi C. Tritium Diffusion in Fusion Reactor. <http://arc.nucapt.northwestern.edu>. Causey-2009\_10704.pdf.

32. Esteban G. A., Perujo A., Douglas K., Sedano L. A. Tritium diffusive transport parameters and trapping effects in the reduced activating martensitic steel OPTIFER-IVb // Journal of Nuclear Materials. 2000. Vol. 281. P. 34–41.

33. Esteban G. A., Pena A., Urra I., Legarda F., Riccardi B. Hydrogen transport and trapping in EUROFER'97 // Journal of Nuclear Materials. 2007. Vol. 367–370. P. 473–477.

34. Serra E., Benamati G., Ogorodnikova O. V. Hydrogen isotopes transport parameters in fusion reactor materials // Journal of Nuclear Materials. 1998. Vol. 255. P. 105–115.

35. Marois G. Le, Lindau R., Fazio C. The Eurofer 97 – Structural Materials for the EU Test Blanket Modules. Materials Assessment Report. G74MA 10 01-07-11 W0.2. P. 1–10.

36. Xu J., Yuan X. Z., Sun X. K., Wei B. M. Hydrogen permeation and diffusion in a 0,2C-13Cr martensitic stainless steel // Scripta Metallurgica et Materialia. 1993. Vol. 29. P. 925–930.

37. Ariello A., Ricipito I., Benamati G., Valentini R. Hydrogen isotopes permeability in EUROFER 97 martensitic steel // Fusion Science and Technology. 2002. Vol. 41. Issue 3. P. 872–876.

38. Компаниец Т. Н. К проблеме выбора сталей для реактора ДЕМО // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2009. Вып. 3. С. 16–24.

39. Денисов Е. А., Компаниец Т. Н., Шикин И. В., Юхимчук А. А. Исследование влияния термообработки на сорбционно-десорбционные свойства ферритно-мартенситной стали. Взаимодействие изотопов водорода с конст-

рукционными материалами. IHISM'10 // Сб. докладов Четвертой Международной конференции и Шестой Международной школы молодых ученых и специалистов / Под ред. А. А. Юхимчука. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2011. С. 140–149.

40. Денисов Е. А., Компаниец Т. Н., Мурзинова М. А., Юхимчук А. А. (мл.). Накопление и транспорт водорода в ферритно-мартенситной стали РУСФЕР-ЭК-181 // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 38–44.

41. Jordanova J., Fischer U., Pereslavitsev P. Assessment of shielding of HCLL blanket for a DEMO-type fusion reactor. Report on 26-th SOFT. Warsaw. 11-15 September, 2006.

42. Калинин Б. А. Перспективные технологии создания дисперсно-упрочненных сталей. Доклад на семинаре «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей». 26 июня 2012. База «Волга», МИФИ.

43. Rieth M., Schirra M., Falkstein A. et al. EUROFER 97. Tensile, Creep and Structural test. Institut für Materialforschung. Programm Kernfusion. October 2003. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 2003.

44. Чернов В.М. Малоактивируемые конструкционные материалы для активных зон реакторов деления и синтеза. МГУ. Физфакультет. 28.02.2012.

45. Габис И. Е., Денисов Е. А., Курдюмов А. А. и др. Проникновение водорода через тонкопленочные покрытия. Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-04 // Сб. докладов Второго Международного семинара. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2005. С. 45–61.

46. Иванова С. В., Глаговский Э. М., Хазов И. А. и др. Пути решения проблемы водородного охрупчивания циркониевых изделий. Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-08 Junior // Сб. докладов Четвертой Международной школы молодых ученых и специалистов / Под ред. А. А. Юхимчука. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2009. С. 51–75.

47. Перевозчиков В. В., Юхимчук А. А., Ганчук Н. С. и др. Тритиевая мишень высокого давления // Приборы и техника эксперимента. 1999, № 1. С. 28–33.

48. Гуц А. В., Звездин Ю. И., Крипьякевич Р. И., Семчишин И. В. Влияние окисных пленок на бинарных и тройных сплавах железа с алюминием и хромом на их водородную проницаемость // Металловедение. 1971. № 15. Ленинград: Судостроение. С. 87–91.

49. Максимкин И. П., Денисов Е. А., Калинин М. А. и др. Исследование защитных свойств тонкопленочного покрытия  $Al_2O_3$  на стали марки 12X18H10T в атмосфере водорода. Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-08 Junior // Сб. докладов Четвертой Международной школы молодых ученых и специалистов. Под ред. А. А. Юхимчука. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2009. С. 223–233.

50. Пархета Р. Г., Зильберберг В. Г., Карпинос Д. М. Водородопроницаемость плазменных композитных покрытий на основе окиси алюминия // Порошковая металлургия. 1976, № 6 (162). С. 48–50.

51. Zajec V. Hydrogen permeation barrier – Recognition of defective barrier film from transient permeation rate // Inter. J. of Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 7353–7361.

52. Бушмин Б. В., Глаговский Э. М., Иванова С. В. О результатах разработки защитных вакуумных ионно-плазменных покрытий, снижающих поглощение водорода циркониевыми сплавами. Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'10 // Сб. докладов Четвертой Международной конференции и Шестой Международной школы молодых ученых и специалистов / Под ред. А. А. Юхимчука. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2011. С. 245–254.

53. Антимонова М. А., Габис И. Е., Дубровский В. А. и др. Водородопроницаемость нитрида титана // Материаловедение. 2002. Т. 5. С. 38–43.

54. Габис И. Е., Денисов Е. А., Курдюмов А. А. Перенос водорода через пленки оксида никеля, аморфного кремния и нитрида титана // Материаловедение. 2002. Т. 5. С. 48–52.

55. Денисов Е. А., Степанов А. В., Тихонов В. В., Юхимчук А. А., Хазов И. А. Взаимодействие водорода с нержавеющей сталью с защитным покрытием на основе TiN. Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-08 Junior // Сб. докладов Четвертой Международной школы молодых ученых и специалистов // Под ред. А. А. Юхимчука. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2009. С. 244–252.

56. Ганчук Н. С., Гришечкин С. К., Кононенко А. А. и др. Радиационно безопасный контейнер для наполнения  $D/T$  смесью лазерных мишеней // Journal of the Moscow Physical Society. 1999. Vol. 9, № 4. P. 289–294.

57. Гришечкин С. К., Лобанов В. Н., Юхимчук А. А. Обеспечение безопасности эксплуатации сосудов высокого давления для работы с тритием на этапе их разработки // Труды РФЯЦ-ВНИИЭФ. Саров. 2007. Т. 11. С. 340–349.

СЕКЦИЯ 3

**ГИДРИДЫ  
И ГИДРИДНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

---

---

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА И ИЗДЕЛИЙ ГИДРИДА ЦИРКОНИЯ

*С. С. Толстоухов, И. В. Козловский*

ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ», г. Подольск  
tolstouhovss@sialuch.ru

Устройство замедлителя является одним из основных элементов в ядерном реакторе. Назначение замедлителя состоит в том, чтобы эффективно уменьшать энергию быстрых нейтронов при минимальной их потере. В таблице представлены основные материалы и их характеристики, применяемые в качестве замедлителей в ядерной отрасли.

Материал	Плотность	Замедляющая способность	Коэффициент замедления	Длина диффузии $L$ , см
Бериллий	1,85	0,16	150	20,8
Графит	1,6	0,06	170	56,4
Вода	1	1,5	69	2,76
ZrH <sub>1,94</sub>	5,56	1,54	51	~2,76

Как видно из таблицы, бериллий лучше всего подходит в качестве материала для твердого замедлителя, однако он обладает самой высокой стоимостью и вреден при изготовлении и обработке. Также в нем при интенсивном облучении образуется гелий, под давлением которого бериллий распухает. В основном из бериллия изготавливают отражатели.

Использование гидрида циркония в качестве замедлителя имеет следующие основные преимущества.

1. Малые объем и вес реактора. Благодаря эффективности гидрида циркония как замедлителя реактор получается небольшим, уменьшается вес его защиты, корпуса и т.д.

2. Относительно невысокая стоимость горючего. Благодаря высокой эффективности замедлителя можно использовать менее обогащенный уран.

3. Относительно высокая допустимая температура замедлителя.

4. Применение твердого нелетучего замедлителя упрощает конструкцию реактора.

Недостатками этого материала являются невысокая коррозионная устойчивость в окислительной среде и большие потери водорода при высоких температурах. Эти недостатки можно уменьшить или совсем убрать, применяя дополнительную контейнеризацию в нейтральной среде и водородоудерживающие покрытия.

Критическая масса для реактора с замедлителем из гидрида циркония с температурой эксплуатации выше 300–400 °С значительно меньше, чем для

эквивалентной системы с водяным или графитовым замедлителем. Гидрид циркония весьма перспективно использовать в небольших энергетических реакторах, для которых ограничения по размерам и массе имеют большое значение, поскольку он характеризуется величиной  $N_H$  (число атомов водорода в  $\text{см}^3$ ), эквивалентной соответствующей величине для холодной воды, и может использоваться при температурах вплоть до  $650^\circ\text{C}$  [1].

Начиная с середины прошлого века во ФГУП НИИ НПО «ЛУЧ» разрабатываются технологии по производству гидридов различных металлов и изделий на их основе. В основе данных технологий лежит свойство некоторых металлов (таких как U, Zr, Ti, Y и других) взаимодействовать с водородом при различных температурах образуя гидриды. В зависимости от величины изменения фазового объема, гидриды получаются либо в виде порошка, который является основой для производства изделий из гидрида методами порошковой металлургии, либо в виде плотного изделия заданной формы с последующей механической обработкой в размер. И в том и в другом случае для различных металлов есть свои сложности и особенности, которые успешно изучаются во ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ».

Естественным развитием данного направления стало создание нового технологического участка, основой которого является установка прямого синтеза «УПС-1», разработанная специально для ФГУП НИИ НПО «ЛУЧ» (рис. 1). Установка состоит из двух ампул с максимальной температурой нагрева  $1100^\circ\text{C}$ , герметичного перчаточного бокса, который позволяет работать в инертной среде, системы подачи технологических газов и вакуумной системы.

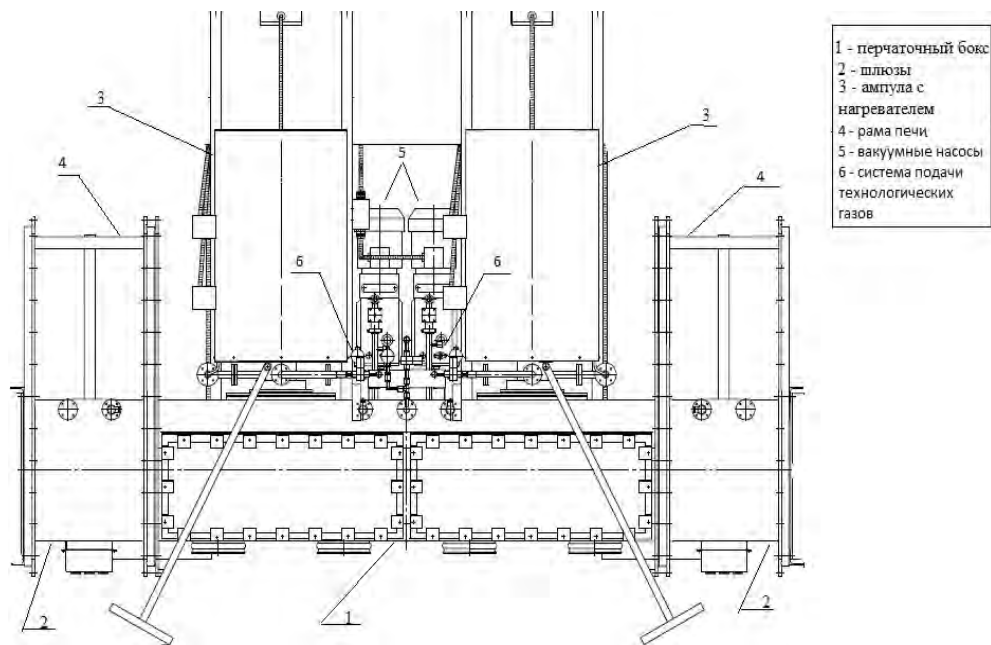


Рис. 1 Установка прямого синтеза «УПС-1». Вид сверху

Одной из основных задач для данного участка является производство изделий из гидрида циркония методами порошковой металлургии. В качестве



исходного компонента используется заготовки металлического циркония, поверхность которого предварительно обрабатывается механически или специальным раствором. Далее цирконий загружается в ампулу печи прямого синтеза и происходит вакуумирование до значений  $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст. Далее происходит нагрев до заданной температуры и в ампулу подается избыточное давление водорода. Наиболее оптимально процесс гидрирования проходит при 600–700 °С [2], окончание которого определяется по стабилизации давления водорода в камере. В зависимости от исходного материала и требуемых параметров конечного продукта этот процесс может проводиться несколько раз. Для этого получившийся материал дегидрируют путем повышения температуры до 900 °С в вакууме. После окончания процесса дегидрирования температура снова снижается, подается водород, и процесс гидрирования начинается снова. По окончании процесса, печь остывает до комнатной температуры и заполняется аргоном вместе с перчаточным боксом. Если дисперсность порошка не устраивает, то возможен помол в валковой или планетарной мельнице. Одним из вариантов производства дальнейших изделий является метод деформирования порошковых заготовок в оболочках. Для этого исходный порошок прессуется в брикет плотностью 75–85 % от теоретической. Загружается в специальный контейнер из стали и заваривается в вакууме на электронно-лучевой установке (ЭЛУ). Далее эту заготовку помещают в муфельную печь и выдерживают при температуре  $\sim 600$  °С 1 ч. Затем заготовку помещают в предварительно разогретый контейнер и производят прессование. В зависимости от усилия прессования, конструкции оболочки и контейнеров, а также времени выдержки получают необходимые параметры конечных изделий. После прессования снимается оболочка и полученный гидрид циркония обрабатывается механически для придания нужной формы. Технологическая схема этого процесса представлена на рис. 2.

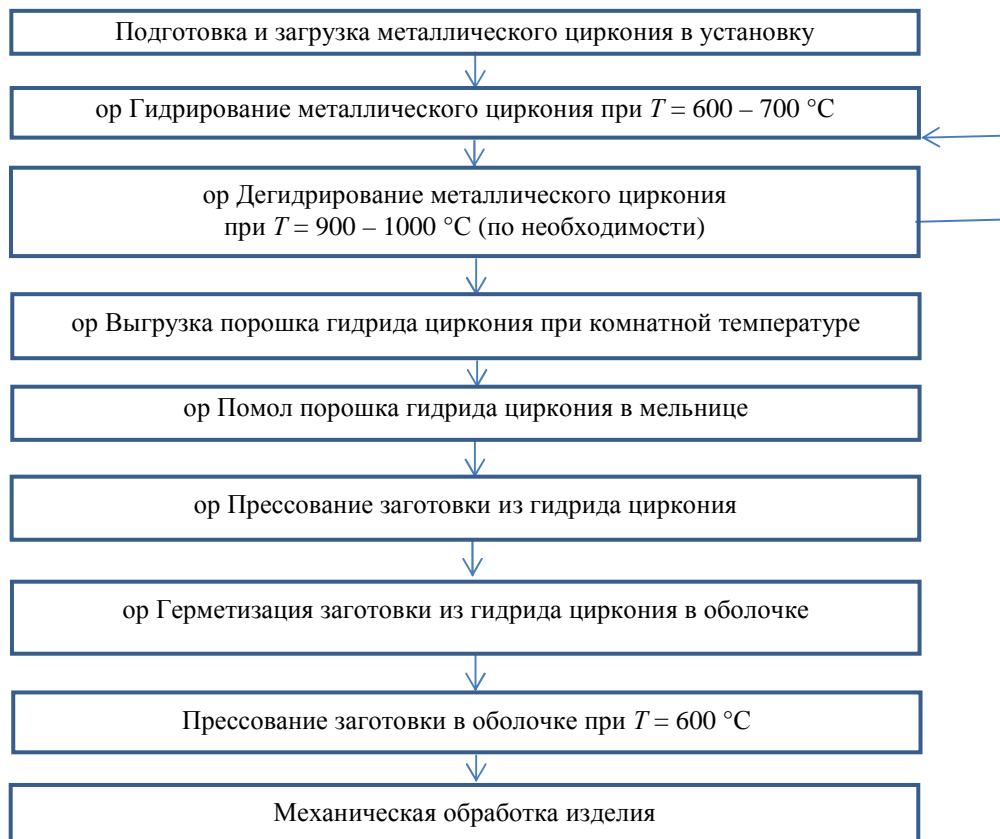


Рис.2 Технологическая схема производства изделий из гидрида циркония методом деформирования порошковых заготовок в оболочках

В 2014 году по этой технологии были сделаны пробные образцы замедлителя для мишени по наработке  $^{60}\text{Co}$  (см. рис. 3). На фотографии представлен цилиндрический образец диаметром 31 мм и кольцо с внешним диаметром 46 мм, вырезанные из одной заготовки. Содержание водорода в образцах соответствовало  $\epsilon$ -фазе. Плотность: 95–100 % от теоретической [3]. При испытании на изгиб  $\langle \sigma_{\text{изг}} \rangle = 176$  Н/мм<sup>2</sup>. Изделия достаточно прочные для дальнейшей эксплуатации и легко поддаются механической обработке.



Рис.3 Образцы из гидрида циркония

Другой метод получения плотного изделия (методом «прямого» насыщения водородом металлического циркония) требует учитывать объемные изменения при образовании гидрида и, следовательно, строго регламентировать во времени параметры температуры, давления водорода, скорости нагрева и охлаждения во избежание образования трещин. Эти строгие ограничения приводят к тому, что при получении качественных гидридных изделий большого диаметра требуются сотни часов. Но для производства стерженьков диаметром не более 8 мм и длиной порядка 50 мм этот метод является оптимальным.

Помимо гидридов циркония, на установке прямого синтеза можно получать гидриды других металлов, способных активно взаимодействовать с водородом при температуре до 1100 °С. В частности, актуальной является работа с металлическим ураном и его сплавами для производства различных видов топлива.

### Список литературы

1. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа и Дж. Либовица. М.: Атомиздат, 1973.
2. Антонова М. М., Морозова Р. А. Препаративная химия гидридов: Справочник. Киев: Наукова думка. 1976.
3. Антонова М. М. Свойства гидридов металлов: Справочник. Киев: Наукова думка. 1975.

## ГИДРИДНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ Pd-H. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЯ И ЕГО ГИДРИДА

*М. В. Гольцова, Г. И. Жиров*

Белорусский национальный технический университет,  
Минск, Республика Беларусь  
m\_goltsova@mail.ru

*Представлен обзор современных представлений и экспериментально полученных данных о природе гидридных превращений в системах металл-водород, кинетике и морфологии продуктов превращения в системе палладий-водород, а также о структуре и свойствах гидрида палладия.*

### Введение

Водород является примесью, неоднозначно изменяющей свойства металлических материалов. В ряде случаев он вызывает водородную хрупкость [1] и неконтролируемое разрушение. Однако существует широкий спектр металлов и сплавов, которые способны улучшать свои структуру и свойства под воздействием водорода. К улучшаемым водородом материалам относятся: титановые сплавы [2], сплавы типа NdFeB для постоянных магнитов, алюминийевое литье, и другие [3].

Такое многогранное влияние водорода на металлы обусловлено тем, что водород, растворяясь в металле, изменяет все его свойства: физические химические, физико-химические и механические [4, 5]. На физическом уровне меняется электронная структура материала, увеличивается равновесная концентрация вакансий, и соответственно, возрастает диффузионная подвижность атомов компонентов сплавов, и т. д. На химическом уровне особую роль играет то, что водород – сильный восстановитель, и реагирует с оксидами, карбидами, вследствие чего осуществляется не прямое легирование матрицы, модифицируются поверхностные слои материала. Физико-химическая компонента водородного воздействия состоит в том, что водород приводит к потере материалом термодинамической стабильности и, соответственно, к нарушениям термодинамических условий существования материала и его отдельных фаз. В результате возникает так называемый «искусственный», индуцированный водородом полиморфизм и изменяются термодинамические условия для осуществления природного полиморфизма. Наконец, механическая компонента водородного воздействия обусловлена тем, что водород, растворенный в материале, вызывает сильное расширение кристаллической решетки и, соответственно, любые неоднородности и перераспределения, любые градиенты концентрации водорода, обусловленные внешними или внутренними факторами, приводят к появлению, перераспределению и релаксации внутренних водо-

родных концентрационных (ВК) напряжений, и обусловленными этим водородоупругими и водородопластическими эффектами [4, 5]. Все это порождает многообразие явлений и эффектов в системах Me-H в целом и в системе Pd-H, в частности. В данном докладе обобщены результаты многолетних систематических исследований гидридных превращений в системе Pd-H и свойств гидроксида палладия.

### **Фазовые превращения, индуцированные водородом в металлах и природа гидридных превращений**

Существуют четыре типа фазовых превращений, инициированных водородом в металлах и металлических материалах. Они классифицированы в [5]. Согласно этой классификации, различают:

- *Гидридные превращения.*

Они осуществляются в гидридообразующих материалах при температурах  $T < (0,2-0,45)T_{пл}$ . При этих температурах диффузия атомов матрицы полностью подавлена, а диффузия атомов водорода осуществляется. Примером таких превращений служат гидридные превращения в Pd, Nb, Ta, V.

- *Диффузионные фазовые превращения.*

Осуществляются при температурах  $T > (0,2-0,45)T_{пл}$ , в материалах, которые состоят из гидридообразующих и негидридообразующих металлов одновременно.

Примеры – превращения в интерметаллиде  $Nd_2Fe_{14}B$ , описываемые формулой



- *Промежуточные фазовые и структурные превращения, индуцированные водородом*

Имеют место при  $T \approx (0,2-0,45) T_{пл}$  в сплавах и интерметаллидах, таких как  $Zr_3Rh$ ,  $Ti_3Ga$ ,  $Pd_{0,6}Cu_{0,4}$ . Для превращений этого типа характерны черты как гидридных, так и диффузионных превращений. Водородная обработка, основанная на этих превращениях, позволяет достичь аморфизации, упорядочения-разупорядочения, и т. д.

- *Фазовые превращения, контролируемые водородным воздействием*

Пример: временное обратимое легирование водородом титановых сплавов, стабилизирующее высокотемпературную  $\beta$ -фазу, перераспределение легирующих элементов и спектр структурно-фазовых изменений, зависящих от температурных условий и содержания в сплаве водорода.

Многие исследователи отмечали в своих работах необычность гидридных превращений. Высказывались предположения, что гидридные превращения по своей природе имеют мартенситный (Zr-H), диффузионный (Nb), или бейнитный характер.

В 1980-х был осуществлен синтез представлений о гидридных превращениях и было показано, что они принципиально отличны от хорошо изученных классических фазовых переходов (мартенситных, диффузионных и т. д.).

При низких температурах диффузия атомов металла полностью подавлена, в то время как диффузия водорода не может быть подавлена даже при гелиевых температурах. Соответственно, гидридные превращения осуществляются по диффузионно-кооперативному механизму. Важной отличительной чертой гидридных превращений, является то, что внутренние водородные напряжения играют главную роль в развитии гидридных превращений.

Это напряжения двух видов. Первый вид обусловлен разностью удельных объемов превращающихся фаз («водородофазовые напряжения» или ВФ-напряжения). Второй вид напряжений обусловлен тем, что атомы водорода расширяют кристаллическую решетку металла, и градиент концентрации водорода вызывает возникновение водородных концентрационных напряжений (ВК-напряжения). Соответственно, любые перераспределения водорода вызывают появление ВК-напряжений, вследствие формирования градиента концентраций водорода в металле.

Фундаментальной особенностью гидридных превращений является то, что поля водородных напряжений и поля водородных концентраций взаимобусловлены и синергетически реагируют на все внешние параметры и на развитие гидридного превращения. Поэтому, несмотря на сходство с мартенситным превращением, для гидридных превращений положение о термоупругом равновесии превращающихся фаз оказывается недостаточным. При гидридных превращениях работает термо(баро)-упруго-диффузионное равновесие превращающихся фаз – ТБУД-равновесие [5].

Условие ТБУД-равновесия требует, чтобы поток водорода через фазовые границы был равен нулю:

$$\nabla[D\nabla C - DC(RT)^{-1} \nabla U] = 0, \quad (1)$$

где  $D = f(C, T)$  – эффективный коэффициент диффузии водорода;  $C = f(x, y, z, T)$  – концентрация водорода;  $U = f(C, m)$  – потенциал поля водородного напряжения;  $m = f(C, T)$  – модуль упругости решетки;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура.

Явление ТБУД-равновесия широко наблюдается при гидридных превращениях в системе Pd-H. Экспериментальное подтверждение ТБУД-равновесия превращающихся фаз при гидридном превращении дано в работе [6].

### **Система Pd-H – модель для изучения основных закономерностей взаимодействия водорода с металлами и металлическими материалами**

Традиционно модельной системой для изучения основных закономерностей взаимодействия водорода с металлами является термодинамически открытая система палладий-водород [7]. Она относится к системам, претерпевающим распад твердого раствора, и обладает относительно простой диаграммой состояния, показанной на рис. 1. Купол на диаграмме (рис. 1) ограничивает двухфазную область.

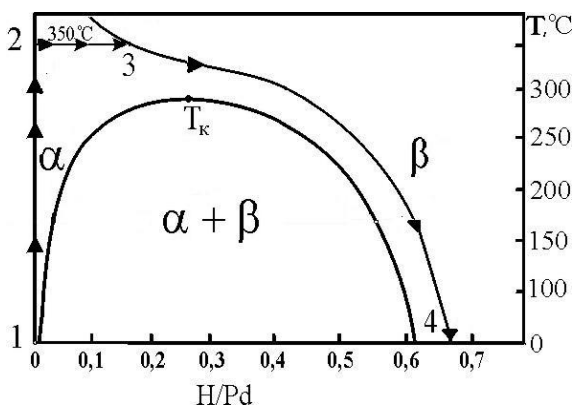


Рис. 1. Равновесная диаграмма состояния системы Pd-H [7] и схема насыщения палладиевого образца водородом «в обход» купола двухфазной области.

В условиях, соответствующих области слева от купола, существует разбавленный твердый раствор водорода в палладии ( $\alpha$ -фаза), справа от купола – насыщенный твердый раствор водорода в палладии, (обозначается  $\beta$ -фаза, реже –  $\alpha'$ -фаза). Если при насыщении палладия водородом до состава  $\beta$ -фазы фигуративная точка образца пересекает двухфазную область, в образце развивается гидридное превращение. Продукты гидридного превращения не выявляются травлением, поэтому их морфологию изучают, исследуя *in situ* развитие поверхностного рельефа на предварительно подготовленном металлографическом шлифе в оптический микроскоп в косом освещении.

В работе [8] показано, что во время гидридных превращений, как  $\alpha \rightarrow \beta$ , так и  $\beta \rightarrow \alpha$ , предварительно подготовленный металлографический шлиф необратимо деформируется. Если же палладиевый образец медленно насыщать водородом до состава  $\beta$ -фазы в «обход» купола двухфазного состояния, т. е. таким образом, чтобы фигуративная точка образца не пересекала двухфазную область, то гидридное превращение не развивается и металлографический шлиф остается в целом неизменным [8, 9].

Результаты изучения кинетических и морфологических закономерностей гидридных превращений в системе Pd-H были вначале обобщены в коллективной монографии на английском языке [3], а затем в специальном выпуске российского научного журнала «Альтернативная энергетика и экология» на русском языке [10].

### Кинетика и морфология продуктов гидридных превращений в системе Pd-H

Поскольку система Pd-H является термодинамически открытой, инициировать гидридное превращение можно двумя путями: либо изменением температуры, либо изменением давления водорода. Исследования показали, что способ инициации превращения не влияет на тип диаграммы, описывающей скорость гидридного превращения. Кинетика прямых гидридных превра-

щений описывается классическими С-образными диаграммами, характерными для различных типов превращений в сталях и сплавах при охлаждении: нормальных (диффузионных), промежуточных (бейнитных) и даже для мартенситных превращений в некоторых сплавах. Причиной С-образной формы кривых зависимости степени изотермического превращения от температуры и времени являются противоположные температурные зависимости числа зародышей, способных к росту, и скорости диффузионного транспорта водорода к этим зародышам. С понижением температуры превращения число зародышей экспоненциально увеличивается, а скорость диффузионного транспорта водорода экспоненциально уменьшается. Это и обуславливает тот факт, что с увеличением переохлаждения скорость гидридного  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения сначала возрастает, достигая максимума, а затем уменьшается.

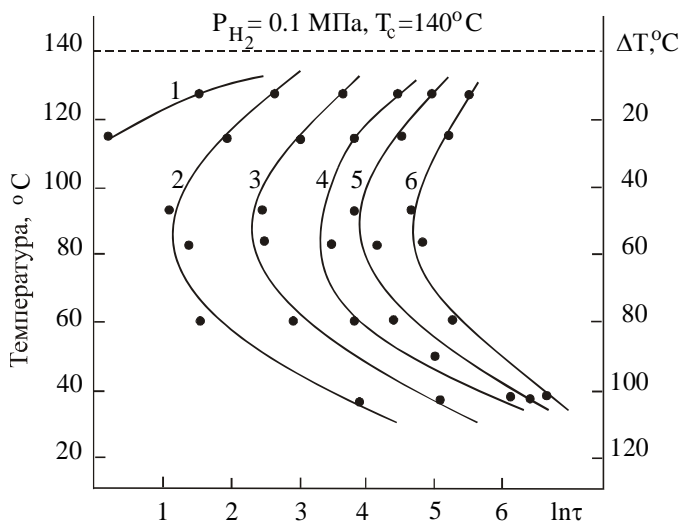


Рис. 2. Изотермическая кинетическая диаграмма прямых гидридных фазовых превращений: 1 – 0 % превращения, 2 – 5 %, 3 – 20 %, 4 – 50 %, 5 – 70 %, 6 – 90 % [8, 9]

Для кинетики обратных гидридных превращений характерен принципиально другой тип диаграмм, подобный диаграммам, описывающим превращения в сталях при нагреве. Оба фактора (диффузия и скорость зарождения новой фазы) изменяются в одном направлении, что и инициирует превращение перегрев или снижение давления водорода ниже критического для данной температуры. Эта ситуация полностью аналогична таковой, характеризующей прямое и обратное превращения в сталях. Любопытно, что в интерметаллических сплавах типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{TbFe}_2$ ,  $\text{DyFe}_2$ , в которых реализуются индуцированные водородом диффузионные превращения, сохраняется такая же закономерность кинетики диффузионных прямых и обратных превращений, индуцированных водородом: прямые диффузионные превращения описываются С-образными диаграммами, а обратные диффузионные превращения описываются диаграммами, подобным диаграммам, описывающим превращения в сталях и сплавах при нагреве [11].



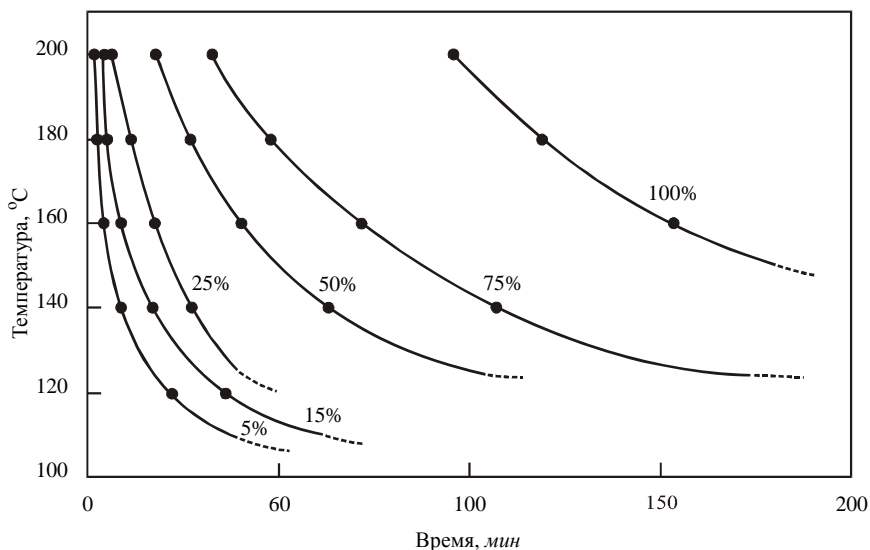


Рис. 3. Изотермическая диаграмма обратного  $\beta \rightarrow \alpha$  гидридного фазового превращения инициированного перепадом давления водорода в системе палладий-водород при низких температурах [8, 9]

Вторым характерным моментом для кинетики обратного гидридного превращения является сильное изменение скорости превращения с изменением температуры. Например, при уменьшении температуры от 270 до 150 °C истинный коэффициент диффузии водорода уменьшается менее чем в 5 раз (от  $21 \cdot 10^{-9}$  до  $4,84 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с), а зарегистрированная скорость обратного  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения уменьшается при данных температурах в 10 раз [9]. Другой пример: если бы время превращения и дегазации зависело бы только от скорости диффузии водорода в палладию, то, как показывают расчеты с использованием известных коэффициентов диффузии водорода в палладию и законов Фика, при 200 °C дегазация должна была бы завершиться за ~1 мин, а при 150 °C дегазация должна была бы завершиться за ~3 мин. Однако экспериментально установленное время  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения и дегазации оказывается в 60–100 раз больше.

Есть веские основания полагать, что именно зарождение и релаксация водородных напряжений во время гидридных превращений вызывают их замедление при слабом перегреве и низких температурах. При более высоких температурах влияние водородных напряжений радикально снижается, и в области температур от ~240 до 290 °C обратное  $\beta \rightarrow \alpha$  превращение протекает очень быстро. Это хорошо иллюстрирует рис. 4. На рис. 4 кривая 1, рассчитанная на основе экспериментальных результатов, представляет среднюю скорость  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения (для 50 % превращения) в зависимости от температуры. Кривая 2 показывает температурную зависимость разности удельных объемов  $\beta$ - и  $\alpha$ -фаз ( $\Delta V$ ) как функцию температуры. Кривые 1 и 2 хорошо коррелируют. Поскольку  $\Delta V$  отражает водородные напряжения, индуцированные вследствие  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения, то эта корреляция подтверждает огромную важность водородных напряжений в замедлении  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения при низких температурах и в его ускорении при высоких температурах.

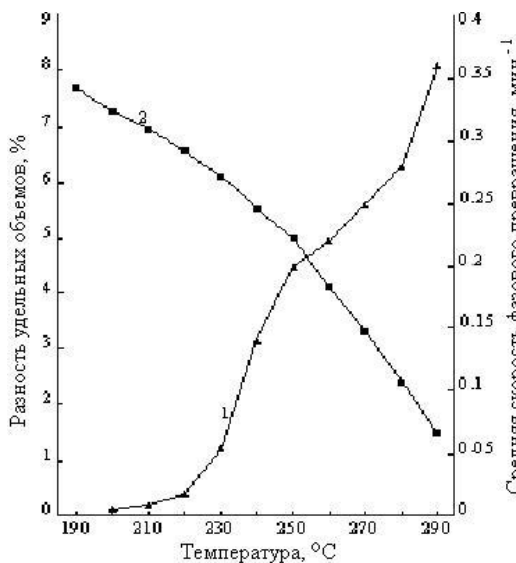


Рис. 4. Удельные объемы превращающихся фаз и средняя скорость  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения как функция температуры [9]

Другой причиной сильного торможения  $\beta \rightarrow \alpha$  гидридного превращения и дегазации  $\beta$ -фазы палладия в условиях низких температур и полной непрерывной откачки водорода из рабочей камеры установки может являться критическое замедление диффузии водорода вблизи кривой расслоения на диаграмме состояния системы Pd–H (ранее в литературе обсуждалась такая возможность для системы Nb–H). Возможный вклад этого фактора – вклад критического замедления диффузии – был проанализирован с использованием разработанной модели критического замедления диффузии водорода в палладии. Было показано, что в модели критического замедления диффузии водорода в палладии временная зависимость дегазации образца  $\beta$ -гидрида палладия хорошо описывается выражением

$$\bar{c}(t) = C_{\beta} + \frac{C_0 - C_{\beta}}{1 + \gamma t}, \quad (2)$$

где  $C_{\beta}$  – концентрация водорода в образце «на кривой расслоения» со стороны  $\beta$ -фазы;  $C_0$  – начальная концентрация водорода в образце в данных экспериментальных условиях;  $t$  – время;  $\gamma$  – некоторый параметр, зависящий от симметрии образца [12].

Расчеты по формуле (2) и сопоставление результатов расчета с экспериментальными результатами показало хорошее качественное согласие теории и эксперимента.

Для исследований морфологии продуктов прямого гидридного превращения было применено фотографирование, при исследовании обратных гидридных превращений применяли видеозапись процессов превращения в реальном времени. Было установлено, что как прямые, так и обратные гидрид-

ные превращения в системе палладий–водород развиваются по классическому механизму зарождения и роста зародышей (рис. 5). Этот механизм работает вне зависимости от способа инициирования превращения: путем повышения температуры либо путем понижения давления водорода. Этот фундаментальный результат показывает, что даже для принципиально отличных от сталей и сплавов термодинамически открытых систем Me–H работают общие закономерности фазовых превращений в твердом теле.

Форма выделяющихся продуктов гидридных превращений зависит от многих факторов. При низких температурах выделяющаяся новая фаза массивна, неравносна, формируется сильнодеформированный рельеф превращения. Возможны торможения растущих массивных зародышей вплоть до полной остановки роста, срыв равновесия путем смены структурного механизма гидридного  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения (выброса игловидного отростка от массивной фазы и дальнейший его рост).

Интересной особенностью морфологии продуктов гидридных превращений является то, что при низких температурах (100–130°) крупные выделения  $\alpha$ -фазы составляют на полированной поверхности хорошо ограненные впадины, так что в целом по завершении превращения исходно полированная поверхность шлифа переходит в необратимо измененную сильно деформированную поверхность.

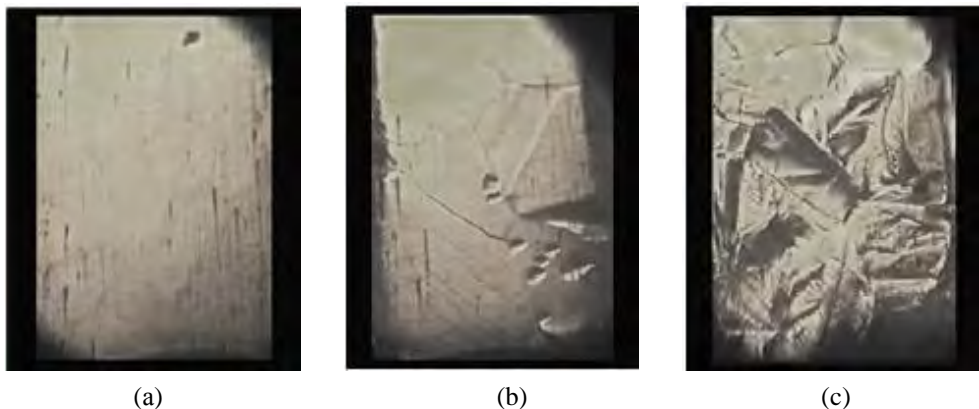


Рис. 5. Предварительно полированный шлиф (а), развитие зародышей (б) и необратимо деформированный на финальных стадиях обратного гидридного  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения рельеф (с) [8, 9]

Было установлено, что изменение температуры обратного гидридного превращения всего на 90 °С (от 100 до 190 °С) вызывает изменение средней скорости фазового перехода в приповерхностных слоях палладия в более чем 1100 раз (т. е. более чем на 3 порядка!), что проиллюстрировано на рис. 6.

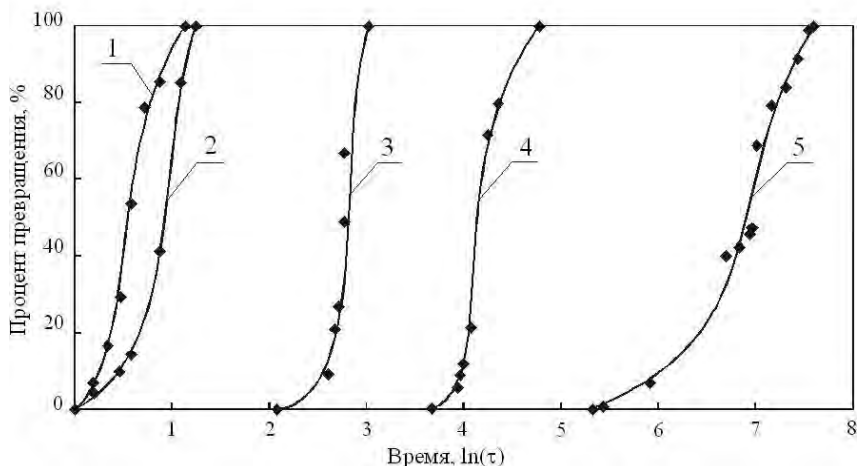


Рис. 6. Прирост новой фазы в приповерхностных слоях при обратных гидридных превращениях. 1 – 190 °С, 2 – 170 °С, 3 – 150 °С, 4 – 130 °С, 5 – 100 °С

С ростом температуры превращения рельеф  $\alpha$ -выделений постепенно сглаживается и выше 230 °С обратное  $\beta \rightarrow \alpha$  фазовое превращение вообще не вызывает каких-либо изменений на полированной поверхности металла, что так же может быть непротиворечиво объяснено ослаблением водородофазовых напряжений с повышением температуры эксперимента.

### Водородофазовый наклеп и его влияние на микроструктуру и тонкую структуру палладия

В результате гидридных фазовых превращений металлы и сплавы сильно упрочняются и изменяются все их физические свойства (это явление получило название «водородофазовый наклеп» (ВФН)) [13]. Водородофазовый наклеп состоит в том, что под воздействием водорода и индуцированных им фазовых гидридных превращений происходит управляемое упрочнение металла, изменение его структуры и всего комплекса физических свойств [13]. Явление ВФН было изучено вначале на палладии, затем – на ниобии [14].

#### *Влияние ВФН на размеры зерен*

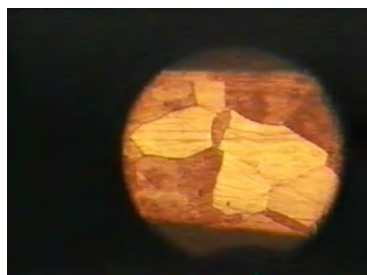
В работе [15] использовали образцы из чистого палладия (99,98 %) в виде проволоки диаметром 0,5 мм, длиной 23 мм. Образцы предварительно отжигали в вакууме при температуре 1000 °С в течение 1 ч для получения крупного зерна. Далее на образцах готовили продольные металлографические шлифы и травлением с механической полировкой выявляли микроструктуру металла, которую фотографировали (пример микроструктуры отожженного металла показан на рис. 7,а).

Далее эти микрошлифы монтировали в рабочую камеру водородо-вакуумной установки ВВУ-2. Установка позволяет испытывать образцы в атмосфере водорода при давлениях до 2,5 МПа и в вакууме, а также при температурах от комнатной до 600 °С. Для насыщения образцов «в обход» купола

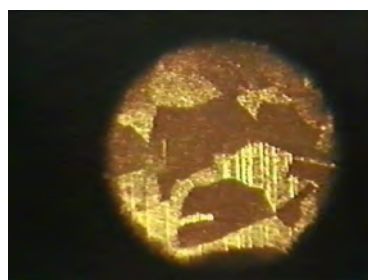
двухфазной области (согласно схеме на рис. 1) их нагревали в вакууме до 350 °С. Затем в камеру напускали водород со скоростью 0,1–0,2 МПа/мин, до давления 2,3 МПа. Насыщение образца водородом отслеживали по изменению удельного электросопротивления. В условиях (350 °С,  $P_{H_2} = 2,3$  МПа) образец выдерживали в течение 10 мин для полной стабилизации его удельного электросопротивления, что свидетельствует о завершении процесса поглощения водорода палладием. После выдержки образец охлаждали, средняя скорость охлаждения составила 2 °С/мин. После охлаждения до температуры эксперимента, выбранной из интервала (100–292 °С), давление водорода в рабочей камере снижали до значения, критического для данной температуры. В соответствии с диаграммой состояния системы Pd–H, испытываемый образец теперь представлял собой ненаклепанную  $\beta$ -фазу по всему своему объему.

Далее в изотермических условиях проводили непрерывную откачку водорода из рабочей камеры, пока значение удельного электросопротивления не становилось равным таковому для чистого палладия. После завершения откачки водорода образцы охлаждали, рабочую камеру открывали, образцы извлекали, снова шлифовали, полировали, травили и фотографировали микроструктуру. Таким образом было изучено изменение микроструктуры образцов после обратного  $\beta \rightarrow \alpha$  гидридного превращения при 100, 170 и 200 °С.

Пример микроструктуры палладия после обратного  $\beta \rightarrow \alpha$  гидридного превращения при температуре 170 °С представлен на рис. 7. Из рис. 7 можно сделать заключение, что размер зерна палладия после одного цикла обратного  $\beta \rightarrow \alpha$  гидридного превращения остается практически неизменной. Действительно, если средний диаметр зерна до водородной обработки при 100 °С составлял  $6,2 \cdot 10^{-5}$  м, то после нее –  $4,5 \cdot 10^{-5}$  м. Для температуры обработки 170 °С эти цифры составили  $8,9 \cdot 10^{-5}$  м (до) и  $8,4 \cdot 10^{-5}$  м (после); а для 200 °С –  $1 \cdot 10^{-4}$  м и  $0,8 \cdot 10^{-4}$  м, соответственно.



а



б

Рис. 7. Микроструктура палладия до (а) и после (б) обратного  $\beta \rightarrow \alpha$  гидридного превращения при 170 °С [15]

Таким образом, из проведенных экспериментов следует однозначный вывод: обратное  $\beta \rightarrow \alpha$  гидридное превращение в системе Pd–H не вызывает изменения размера зерна палладия.

*Изменения тонкой структуры гидрида палладия при водородофазовом наклепе*

Образцы длиной 28 мм стачивали на 0,2–0,25 мм так, чтобы каждый образец имел плоский продольный шлиф. Подготовленные таким образом образцы отжигали в вакууме при 750 °С в течение 0,5 ч. Затем их подвергали водородной обработке: насыщали водородом «в обход» купола двухфазного состояния. Затем в полученном ненаклепанном малодефектном образце  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> инициировали однократное  $\beta \rightarrow \alpha$  гидридное превращение и последующую полную эвакуацию водорода. После водородной обработки образцы разрезали на мерные отрезки длиной 6 мм, из которых формировали систему образцов с общей плоской поверхностью размерами 6×3,5 мм. Полученную систему образцов юстировали в центре кюветы рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 с компьютерным сбором и обработкой информации в излучении CuK<sub>α</sub>. Дифракционные спектры получали в дискретном режиме с интервалом изменения углов  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ . Экспозиция в каждой точке менялась от 20 с для сильных линий до 60 с для слабых. Использованная методика соответствовала общепринятым стандартам. Результаты обработки экспериментальных результатов приведены на рис. 8 и 9 [16].

Итак, водородофазовый наклеп палладия, достигаемый при водородной обработке, включающий одно полное  $\beta \rightarrow \alpha$  гидридное фазовое превращение и полную эвакуацию водорода из палладия, вызывает характерные изменения тонкой структуры палладия: плотность дислокаций возрастает на ~2 порядка, блоки мозаики измельчаются в ~5 раз и достигают 0,1 мкм, а микроискажения возрастают на порядок.

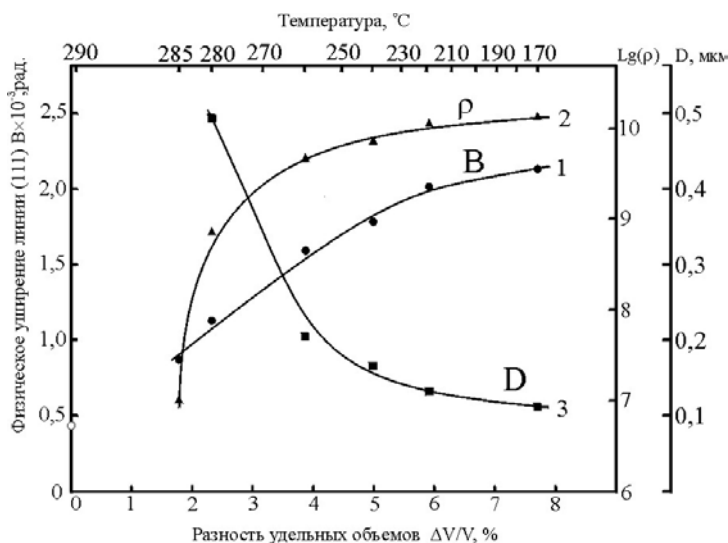


Рис. 8. Зависимость изменения физического уширения (1) линии (111), плотности дислокаций (2), размеров блоков мозаики (3) палладия при водородофазовом наклепе от разности удельных объемов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз и температуры, при обратном  $\beta \rightarrow \alpha$  гидридном фазовом превращении [16]

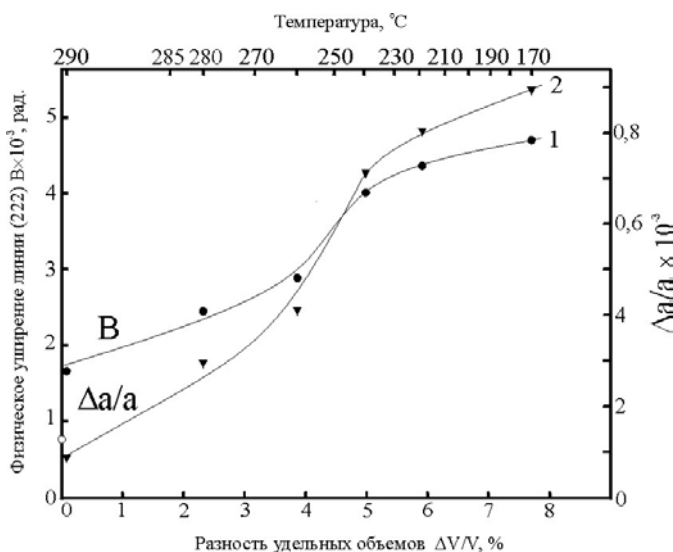


Рис. 9. Зависимость изменения физического уширения (1) линии (222) и величины микроискажений (2) палладия при водородофазовом наклепе от разности удельных объемов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз и температуры, при обратном  $\beta \rightarrow \alpha$  гидридном фазовом превращении [16]

### Влияние водородофазового наклепа на свойства палладия

В работе [14] было показано изменение механических свойств предварительно отожженного палладия (проволока диаметром 0,5 мм) при его ВФН обработке. С этой целью образцы помещали в атмосферу водорода и насыщали водородом. Гидридные  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$  превращения достигали термоциклированием ( $20 \leftrightarrow 250$  °C) в атмосфере водорода. После заданного числа  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$  превращений образцы полностью дегазировали.

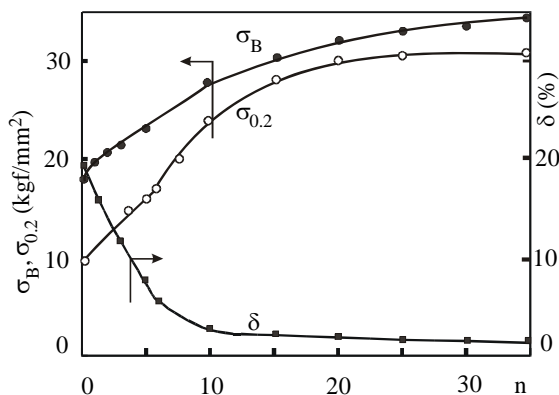


Рис. 10. Изменение механических свойств предварительно отожженного палладия, (из работы [14])

Как видно из рис. 10, по мере увеличения числа фазовых переходов палладий закономерно упрочняется, а его пластичность, соответственно, уменьшается. В итоге при числе циклов фазовых переходов  $n > 30$  предел прочности палладия возрастает почти в 2 раза, предел текучести – почти в 3 раза, а относительное удлинение уменьшается до 1 %.

Таково влияние многократного ВФН на свойства палладия. Для понимания природы влияния водорода на свойства металлических материалов в целом, и палладия в частности, было решено изучить, как повлияет на свойства палладия однократное  $\beta \rightarrow \alpha$  гидридное превращение, инициированное в ненаклепанном  $\beta$ -гидриде палладия, полученном предварительным насыщением палладия водородом «в обход» купола двухфазной области на диаграмме состояния системы Pd-H [17, 18].

Материалом, как и во всех предыдущих экспериментах, служил чистый палладий 99,98 %,  $\varnothing$  0,5 мм. Образцы длиной 165 мм отжигали в вакууме при 750 °С в течение 0,5 ч. Затем их подвергали водородной обработке: насыщали водородом «в обход» купола двухфазного состояния в специальной водородо-вакуумной установке согласно схеме, представленной на рис. 1. Механические испытания образцов после их водородной обработки проводили при комнатной температуре на разрывной машине модели РМУ-0,05-1, длина рабочей части образцов составляла 100 мм. Подробно методика экспериментов описана в [18]. По результатам испытаний, используя стандартные методики, определяли механические характеристики палладия и гидрида палладия: предел прочности  $\sigma_b$ , Н/мм<sup>2</sup>; условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$ , Н/мм<sup>2</sup>; относительное удлинение  $\delta$ , %. Приборная относительная ошибка измерения механических свойств составляла 1–2 %.

Как видно из табл. 1, водородная обработка, проведенная по разработанной методике «в обход» купола двухфазного состояния обеспечила получение гидрида палладия в отожженном состоянии. Действительно, механические свойства полученных гидридов близки к свойствам исходного отожженного палладия.

Таблица 1

Механические свойства отожженного палладия и гидрида палладия [18]

№ п/п	Материал	Обработка	Предел прочности $\sigma_b$ , Н/мм <sup>2</sup>	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ , Н/мм <sup>2</sup>	Относительное удлинение $\delta$ , %
1	Pd	отжиг при 750 °С, 0,5 ч	188	38	33
2	PdH <sub>0,69</sub>	насыщение водородом отожженного палладия «в обход» купола при 310 °С, $P_{H_2 \max} = 2,3$ МПа	179	37	35
3	PdH <sub>0,69</sub>	насыщение водородом отожженного палладия «в обход» купола при 350 °С, $P_{H_2 \max} = 2,3$ МПа	200	31	34



Итак, гидрид палладия по своей природе в отожженном состоянии является мало прочным и высоко пластичным материалом. Подчеркнем не тривиальность этого результата, так как традиционно считается, что гидриды являются исходно хрупкими материалами [19].

Далее для экспериментов были выбраны образцы без предварительного отжига, т. е. «нагартованные», в состоянии поставки. Степень деформации таких образцов составляет 95 %. После измерения механических свойств исходного, нагартованного палладия в состоянии поставки, (их уровень составил  $\sigma_b = 302 \text{ Н/мм}^2$ ,  $\sigma_{0,2} = 236 \text{ Н/мм}^2$ ,  $\delta = 1\%$ ), экспериментальные образцы и образцы-свидетели помещали в рабочую камеру специальной водородо-вакуумной установки. Рабочую камеру вакуумировали, образцы нагревали до  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . При этой температуре в рабочую камеру подавали водород со скоростью  $0,1 \text{ МПа/мин}$  до давления  $2,5 \text{ МПа}$ . Иными словами, образцы наводороживали таким образом, что они претерпевали прямое гидридное фазовое  $\alpha \rightarrow \beta$  превращение. По достижении давления  $2,5 \text{ МПа}$  делали изотермобарическую выдержку, отслеживая изменение удельного электросопротивления образца-свидетеля, до полного насыщения деформированного палладия водородом. Механические свойства наклепанного  $\beta$ -гидрида палладия, как оказалось, имеют следующие характеристики:  $\sigma_b = 280 \text{ Н/мм}^2$ ,  $\sigma_{0,2} = 180 \text{ Н/мм}^2$ ,  $\delta = 1 \%$ . Рекристаллизационный отжиг каждой партии полученного упрочненного  $\beta$ -гидрида палладия (3 образца) осуществляли сразу и непосредственно в установке ВВУ-3 путем их нагрева со скоростью  $4\text{--}5^\circ\text{C/мин}$  в водороде ( $P_{\text{H}_2} = 2,5 \text{ МПа}$ ) до заданной температуры, выбранной из интервала  $170\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ . После стабилизирующей выдержки (5 мин) образцы отжигали в течение 90 мин. По окончании рекристаллизационного отжига рабочую камеру без откачки водорода охлаждали сначала вместе с печью до  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Затем образцы извлекали из печи, охлаждали на воздухе до комнатной температуры и сразу же испытывали на разрывной машине. Возврат механических свойств исходно упрочненного гидрида палладия особенно наглядно виден на рис. 11.

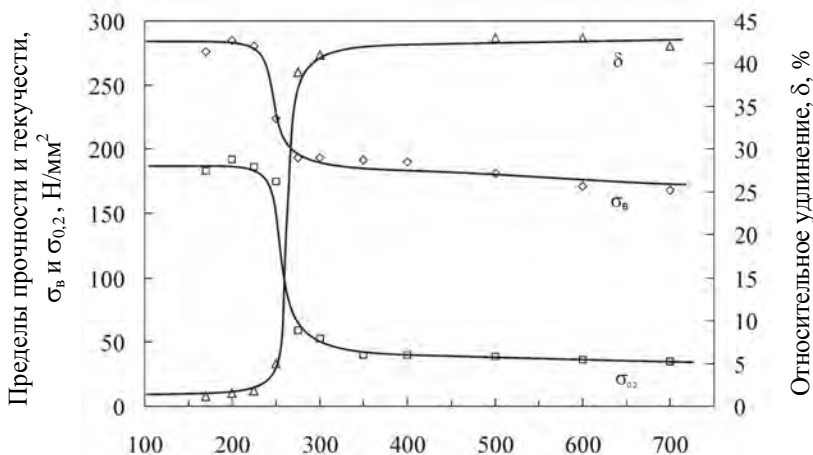


Рис. 11. Возврат механических свойств упрочненного

$\beta$ -гидрида палладия при отжиге в водороде

Весьма интересно, что гидрид палладия после рекристаллизационного отжига обладает еще более высокой пластичностью ( $\delta = 42\%$ ), чем наклепанный гидрид палладия ( $35\%$ ) и отожженный палладий ( $\delta = 37\%$ ).

В связи с этим было решено измерить модуль упругости  $\beta$ -гидрида палладия в исходном состоянии поставки, отожженного палладия, и палладия, насыщенного водородом до состава  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> «в обход» купола двухфазного состояния.

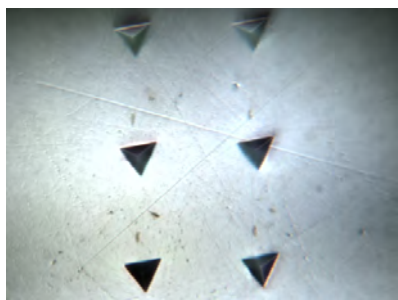
Для этого, образцы палладия чистотой 99,98 % площадью 10×10 мм были вырезаны из палладиевой пластины толщиной 2,7 мм. Один из образцов был оставлен в исходном состоянии – после прокатки, остальные были подвергнуты отжигу при 700 °С в течение 1 ч для снятия наклепа и остаточных напряжений. Далее на всех образцах были приготовлены металлографические шлифы 14 класса (шероховатость поверхности не превышала 100 нм).

Два образца: исходный и отожженный сразу же испытали на приборе Nano Indenter G200. Испытания проводились индентором Берковича с радиусом затупления в вершине 230 нм при постоянной скорости деформации 0,05 с<sup>-1</sup> с максимальной глубиной внедрения 2 мкм.

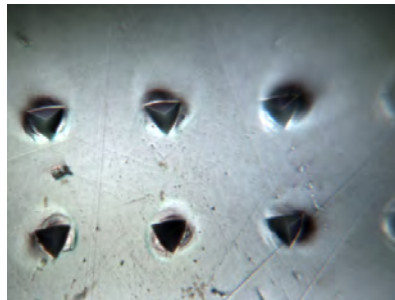
Два других отожженных образца с приготовленными металлографическими шлифами насыщали водородом в таких условиях, при которых фигуративная точка системы не попадает в двухфазную ( $\alpha$ + $\beta$ )-область.

Первый образец был подвергнут измерениям через 36 ч после выдержки на воздухе. Второй образец был помещен в рабочую камеру наноиндентора непосредственно после изъятия из контейнера с водородом, но вследствие технологии работы наноиндентора Nano Indenter G200 подвергся испытаниям через 12 ч.

На рис. 2 представлена поверхность исходного (а) и отожженного (б) шлифов после испытаний на наноинденторе. Очевидно, что поверхность металлографического шлифа в результате предварительного отжига в вакууме не деформировалась. При этом, если вокруг отпечатков индентора на исходном палладии деформации также не наблюдается, то вокруг отпечатков индентора на отожженном палладии деформация хорошо видна (рис. 2,б). Это само по себе свидетельствует о том, что материал после отжига стал намного «мягче». Действительно, среднее значение нанотвердости для исходного образца составляет 1,695 ГПа, тогда как у отожженного это значение на 25 % меньше, и составляет 1,213 ГПа. При этом модуль упругости также отличается: для случая исходного образца он составляет 133 ГПа, для отожженного – 128 ГПа.



а



б

Рис. 12. Поверхность исходного, в состоянии поставки (а) и отожженного (б)

металлографических шлифов после наноиндентирования.  $\times 1000$  [20]

На рис. 13 представлен фрагмент поверхности шлифа, насыщенного водородом до состава  $\beta$ -гидрида.

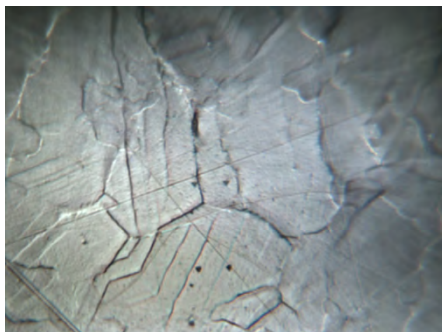


Рис. 13. Поверхность шлифа отожженного образца, после насыщения водородом до состава  $\beta$ -фазы «в обход» купола двухфазной области,  $\times 1000$  [20]

Видно, что при насыщении водородом на шлифе проявились границы зерен, а в пределах отдельно взятых зерен появились полосы скольжения. Это согласуется с данными работы [21], в которой методикой оптической микроскопии *in situ* исследовано выявление границ зерен в палладии при насыщении водородом. Такой эффект является результатом того, что возникающие в образце внутренние ВК-напряжения, обусловленные разностью концентраций водорода во внешних и внутренних слоях образца, релаксировали путем сдвига зерен (подробнее об этом явлении см. в [22]). Отсутствие поверхностного рельефа в теле зерен свидетельствует о том, что фигуративная точка образца обошла двухфазную область.

Наноиндентирование гидрида палладия показало следующие результаты. Также, как и в случае отожженного образца чистого палладия, вблизи поверхности значение нанотвердости выше, чем в более глубоких нанослоях. При этом среднее значение нанотвердости  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> меньше, чем нанотвердость чистого палладия и составило 0,897 ГПа на образце, подвергшемся испытаниям после 36 ч выдержки на воздухе, и 0,842 ГПа для образца, испытанного после 12 часовой выдержки в наноинденторе. Эти значения меньше нанотвердости чистого отожженного палладия (1,213 ГПа) на 30 %.

Модуль упругости сплава  $\beta$ -PdH<sub>x</sub>, испытанного через 36 ч после извлечения из среды водорода, совпадает с измеренным значением модуля упругости чистого палладия и составляет 128,0 ГПа. Модуль упругости образца  $\beta$ -PdH<sub>x</sub>, испытанного через 12 ч после извлечения из среды водорода, меньше, и составляет 124,8 ГПа.

Было сделано предположение, что значение модуля упругости  $\beta$ -гидрида палладия действительно, понижено по сравнению с модулем отожженного палладия, но увеличивается по мере эвакуации водорода из образца в процессе выдержки на воздухе.

Чтобы проверить эту гипотезу, были проведены дополнительные рент-

генофазовые исследования образцов  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> размерами (10×5×0,27)мм, полученных по описанной выше методике насыщения водородом в «обход» купола двухфазного состояния. После насыщения, их извлекли из рабочей камеры ВВУ-3 и подвергли рентгенофазовому анализу – непосредственно после насыщения, затем через 24 и 48 ч выдержки на воздухе. Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре ДРОН-3, в отфильтрованном медном излучении ( $\text{Cu } k_{\alpha} = 1,54181 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu } k_{\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Дифрактометр снабжен программой оцифровки рентгеновских спектров. Дифрактограммы были записаны при одинаковых режимах.

Анализ показал, что состав образцов не менялся в течение 24 ч после извлечения из среды водорода, первые существенные изменения на рентгенограммах начались после выдержки 48 ч. Следовательно, действительно, существует тенденция к понижению модуля упругости палладия, насыщенного водородом «в обход» купола двухфазной области. Различия в значениях модулей упругости образцов  $\beta$ -PdH<sub>x</sub>, испытанных через 12 и 36 ч выдержки на воздухе, объясняются процессами перераспределения водорода в образцах, но не процессами дегазации водорода из них.

### Выводы

1. Проведены комплексные, систематические, многолетние исследования гидридных превращений и их продуктов в термодинамически открытой системе Pd-H, являющейся модельной системой для изучения основных закономерностей взаимодействия водорода с палладием.

2. Несмотря на то, что система Pd-H принципиально отличается от классических сталей и сплавов, однако, в ней работают общие кинетические и морфологические закономерности фазовых превращений в твердом теле.

3. Особую роль в системе Pd-H играют водородофазовые и водородоконцентрационные напряжения. В развитии гидридных превращений они являются причиной сильного изменения скорости гидридного превращения с изменением температуры, сглаживания поверхностного рельефа, смены механизма превращения.

4. Водородофазовый наклеп палладия при однократном гидридном превращении не влияет на размеры зерен палладия, но существенным образом изменяет его тонкую структуру, увеличивая плотность дислокаций на ~2 порядка, измельчая блоки мозаики в ~5 раз, и увеличивая микроискажения на порядок.

5. Свойства гидрида палладия сильно зависят от предыстории его обработки. Гидрид палладия в отожженном состоянии является малопрочным и высокопластичным материалом. Насыщение водородом исходно нагартованного палладия позволяет получить  $\beta$ -гидрид в сильно упрочненном виде, ( $\sigma_{\text{в}} = 280 \text{ Н/мм}^2$ ,  $\sigma_{0,2} = 180 \text{ Н/мм}^2$ ,  $\delta = 1\%$ ).

6.  $\beta$ -гидрид палладия после рекристаллизационного отжига обладает более высокой пластичностью ( $\delta = 42\%$ ), чем отожженный палладий ( $\delta = 37\%$ ).

7. Наноиндентирование отожженного палладия и его ненаклепанного  $\beta$ -гидрида показало, что модуль упругости имеет тенденцию к уменьшению

в сплавах палладия с водородом. Так, у ненаклепанного  $\beta$ -гидрида палладия, полученного насыщением палладия водородом «вне» купола двухфазной области, модуль упругости равен 124,8 ГПа, а модуль упругости отожженного чистого палладия составляет 128 ГПа.

### Список литературы

1. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985.
2. Водородная технология титановых сплавов / А. А. Ильин, Б. А. Колачев, В. К. Носов, А. М. Мамонов; Под общей редакцией чл.-корр. РАН А. А. Ильина. М.: МИСИС, 2002.
3. Progress in Hydrogen Treatment of Materials (Ed. V. A. Goltsov) (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001).
4. Goltsov V. A. (in Progress in Hydrogen Treatment of Materials) (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001).
5. Гольцов В. А. Фундаментальные основы водородной обработки материалов // Альтернативная энергетика и экология. 2014, № 1 (141). С. 42–69.
6. Жиров Г. И., Гольцова М. В. Экспериментальное подтверждение явления термо-баро-упруго-диффузионного равновесия превращающихся фаз при гидридных превращениях // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 94, № 1. С. 70–74.
7. Vike E., Brodovskiy Kh. (V kn.: Vodorod v metallakh: Moskva: Mir: 1981) (Russian translation).
8. Goltsova M. V., Artemenko Yu. A., Zhiron G. I. Hydride transformations: nature, kinetics, morphology (in Progress in Hydrogen Treatment of Materials) (Donetsk: Kassiopeya Ltd.: 2001).
9. Гольцова М. В., Артеменко Ю. А., Жиров Г. И. Гидридные превращения: природа, кинетика, морфология // Альтернативная энергетика и экология. 2014, № 1 (141). С. 70–84.
10. Альтернативная энергетика и экология. Международный научный журнал. Специальный выпуск. 2014, № 1 (141).
11. Гольцов В. А., Рыбалка С. Б., Васильев А. Г. Индуцированные водородом диффузионные фазовые превращения в интерметаллических сплавах гидридообразующих и негидридообразующих металлов // Альтернативная энергетика и экология. 2014, № 1 (141). С. 175–197.
12. Гольцова М. В., Артеменко Ю. А., Смирнов Л. И. О критическом замедлении диффузии водорода в системе палладий–водород // Физика металлов и металловедение. 2000. Т. 89, № 2. С. 71–74.
13. Golt'sov V. A., Timofeev N. I. Sposob uprochneniya gidridoobrazuyushchikh metallov i splavov Authors' Certificate 510529 SSSR (Published April 15, 1976) (in Russian).
14. Гольцов В. А. Явления, обусловленные водородом и индуцированными им фазовыми превращениями // Взаимодействие водорода с металлами / Отв. ред. А. П. Захаров. М.: Наука, 1987. С. 264–292.
15. Гольцова М. В., Жиров Г. И. Изменение зеренной и тонкой структуры палладия в результате водородофазового наклепа // Металловедение и тер-

мическая обработка металлов. 2007, № 3 (621). С. 49–54.

16. Zhirov G. I., Goltsova M.V., Shatalova G. E. Hydrogen phase naklep influence on palladium grain and fine structures // International Journal of Hydrogen Energy. 2006. Vol. 31. Issue 2. P. 231–236.

17. Гольцова М. В., Жиров Г. И. Изменение механических свойств упороченного  $\beta$ -гидрида палладия при его отжиге в водороде // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013, № 6.

18. Жиров Г. И. Отожженный и водородофазонаклепанный гидрид палладия: методики получения и механические свойства // ФТВД. 2003. Т. 13, № 2. С. 71–82.

19. Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С. Химия гидридов. М.: Химия, 1969.

20. Гольцова М. В., Любименко Е. Н., Толмачева Г. Н., Жиров Г. И. Модуль упругости и нанотвердость ненаклепанного гидрида палладия // Металлофизика и новейшие технологии. 2015. Т. 37, № 8. С. 1135–1146.

21. Goltsova M. V., Artemenko Yu. A., Zaitsev V. I. Kinetics of reverse  $\beta \rightarrow \alpha$  hydride transformations in thermodynamically open palladium–hydrogen system // J. Alloys & Compounds. 1999. Vol. 293–295. P. 379–384.

22. Жиров Г. И., Гольцова М. В. Сдвиг зерен в палладии и сплавах  $\text{PdH}_x$  при водородных ударах // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 94, № 3. С. 66–71.

## **HYDRIDE TRANSFORMATIONS IN THE Pd-H SYSTEM. STRUCTURE AND PROPERTIES OF PALLADIUM AND PALLADIUM HYDRIDE**

*M. V. Goltsova, H. I. Zhirov*

Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus  
m\_goltsova@mail.ru

Pure palladium is a monomorphic plastic metal, which does not undergo phase transitions, so the possibilities of its treatment are very limited. In the early 1970s it was shown that the structure and properties of palladium can be varied and controlled by manageable and reversible hydrogen treatment. Specificity of hydrogen action is as follows. If the palladium is saturated with hydrogen by the way of "bypassing" biphasе diagram cupola then continuous series of solid solutions is formatted and lattice crystal will grow gradually, without decomposition of the solid solution. If palladium is saturated with hydrogen by such a way that the figurative point crosses the two-phase cupola, a hydride  $\alpha \rightarrow \beta$  transformation: in  $\alpha$ -phase which has a lower specific volume, a  $\beta$ -phase with larger specific volume generates and grows. As a result hydrogen-phase naklep (HPN), i.e. palladium hardening de-

velops, and palladium plasticity decreases. By increasing the number of phase transitions it is possible to strength palladium and accordingly to decrease ductility. When the number of cycles of phase transitions  $n > 30$ , the tensile strength of palladium increases almost 2 times; the yield strength does about 3 times and the elongation is reduced to 1 %.

Single  $\beta \rightarrow \alpha$  hydride phase transformation initiated in low defect annealed palladium hydride, also strongly modifies the fine structure of metal. As shown by X-ray analysis, a resulting palladium dislocation density increases by  $\sim 2$  order, mosaic blocks are crushed in  $\sim 5$  times and reach 0,1 mcm. Microdistortions increases by an order.

Palladium hydride properties strongly dependent on the method of saturating metal with hydrogen and from prehistory processing. In our work with co-workers there has been experimentally shown that annealed low-defect  $\beta$ -hydride of palladium obtained "bypassing" the cupola of two-phase state on the Pd-H diagram is very plastic material, with properties comparable to that of annealed palladium. However, initial saturation with hydrogen allows to obtain highly hardened cold-worked palladium  $\beta$ -hydride with the following mechanical characteristics:  $\sigma_b = 280 \text{ H/MM}^2$ ,  $\sigma_{0,2} = 180 \text{ H/MM}^2$ ,  $\delta = 1\%$ . There will be also reported experimental results of hydrogen degassing rate research when palladium hydride is exposure in air, and there will be shown that HPN stabilizes palladium hydride, slowing the degassing of a hydrogen.

The results presented in the paper, are important for the safety operation of hydrogen energy technologies, and to the general scientific understanding of hydrogen interaction with metals.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА И ИЗДЕЛИЙ ГИДРИДА ЦИРКОНИЯ ПОРОШКА ПАЛЛАДИЯ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ЦИКЛАХ ГИДРИРОВАНИЯ-ДЕГИДРИРОВАНИЯ С РАЗВИТИЕМ ПРЯМОГО И ОБРАТНОГО $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Д. В. Чулков, П. Г. Бережко, А. Ю. Постников, А. С. Мирясов, Ю. В. Шебалова

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской обл.  
chulkov\_vniief@mail.ru

*Представлены результаты рентгенодифракционного исследования микроструктурных изменений порошка палладия при последовательных циклах гидрирования-дегидрирования с развитием прямого и обратного  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  превращений. Анализ микроструктуры проводили на базе полнопрофильного метода моделирования дифракционной картины Whole Powder Pattern Modelling. В качестве рабочих режимов гидрирования и дегидрирования выбраны условия, для которых ранее на массивных образцах палладия было экспериментально установлено явление, так называемого, водородофазового наклепа. Полученные экспериментальные результаты показали, что многократная циклическая водородная обработка (десять циклов) порошка палладия фракции менее 63 мкм не приводит к водородофазовому наклепу. Наибольшее изменение плотности дислокаций и среднего размера ОКР наблюдается при проведении первых двух последовательных циклов гидрирования – дегидрирования.*

## Введение

В 70-е годы XX века была выдвинута гипотеза и экспериментально подтверждено существование явления управляемого водородофазового наклепа (ВФН) [1]. Данное явление состоит в управляемом переходе металлов в высокопрочные структурные состояния с особыми физическими свойствами, обусловленными воздействием на металл водорода и индуцированных им фазовых превращений. ВФН протекает с развитием внутренней пластической деформации вследствие разности удельных объемов образующихся фаз, а также вследствие формирования локальных градиентов концентрации водорода в матрице металла [2].

Явление ВФН было отмечено и изучено на массивных образцах палладия таких, например, как проволока [3, 4], фольга [5] и монокристаллическая пленка [6]. Было показано, что в определенных условиях как прямое  $\alpha \rightarrow \beta$ , так и обратное  $\beta \rightarrow \alpha$  гидридное превращение массивных образцов палладия может приводить к сильной пластической деформации материала. Существование пластической деформации при водородной обработке палладия подтверждалось как прямыми наблюдениями с использованием просвечивающей



электронной микроскопии [7], так и косвенными методами, одним из которых являлся метод рентгеновской дифракции.

В работе [5] в результате проведения гармонического анализа дифракционного профиля рефлекса (200) палладия было установлено, что ВФН палладиевой фольги ( $10,0 \times 5,0 \times 0,1$  мм) при проведении прямого  $\alpha \rightarrow \beta$  и обратного  $\beta \rightarrow \alpha$  гидридного превращения сопровождается увеличением плотности дислокаций  $\rho$  и среднеквадратичной микродеформации  $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$ , а также уменьшением размера блоков мозаики  $D$ . При этом было отмечено, что при развитии обратного  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения имеет место не только наследование дефектов  $\beta$ -фазы, но и их дополнительное продуцирование [5].

В работе [3] с целью исследования явления ВФН при проведении обратного  $\beta \rightarrow \alpha$  гидридного превращения при различных температурах десорбции водорода из палладиевой проволоки методом аппроксимации был проведен анализ дифракционных профилей рефлексов (111) и (222) палладия. Для этого в качестве объекта исследования использовали плоский образец, изготовленный из ряда продольно сточенных палладиевых проволок ( $6 \times 0,25$  мм). Было показано, что при снижении температуры десорбции водорода от 285 до 170 °С увеличивается плотность дислокаций  $\rho$  и микродеформации  $\frac{\Delta a}{a}$ , а также уменьшаются размеры блоков мозаики  $D$ .

Следует отметить, что рентгенодифракционные методы анализа могут предоставить весьма ценную информацию о микроструктуре исследуемого материала. Однако, используемые в работах [3, 5] «классические» [8] методы основаны на достаточно грубых модельных приближениях. Определяемые таким образом параметры микроструктуры весьма сложно интерпретировать в рамках понятий материаловедения [9]. Более того, данные параметры характеризуются низкой точностью и фактически позволяют лишь качественно описать микроструктуру исследуемого поликристаллического материала. С целью более точного и корректного описания микроструктуры на рубеже 20–21 веков были развиты несколько методов, основанных на анализе полного профиля рентгеновской дифрактограммы. На сегодняшний день, возможно, самым эффективным из них является метод Whole Powder Pattern Modelling (WPPM) [10], который позволяет моделировать дифракционную картину из первых принципов на базе параметров моделей, комплексно описывающих микроструктуру исследуемого кристаллического материала и имеющих четко определенный физический смысл.

Целью настоящей работы являлось рентгенодифракционное исследование микроструктурных изменений, возникающих в порошковых образцах палладия (фракции менее 63 мкм) при проведении последовательных циклов гидрирования – дегидрирования с развитием прямых и обратных  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  превращений. В качестве рабочих режимов гидрирования и дегидрирования выбраны такие, для которых на массивных образцах палладия было экспериментально подтверждено существование явления ВФН [3, 5]. Для рентгенодифракционного анализа микроструктуры использовали метод WPPM.

### Объект исследования

В качестве объекта исследования использовали порошок палладия ППд-1 марки ПдАП-1 по ГОСТ СТО 00195200-040-2008 с содержанием палладия не менее 99,97 % масс. Для удаления крупных частиц из общей массы порошка палладия его просеивали через сито с размером ячейки 63 мкм. Для исследований использовали фракцию порошка менее 63 мкм, которая составила 90–95 % от общей массы исходного порошка палладия ППд-1.

### Проведение циклов прямых и обратных $\alpha \rightleftharpoons \beta$ гидридных превращений

Гидрирование образцов порошка палладия с развитием прямого  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения проводилось на стеклянной вакуумной установке типа Сиверта при температуре  $\sim 300$  К и начальном давлении дейтерия  $\sim 1$  атм. Перед насыщением проводилась предварительная активация порошка при температуре 473 К в течение 0,5 ч. Скорость гидрирования определяли по скорости уменьшения давления и процесс прекращали, когда устанавливалось равновесие в системе «металл-газ». Объем поглощенного газа для всех образцов был примерно одинаковым и соответствовал атомному отношению D/Pd, равному примерно 0,63 ( $\beta$ -фаза дейтерида палладия). Обратное  $\beta \rightarrow \alpha$  превращение осуществлялось без извлечения порошка из реакционной ампулы при постепенном увеличении температуры до 473 К. Скорость дегидрирования определяли по скорости увеличения давления. После достижения постоянного давления порошок палладия выдерживали 0,5 часа при 473 К в условиях динамического вакуума. Таким образом, после проведения цикла  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  гидридного превращения получали полностью дегазированный порошок палладия. В настоящей работе было проведено десять последовательных циклов гидрирования – дегидрирования. После проведения части циклов производили отбор проб для исследования порошка палладия методом рентгеновской дифракции.

### Дифракционный эксперимент и пробоподготовка

Регистрацию дифрактограмм проводили на лабораторном порошковом дифрактометре (ДРОН-7, производства ОАО «НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) в геометрии на отражение Брэгга – Брентано с использованием дублетного рентгеновского  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения. В качестве счетчика рентгеновских квантов использовали точечный сцинтиляционный детектор. При этом ток рентгеновской трубки составлял 35 мА, напряжение – 40 кВ.

С целью регистрации практически симметричного инструментального профиля в исследуемой области дифракционных углов  $2\Theta (\sim 35 - 130^\circ)$  [15] в оптической схеме дифрактометра использовали достаточно узкие щели (расхождение:  $1^\circ$ , первичная щель Соллера:  $1,5^\circ$ ; антирассеивающая щель: 1 мм; вторичная щель Соллера:  $1,5^\circ$ ; приемная щель – 0,25 мм). Данная установка оптической схемы оставалась неизменной при регистрации дифрактограмм образцов палладия.

С целью сокращения времени эксперимента рефлексы стандарта – гексаборида лантана (111), (210), (300), (310), (321), (410), (421), (510) и палладия (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) и (420) регистрировали по отдельности. Время экспозиции для каждого рефлекса устанавливалось таким, чтобы абсолютная интенсивность соответствовала примерно 10 000 импульсов.

Пробоподготовка образцов порошка палладия проводилась следующим образом. Просеянный порошок перемешивали пестиком в агатовой ступке в течение нескольких минут с добавлением этилового спирта. Полученную суспензию закладывали в углубление кюветы для съемки, которую после осушки образца закрепляли вертикально на держателе гониометра. Все изготовленные образцы порошка палладия визуально имели гладкую поверхность. С целью уменьшения влияния текстуры во время регистрации дифрактограмм образцы вращались в плоскости, параллельной оси гониометра.

### Рентгенодифракционный метод анализа микроструктуры Whole Powder Pattern Modelling

Метод WPPM [11] реализован в программном обеспечении PM2K (Университет Тренто, Италия) [12]. Метод WPPM работает напрямую с экспериментальными данными, включает в себя преобразование Фурье и стратегию уточнения параметров с использованием нелинейного метода наименьших квадратов (МНК). Преобразование Фурье позволяет одновременно использовать в расчетах все существующие модели микроструктуры, описывающие уширение и форму дифракционного профиля. В настоящей работе хорошее согласование теоретической модели с экспериментальными данными было получено при использовании моделей микроструктуры [13], описывающих дислокации и дефекты упаковки в соответствии с теориями Уилкинса (Wilkins) и Уоррена (Warren) соответственно, а также функцию распределения размера области когерентного рассеяния (ОКР).

Профиль рефлекса является результатом свертки инструментальной функции и функций, описывающих микроструктуру порошкового материала. В Фурье-пространстве операция свертки функций представляется произведением Фурье-трансформант и применительно к микроструктуре порошка палладия интенсивность профиля дифракционного максимума может быть представлена как [13]:

$$I_{hkl}(s) = k(s) \int T^{IP}(L) A_{hkl}^D(L) (A_{hkl}^F + iB_{hkl}^F) A^S(L) e^{2\pi i L s} dL, \quad (1)$$

где  $L$  – Фурье переменная;  $s$  – переменная обратного пространства, сопряженная с  $L$  ( $s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} - \frac{2 \sin \theta_B}{\lambda}$ , где  $\theta_B$  – угол Брэгга,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения);  $k(s)$  – функция от  $s$  (включает Поляризационный фактор, фактор Лоренца и квадраты модулей структурных факторов);  $hkl$  – кристаллографические индексы Миллера,  $T^{IP}$  – Фурье-трансформанта инструментальной функции;  $A_{hkl}^D$ ,  $(A_{hkl}^F + iB_{hkl}^F)$  и  $A^S(L)$  – Фурье-трансформанты дислокаци-

онной модели, модели дефектов упаковки и модели распределения размера ОКР соответственно.

Инструментальный профиль был экспериментально определен, с использованием стандарта – гексаборидаланта на (SRM 660b, Национальный институт стандартов и технологий, США) [14]. Ширина и форма рефлексов инструментального профиля были определены аппроксимацией профильной функцией «псевдо-Фойгта» (Voigt), с использованием программного обеспечения РМ2К. Тренды полной ширины на половине высоты (ПШПВ) и параметра формы  $\eta$  как функции от  $2\Theta$  параметризовали в соответствии с функциями Кальоти [15]. Фурье-трансформанта инструментального профиля  $T^{IP}(L)$  была определена аналитически в программе РМ2К и впоследствии использовалась фиксированной при моделировании дифрактограмм палладия.

В настоящей работе преобладающий вклад в общее уширение рефлексов палладия вносили параметры модели Уилкинса. Введение в функциональный код РМ2К моделей Уоррена и распределения размера ОКР способствовало улучшению согласования теоретической дифрактограммы с экспериментальными данными. Однако, следует отметить, что точность параметров, соответствующих вторичным вкладам в уширение рефлексов является более низкой по сравнению с первичным. При моделировании распределения размера ОКР  $g(D)$  использовали дельта – функцию  $\delta(\mu)$  в приближении сферической формы ОКР:

$$g(D) = \delta(\mu), \quad (2)$$

где  $\mu$  – средний размер ОКР (диаметр).

Фурье-трансформанты распределения размера ОКР  $A^S(L)$  и модели Уоррена ( $A_{hkl}^F + iB_{hkl}^F$ ) представлены в [13]. Далее по тексту подробнее остановимся на математическом представлении и физической интерпретации параметров модели Уилкинса. В соответствии с теорией Уилкинса Фурье-трансформанта дислокационной модели представляется выражением [16]:

$$A_{hkl}^D(L) = \exp \left[ -\frac{\pi}{2d_{hkl}^2} |\bar{b}|^2 \bar{C}_{\{hkl\}} \rho f^* \left( \frac{L}{R_e} \right) L^2 \right], \quad (3)$$

где  $d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние;  $|\bar{b}|$  – модуль вектора Бюргерса;  $\bar{C}_{\{hkl\}}$  – средний фактор контраста дислокаций;  $\rho$  – плотность смешанных дислокаций (краевых и винтовых);  $R_e$  – эффективный внешний радиус отсечки;  $f^* \left( \frac{L}{R_e} \right)$  – функция Уилкинса;  $L$  – Фурье переменная.

Эффективный внешний радиус отсечки  $R_e$  [17] характеризует протяженность упругого деформационного поля, распространяющегося от дислокаций. Интерес представляло определение параметра Уилкинса как  $R_e \sqrt{\rho}$  [17]. Значение параметра от  $\sim 1$  до 3 может являться причиной сильной корреляции между дислокациями, вызванной образованием так называемых геометрически необходимых дислокаций, например дислокационных стенок, диполей

и т. п [18]. Тогда как значение параметра Уилкинса выше 3 может свидетельствовать об ограниченно – хаотическом распределении дислокаций (согласно теории Уилкинса). Чем сильнее корреляция, чем больше экранируется поле данной дислокации упругим взаимодействием с соседними, и тем меньше параметр Уилкинса.

Средний фактор контраста  $\bar{C}_{\{hkl\}}$  позволяет учитывать влияние различной ориентации деформационных полей дислокаций по отношению к направлению дифракционного вектора рассеивания и может быть представлен выражением [19]:

$$\bar{C}_{\{hkl\}} = (f_e \bar{C}_{\{hkl\},E} + (1 - f_e) \bar{C}_{\{hkl\},S}), \quad (4)$$

$$\bar{C}_{\{hkl\},e} = A_e + B_e H, \quad (5)$$

$$\bar{C}_{\{hkl\},s} = A_s + B_s H, \quad (6)$$

$$H = \frac{h^2 k^2 + l^2 k^2 + h^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}, \quad (7)$$

где  $\bar{C}_{\{hkl\},E}$  и  $\bar{C}_{\{hkl\},S}$  – средние факторы контраста краевых и винтовых дислокаций соответственно (для материалов с кубической симметрией кристаллической решетки);  $f_e$  – эффективная доля краевых дислокаций (эффективная мера характера дислокаций);  $hkl$  – кристаллографические индексы Миллера;  $A_e$ ,  $B_e$ ,  $A_s$  и  $B_s$  – коэффициенты, которые рассчитываются из тензора упругости исследуемого порошкового материала при заданной системе скольжения дислокаций.

Кристаллографические плоскости и направления скольжения дислокаций для ГЦК решетки палладия определены [20] системой скольжения  $\langle 110 \rangle \{111\}$ . В программе ANIZC [21], были рассчитаны коэффициенты  $A_e$ ,  $B_e$ ,  $A_s$  и  $B_s$  для краевых и винтовых дислокаций системы скольжения  $\langle 110 \rangle \{111\}$ , используя значения упругих постоянных тензора  $c_{ij}$  палладия ( $c_{11} = 221$ ;  $c_{12} = 171$ ;  $c_{44} = 70,8$  ГПа [22]).

В модели Уилкинса (3) модуль вектора Бюргерса  $|\bar{b}|$  определяли [20] для полных дислокаций, как расстояние между двумя соседними узлами ГЦК решетки палладия в направлении  $[110]$ :

$$|\bar{b}| = \frac{\sqrt{2}a}{2}, \quad (8)$$

где  $a$  – параметр элементарной ячейки.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

В результате решения задачи оптимизации в РМ2К нелинейным МНК для всех исследуемых образцов порошка палладия были уточнены параметры дислокационной модели Уилкинса –  $\rho$ ,  $R_e$ ,  $f_e$ ; параметры модели дефектов упаковки Уоррена – концентрации деформационных  $\alpha$  и двойниковых  $\beta$  дефектов

упаковки; средний размер ОКР, параметр элементарной ячейки (модуль вектора Бюргерса), сдвиг образца, интенсивности рефлексов и коэффициенты полинома Чебышева (описывающие фон дифрактограммы). Процесс минимизации контролировали, используя критерии  $GoF$  и  $R_{wp}$ , а также по виду кривой разности экспериментальной и теоретической дифрактограммы [23]. В качестве примера на рис. 1 представлен результат моделирования рефлекса (200) палладия. Все (регистрируемые по отдельности) рефлексы палладия (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) и (420) одновременно моделировались при уточнении параметров микроструктуры. Полученные экспериментальные результаты представлены в табл. 1. В скобках около значений параметров указаны среднеквадратичные отклонения, которые относятся к последней значимой цифре и рассчитаны нелинейным МНК.

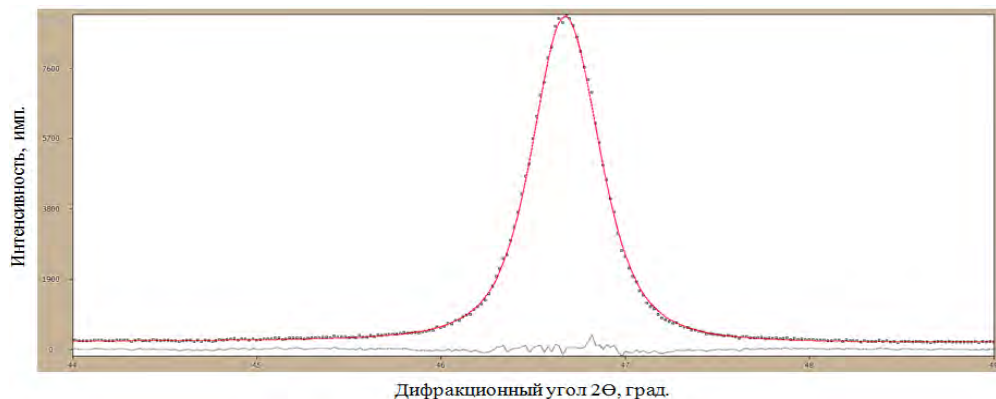


Рис. 1. Моделирование экспериментальной дифрактограммы палладия на примере рефлекса (200) методом WPPM в программе РМ2К. Экспериментальная дифрактограмма отмечена точками, теоретическая – сглаженной кривой; снизу приведена кривая разности значений экспериментальной и теоретической дифрактограмм

Следует отметить, что дифракционные эксперименты проводились без термостатирования образца, и поэтому представленные (см. табл. 1) среднеквадратичные отклонения параметра элементарной ячейки имеют заниженное значение. Измерение температуры в ходе регистрации дифрактограмм проводилось с помощью термопары, закрепленной на держателе образца. При проведении каждого эксперимента температура образца отклонялась не более чем на  $4^{\circ}$ <sup>1</sup>. Учитывая, что температурный коэффициент линейного расширения палладия равен  $1,17 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  и параметр элементарной ячейки чистого палладия соответствует  $3,8902 \text{ \AA}$ , изменение температуры в пределах  $4^{\circ}$  способствовало изменению параметра не более чем на  $1,82 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$  [24]. Можно заключить, что в ходе проведения последовательных циклов  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  гидридных превращений параметр элементарной ячейки ГЦК решетки палладия не изменяется (в пределах погрешности измерения). Значения параметра являются под-

<sup>1</sup> Для отклонения (разности) температуры указываются градусы, не относящиеся к какой-либо определенной шкале (например, Цельсия или Кельвина, прим. редактора).

тверждением того, что исследовалась микроструктура полностью дегазированного палладия. Других кристаллических фаз в ходе проведения качественного рентгенофазового анализа во всех исследуемых образцах не обнаружено.

Таблица 1

Параметры микроструктуры порошка палладия при проведении десяти последовательных циклов  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  – гидридных превращений.

Номер цикла	Модель Уилкинса					$a$ , Å	$\mu$ , нм	Модель Уоррена		GoF, отн. ед.; $R_{wp}$ , %
	$\rho$ , см <sup>-2</sup> · 10 <sup>11</sup>	$R_e$ , нм	$R_e\sqrt{\rho}$ , отн. ед.	$f_e$ , отн. ед.	$ \bar{b} $ , Å			$\alpha$ , %	$\beta$ , %	
0	3,48(7)	10,1 (3)	0,62(2)	0,47(2)	2,75062(4)	3,88997(2)	86,4(15)	0,10(1)	0,64(3)	1,52; 3,34
1	3,86(6)	13,6(3)	0,85(2)	0,32(1)	2,75061(5)	3,88995(2)	71,9(10)	0,15(1)	0,36(3)	1,41; 3,14
2	3,90(6)	13,9	0,87(3)	0,31(1)	2,75061(5)	3,88995(2)	67,0(10)	0,16(1)	0,41(3)	1,53; 3,36
6	3,26(5)	20,8(6)	1,19(4)	0,31(1)	2,75063(5)	3,88998(2)	77,3(14)	0,13(1)	0,43(3)	1,52; 3,36
9	3,36(5)	23,2(6)	1,35(4)	0,28(1)	2,75058(5)	3,88990(2)	74,5(13)	0,15(1)	0,23(3)	1,50; 3,31
10	3,17(4)	28,3(9)	1,59(5)	0,26(1)	2,75060(5)	3,88992(2)	83,8(18)	0,13(1)	0,35(4)	1,46; 3,23

Примечание к табл. 1: в скобках около значений параметров указаны среднеквадратичные отклонения, которые относятся к последней значимой цифре и рассчитаны нелинейным МНК в программе PM2K.

На рис. 2–4 представлены зависимости эффективного внешнего радиуса отсечки, плотности краевых и винтовых дислокаций, среднего размера ОКР, а также плотности смешанных дислокаций от количества циклов  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  гидридных превращений соответственно. При проведении десяти последовательных циклов гидрирования – дегидрирования изменение значения параметра Уилкинса в области 0,62–1,59 (см. табл. 1) может являться причиной сильного дислокационного взаимодействия, обусловленного образованием дислокационных стенок, диполей и т. п. [18]; увеличение эффективного внешнего радиуса отсечки (см. рис. 2) от 10,1 до 26,2 нм характеризует увеличение протяженности упругого деформационного поля, распространяющего от дислокаций. Уменьшение эффективной доли краевых дислокаций (см. табл. 1) свидетельствует об изменении характера дислокаций. Так, при проведении циклической водородной обработки порошка палладия наблюдается монотонное уменьшение плотности краевых дислокаций, которая уменьшается в 2 раза при проведении десяти последовательных циклов (см. рис. 3). Плотность винтовых дислокаций после проведения первого цикла гидрирования – дегидрирования увеличивается на 30 %, не изменяется при проведении второго цикла и уменьшается примерно на 15 % при проведении шести циклов гидрирования – дегидрирования (см. рис. 3). При дальнейшей циклической водородной обработки плотность винтовых дислокаций практически не изменяется вплоть до десяти последовательных циклов.

Следует обратить внимание, что использование дельта – функции распределения размера ОКР является достаточно грубым приближением. В наших исследованиях введение в функциональный код PM2K двух параметрических аналитических функций распределения ОКР (например, логарифмиче-

ской) и их уточнения приводило к нестабильности нелинейного МНК [25]. Тем не менее, полученные оценки среднего размера ОКР при проведении циклической водородной обработки порошка палладия хорошо согласуются с изменением плотности смешанных дислокаций (см. рис. 4). При проведении первого и второго циклов наблюдается уменьшение среднего размера ОКР примерно на 20 %; при проведении шести циклов средний размер ОКР увеличивается на 10 % и в дальнейшем значительно не изменяется. Наблюдаемое согласование среднего размера ОКР и плотности смешанных дислокаций объясняется тем, что образующиеся дислокации могут формировать границы ОКР.

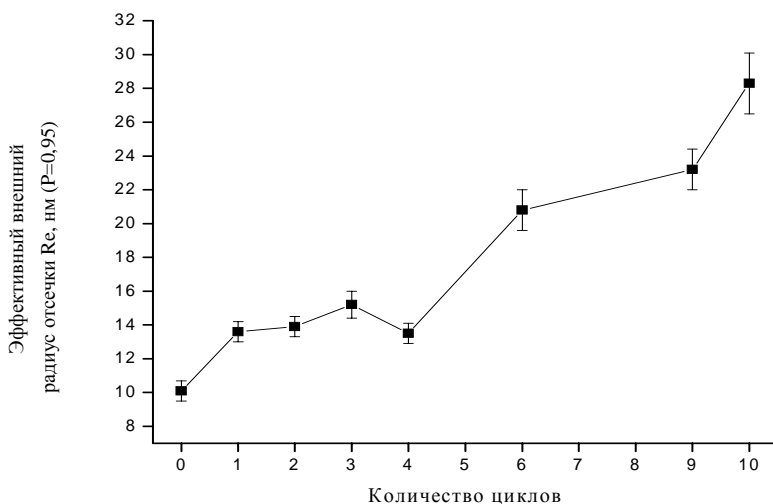


Рис. 2. Изменение эффективного внешнего радиуса отсечки при проведении последовательных циклов  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  гидридных превращений

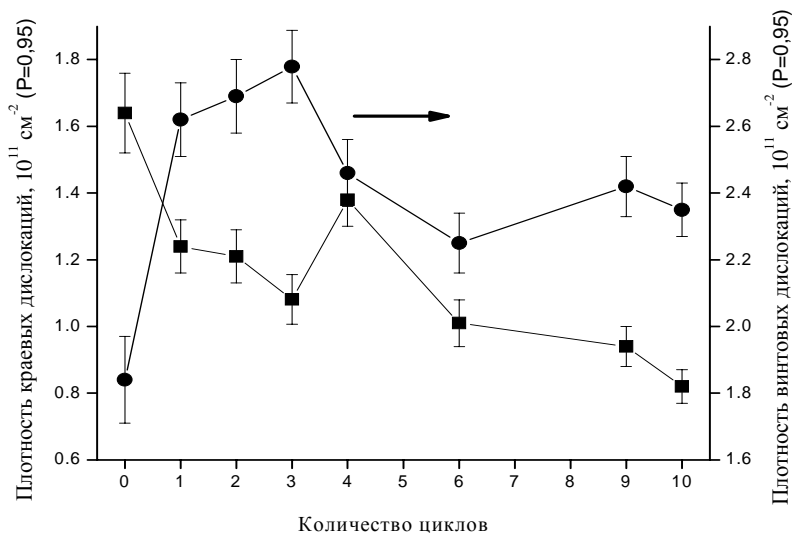


Рис. 3. Изменение плотности краевых (слева) и винтовых (справа) дислокаций при проведении последовательных циклов  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  гидридных превращений



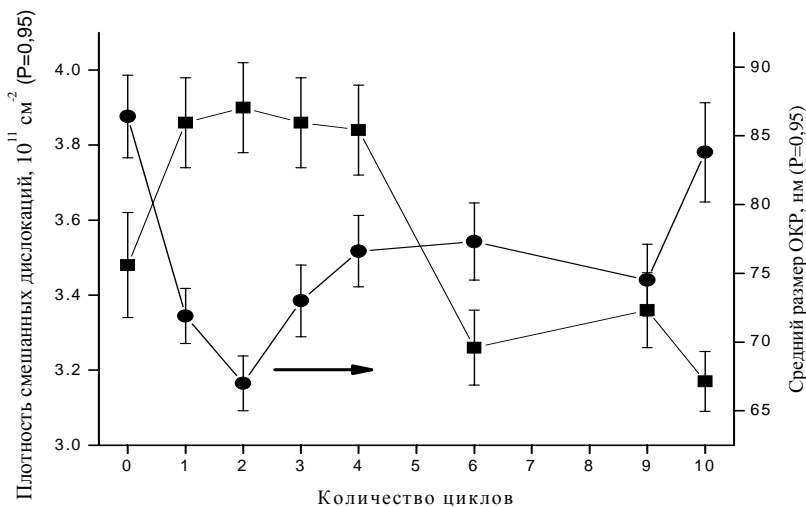


Рис. 4. Изменение среднего размера ОКР (справа) и плотности смешанных дислокаций (слева) при проведении последовательных циклов  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  гидридных превращений

Как отмечалось ранее, мы использовали режимы гидрирования и дегидрирования, для которых в работах наших предшественников на массивных образцах (фольгах, проволоках и т. п.) палладия было экспериментально подтверждено существование явления ВФН [1, 2]. Полученные нами экспериментальные результаты показали, что циклическая водородная обработка порошка палладия не приводит к интенсивной пластической деформации (наклепу) в отличие от массивных образцов, для которых ВФН сопровождался формированием значительных внутренних напряжений, развивающихся вследствие разности удельных объемов превращающихся  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, а также вследствие формирования локальных градиентов концентрации водорода [4]. Тем не менее, наблюдаемое закономерное изменение параметров микроструктуры (см. табл. 1 и рис. 2–4) свидетельствует о явном влиянии водородной циклической обработки (явление ВФН) на микроструктуру порошка палладия. Возможно, в этом случае определяющее значение имеет размер объекта исследования и напряжения, которые возникают в порошковых частицах палладия (фракции менее 63 мкм), имеют большую возможность релаксировать при выходе дислокаций (см. рис. 3) на поверхность порошковых частиц по сравнению с массивными образцами.

В рамках проведенных исследований интересно отметить работы [26–28], в которых указывается, что для увеличения реакционной способности порошка палладия его необходимо подвергнуть последовательным циклам гидрирования – дегидрирования. Так, авторы работы [26] утверждают, что для активации порошка палладия необходимо провести два цикла гидрирования - дегидрирования, авторы работы [27] – несколько циклов (число не указано), авторы работы [28] – десять циклов. Однако, в работах [26–28] не представлены экспериментальные доказательства повышения реакционной способности порошка палладия по отношению к водороду после циклической водородной обработки.

При проведении экспериментов в настоящей работе мы регулярно осуществляли отбор проб порошка палладия из реакционной ампулы. Уменьшение массы порошка при практически постоянном давлении подаваемого в установку дейтерия способствовало увеличению скорости поглощения газа порошком палладия. Поэтому мы не имели возможности зафиксировать возможное изменение реакционной способности палладия, связанное именно с циклической водородной обработкой. Однако, полученные нами экспериментальные результаты по исследованию микроструктуры палладия теоретически могут объяснять возможные причины повышения реакционной способности порошка палладия по отношению к водороду. Во-первых, выход дислокаций на поверхность порошковых частиц палладия при циклической водородной обработке палладия может способствовать активации их поверхности вследствие увеличения числа активных центров, ускоряющих реакцию диссоциативной адсорбции водорода [29]. Во-вторых, упругие деформационные поля растяжения в палладии являются эффективными областями, в которых осуществляется интенсивный захват изотопов водорода [29]. Можно предполагать, что увеличение протяженности упругого деформационного поля дислокаций при циклической водородной обработке палладия может являться причиной увеличения скорости диффузии водорода в кристаллической матрице палладия. Для доказательства или опровержения этого предположения, как, впрочем, и факта увеличения реакционной способности порошка палладия при проведении последовательных циклов гидрирования-дегидрирования мы будем продолжать дальнейшие исследования.

## Выводы

1. Проведено рентгенодифракционное исследование микроструктурных изменений порошка палладия при последовательных циклах гидрирования – дегидрирования с развитием прямого и обратного  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  превращений. С помощью полнопрофильного метода моделирования дифракционной картины Whole Powder Pattern Modelling в программном обеспечении PM2K установлен характер микроструктурных изменений.

2. Десятикратная циклическая водородная обработка порошка палладия фракции менее 63 мкм не приводит к интенсивной пластической деформации в отличие от массивных образцов, для которых в используемых нами условиях насыщения характерно явление водородофазового наклепа. Возможно, определяющее значение имеет порошковое состояние и размер частиц объекта исследования, в котором напряжения, возникающие в частицах палладия, имеют большую возможность релаксировать при выходе дислокаций на поверхность частиц по сравнению с массивными образцами.

3. В ходе циклической водородной обработки плотность дислокаций и размер ОКР изменяется не монотонно. Наибольшее изменение плотности дислокаций и среднего размера ОКР наблюдается при проведении первых двух последовательных циклов гидрирования – дегидрирования.

Авторы доклада выражают благодарность доктору Matteo Leoni (Университет Тренто, Италия) за предоставленную возможность использовать программное обеспечение PM2K.

### Список литературы

1. А.с. 510529 СССР. МКИ С 22F 1/00. Способ упрочнения гидридообразующих материалов и сплавов / В. А. Гольцов, Н. И. Тимофеев. № 1936144/01; заявл. 11.06. 73. опубл. 06.07.76. Бюл. № 14.
2. Гольцов В. А. Явление управляемого водородофазового наклепа и зарождение новой парадигмы материаловедения // Альтернативная энергетика и экология. 2014, № 1. С. 20–41.
3. Жиров Г. И., Гольцов В. А., Шаталова Г. Е., Гляков Д. А. Механические свойства и тонкая структура водородофазонаклепанного палладия // Физика металлов и металловедение. 2006. Т. 101, № 1. С. 103–112.
4. Жиров Г. И. Водородофазовый наклеп палладия в результате обратного  $\beta \rightarrow \alpha$  гидридного фазового превращения // Альтернативная энергетика и экология. 2014, № 1. С. 85–96.
5. Гольцов В. А., Лобанов Б. А. Изменение субструктуры палладия при водородофазовом наклепе и последующем отжиге // Доклады АН СССР. 1985. Т. 283, № 3. С. 598–601.
6. Гольцов В. А., Кириллов В. А., Железный В. С. Структурные изменения палладия при водородофазовом наклепе // Доклады АН СССР. 1981. Т. 259, № 2. С. 355–359.
7. Nakamura K. On the hardening and topology changes in palladium resulting from hydrogen absorption-desorption cycling carried out above 588 K // Journal of the Less-Common Metals. 1982. Vol. 84. P. 173–185.
8. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. М: Металлургия, 1963.
9. Mittemeijer E. J., Welzel U. The “state of the art” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain // Z. Kristallogr. 2008. Vol. 223. P. 552–560.
10. Scardi P., Leoni M. Line profile analysis: pattern modelling versus profile fitting // Journal of Applied Crystallography. 2006. Vol. 39. P. 24–31.
11. Scardi P., Leoni M. Whole powder pattern modelling // Acta Crystallographica. 2002. Vol. A58. P. 190–200.
12. Leoni M., Confente T., Scardi P. PM2K: a flexible program implementing Whole Powder Pattern Modelling // Z. Kristallogr. Suppl. 2006. Vol. 23. P. 249–254.
13. Scardi P. Microstructural properties: lattice defects and domain size effects. Chapter 13 in: Powder Diffraction: Theory and Practice, edited by R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge. (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008). P. 376–413.
14. Black D. R., Windover D., Henins A., Filliben J., Cline J. P. Standard reference material 660b for x-ray metrology. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 20899.
15. Leoni M., Scardi P. PM2K Users Manual. Version 2.10. Department of Materials Engineering & Industrial Technologies, University of Trento, Italy. 2011, October.

16. Leoni M., Martinez-Garcia J., Scardi P. Dislocation effects in powder diffraction // *Journal of Applied Crystallography*. 2007. Vol. 40. P. 719–724.
17. Leoni M., Martinez-Garcia J., Scardi P. WPPM: advances in the modeling of dislocation line broadening // *Materials Science Forum*. 2010. Vol. 651. P. 173–186.
18. Hughes D. A., Hansen N., Bammann D. J. Geometrically necessary boundaries, incidental dislocation boundaries and geometrically necessary dislocations // *Scripta Materialia*. 2003. Vol. 48. P. 147–153.
19. Ungar T., Dragomir I., Revesz A. A., Borbely A. The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice // *Journal of Applied Crystallography*. 1999. Vol. 32. P. 992–1002.
20. Халл Д. Введение в дислокации. Пер. с англ. М: Атомиздат. 1968. С. 94–96.
21. Borbely A., Dragomir-Cernatescu J., Ribarik G., Ungar T. Computer program ANIZC for the calculation of diffraction contrast factors of dislocations in elastically anisotropic cubic, hexagonal and trigonal crystals // *Journal of Applied Crystallography*. 2003. Vol. 36. P. 160–162.
22. Hsu D. K., Leisure R. G. Elastic constants of palladium and  $\beta$ -phase palladium hydride between 4 and 300 K // *Physical review B*. 1979. Vol. B20, № 4, P. 1339–1344.
23. Toby B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? // *Powder diffraction*. 2006. Vol. 21, № 1. P. 67–70.
24. Химическая энциклопедия. Том 3. М: Большая Российская энциклопедия. 1992. С. 440.
25. Scardi P., Leoni M. Diffraction line profiles from polydisperse crystalline systems // *Acta Crystallographica*. 2001. Vol. A57. P. 604–613.
26. Carstens D. H. W., David W. R. Equilibrium pressure measurements in the beta region of palladium protide and palladium deuteride. Los Alamos National Laboratory Report LA-11456-MS, March 1989.
27. Powell G. L., Kirkpatrick J. R., Conant J. W. Surface effects in the reaction of H and D with Pd-macroscopic manifestations // *Journal of Less-Common Metals*. 1991. Vol. 172–174. P. 867–837.
28. Li G., Lu G., Jaing G. The displacement of hydrogen-deuterium at high flow rate in palladium particle bed // *Fusion Science and Technology*. 2002. Vol. 41, № 3. P. 1112–1115.
29. Верт Ч. Захват водорода в металлах // Водород в металлах. В двух томах. 2. Прикладные аспекты: Пер. с англ. М.: Мир, 1981.

## X-RAY DIFFRACTION STUDY OF PALLADIUM POWDER AT CONSECUTIVE HYDRIDING-DEHYDRIDING CYCLING WITH THE DEVELOPMENT OF DIRECT AND REVERSE $\alpha \rightleftharpoons \beta$ TRANSFORMATIONS

*D. V. Chulkov, P. G. Berezko, A. Yu. Postnikov, A. S. Meryasov, Y. V. Shabalova*

Russian Federal Nuclear Centre – Russia Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Nizhni Novgorod Region  
chulkov\_vniief@mail.ru

A lot of studies that were devoted to the research of microstructure changes in palladium induced by the reaction of the metal palladium with hydrogen isotopes were carried out with the use of bulk specimens such as foils, wires so on. In this study commercial PPD-1 palladium powder of PdAP-1 mark with a powder fraction of a size less than 63  $\mu\text{m}$  was used. An object of the research was the X-ray diffraction study of the microstructure changes in palladium powder at ten consecutive hydride – dehydride cycles with the development of direct and reverse  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  transformations.

Hydriding of samples with the development of direct  $\alpha \rightarrow \beta$  transformation was carried out in a vacuum Sieverts' apparatus at temperature  $\sim 300\text{K}$  and initial deuterium pressure  $\sim 1$  atm. Before hydriding the preliminary activation of metal powder was carried out at 473K and during 0.5 hour in vacuum. The hydriding rate was determined by the measurement deuterium pressure decrease rate and the process was stopped when an equilibrium became settled in the metal-gas system. The volume of gas absorbed by the unit of metal mass was approximately the same for all the samples and corresponded to atomic ratio D/Pd equal to about 0.63 ( $\beta$ -phase of palladium deuteride). The reverse  $\beta \rightarrow \alpha$  transformation was performed without removal of a powder reaction ampoule by a gradual temperature rise to 473 K. The dehydriding rate was determined by the measurement of deuterium pressure rise rate. When the constant gas pressure became settled the palladium powder was kept for 0.5 hour at 473 K in dynamic vacuum. After executing of some hydriding – dehydriding cycle the sampling of palladium powder specimen for x-ray diffraction study was carried out. So the fully dehydrided palladium crystal matrix was investigated.

In this work the x-ray diffraction study of microstructural changes in the palladium powder was carried with the use Whole Powder Pattern Modelling (WPPM) technique. To take into account the instrumental function the certificated standard reference material – lanthanum hexaboride (NIST SRM 660b, USA) was used. The powder patterns were recorded using conventional X-ray powder diffractometer with Bragg-Brentano's reflection geometry and Cu  $K\alpha$  radiation. Simulation was carried out by PM2K software that was developed in University of Trento, Italy. The coefficients entered into the expression of the average dislocation contrast factor for screw and edge dislocations of  $\langle 110 \rangle \{ 111 \}$  slip system in f.c.c. lattice of palladium were calculated with the use of computer program ANIZC that was in free access on line.

In this work a good agreement between a theoretical model and experimental data was reached with the use of microstructure models that describe dislocations and faults in accordance with Wilken's theory and Warren's theory, and the function of distribution of the sizes for coherent scattering regions, was obtained. For all investigated specimens of palladium powder the calculated estimates of dislocation density, effective outer cut-off radius (following the definition of Wilkens), Wilken's parameter, effective fraction of edge dislocations, Burgers vector modulus, unit cell parameter, probability of growth and twin faults (Warren's fault model), and of the mean size of coherent scattering region.

It is known from literature that at the accomplishment of hydriding – dehydriding of bulk palladium specimens with the development of direct and reverse  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  transformations, the deformation strengthening is observed that is caused by an intensive plastic deformation. This phenomenon is called hydrogen-induced phase hardening or hydrogen-induced phase «naklyop» (a term of V. A. Goltsov). It is explained by the processes of stress relaxation, which arise in bulk specimens due to difference of specific volumes of transforming  $\alpha$ - and  $\beta$ -phases and also due to raising local hydrogen concentration gradients. The obtained experimental results on studies of palladium powder microstructure allowed us to reveal that cycling hydrogen processing of palladium powder with particle fraction of a size less than  $63\mu\text{m}$  do not lead to the intensive plastic deformation (to the «naklyop»), though this phenomenon was observed earlier in bulk palladium. But during this processing the change in microstructure of palladium powder take place. The largest change of dislocation density and of the coherent scattering region size is observed at the carrying out of the first two consecutive cycles of hydriding-dehydriding. In the frame of these studies it is of interest to consider a probable increase of a palladium powder's reactivity toward hydrogen gas at consecutive hydrogenation-dehydrogenation cycling. The studies of this effect will be a probable goal of our subsequent work.

СЕКЦИЯ 4

**АППАРАТУРА  
И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

---

---

## РАДИАЦИОННЫЕ И РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ВЫБРОСОВ ТРИТИЯ В АТМОСФЕРУ

*Л. Ф. Беловодский, А. С. Хапов, В.Г. Киселёв, М. С. Панюшкин*

ВНИИА им. Н. Л. Духова, Москва  
vniia4@vniia.ru

*Представлены результаты анализа данных по миграции трития, в том числе и в форме оксида, в объектах окружающей среды (воздух, вода, почва, растительность). Рассмотрены источники поступления трития в атмосферу и закономерности формирования радиоактивных отходов (газообразные, жидкие, твердые). Приведена оценка доз облучения населения от реально существующих источников выбросов трития в атмосферу. Рассмотрены аспекты тритиевой опасности при переходе к термоядерной энергетике.*

### Введение

В настоящее время исследования и разработки в области управляемого термоядерного синтеза вышли на этап создания международного термоядерного экспериментального реактора (ИТЭР) с магнитным удержанием плазмы [1–2]. Сооружение ИТЭР осуществляется в г. Кадараш (Франция) с участием специалистов РФ, США, Японии, Германии [3].

С точки зрения радиационной безопасности термоядерный реактор (ТР) представляет собой крайне мощный и недостаточно изученный объект, являющийся мощным источником нейтронов, гамма-квантов и радиоактивных продуктов активации. Отличительной особенностью ТР является использование в работе большого количества трития. Для обеспечения безопасной эксплуатации ТР необходим тщательный анализ опыта эксплуатации существующих установок и производств, в которых используется или образуется тритий.

При работе с тритием образуются газообразные, жидкие и твердые отходы, содержащие как элементарный тритий, так и его соединения: оксид трития, органически связанный тритий и тритиды металлов. Тритий и его соединения из технологических контуров оборудования ТР за счет процессов диффузии и утечек поступает в воздух рабочих помещений и в окружающую среду.

Во внешней среде тритий вступает во взаимодействие с атмосферным воздухом, водой, почвой, растительностью, а затем за счет ингаляции и по пищевым цепочкам поступает в организм человека.

В работе рассмотрены существующие источники поступления трития в окружающую среду, формирование радиоактивных отходов при работе с тритием, оценены дозы облучения населения от источников трития.



## Источники поступления трития в окружающую среду

Поступление трития (Т) в окружающую среду обусловлено как естественными, так и техногенными процессами. Среди естественных источников трития наиболее мощным является процесс взаимодействия космического излучения с молекулами, входящими в состав воздуха, протекающий в верхних слоях атмосферы со скоростью  $7,4 \cdot 10^4$  ТБк/год и в настоящее время составляет  $(1,0 \div 1,3) \text{ ЭБк } ((2,7 \div 3,5) \cdot 10^7 \text{ Ки})$  [4, 5].

Другим менее значимым источником являются ядерные реакции, протекающие в земной коре [6].

Упрощенный тритиевый цикл в окружающей среде включает образование молекул тритированной (НТО) воды в результате радиационно-химических реакций и осаждение образовавшейся воды на земную и водную поверхность [6]. Превращение космогенного трития в НТО в атмосфере происходит с характерным временем 6,5 лет или с учетом распада трития – 4,8 года [7]. Считается, что около 90 % природного трития содержится в гидросфере, 10 % в стратосфере и 0,1 % в тропосфере.

К искусственным источникам трития относятся ядерные реакторы (ЯР), заводы по переработке ядерного топлива, заводы по производству трития, установки по использованию трития мирного и военного назначения, а в будущем – термоядерные реакторы.

Значительным источником трития ранее были испытания ядерных и термоядерных устройств. Взрыв водородной бомбы мощностью 1 Мт приводит к выделению 7–20 МКи трития ( $2,6 \cdot 10^{17}$ – $7,4 \cdot 10^{17}$  Бк) [8]. После взрыва тритий выпадает на земную поверхность с атмосферными осадками. Так в пробах дождевой воды, взятой до марта 1954 г., обнаруживался главным образом космогенный тритий. Но с начала испытаний термоядерного оружия содержание трития в дождевой воде выросло с 0,5–5,0 до 500 ТЕ (ТЕ – тритиевая единица, равная отношению одного атома Т к  $10^{18}$  атомам водорода,  $1 \text{ ТЕ} = 3,3 \cdot 10^{-12} \text{ Ки}$  на 1 л воды (0,12 Бк/л)).

Общее количество поступившего в биосферу трития в результате испытаний ядерного оружия составляет 1900–8000 МКи ( $7,0 \cdot 10^{19}$ – $3,0 \cdot 10^{20}$  Бк) [9].

Наиболее вероятное поступление трития в биосферу оценивается в 2890 МКи, причем 80 % приходится на долю северного полушария.

Тритий поступает также в окружающую среду из ядерных реакторов АЭС и в процессе переработки ядерного топлива. Нормативный выброс трития на АЭС с реакторами типа PWR оценивается равным 0,1 Ки в год на 1 МВт (электроэнергии), а на АЭС с реакторами BWR – 0,05 Ки в год на 1 МВт (электроэнергии), существенно более высокое значение выброса наблюдается на АЭС с тяжеловодными реакторами – до 600 Ки в год. Фактический годовой выброс Т как на АЭС с реакторами типа BWR, так и на АЭС с реакторами типа PWR изменяется в широких пределах от долей кюри до  $10^3$  Ки в год [8].

Существенное количество Т поступает в окружающую среду с заводов по получению и переработке Т для нужд промышленности, науки и оборонной техники (табл. 1.1), а также заводов по переработке ядерного топлива.

Таблица 1.1

## Выбросы трития в атмосферу из атомных центров

Наименование производства	Выброс трития в атмосферу		
	Ки/год (Бк/год)	Процент от глобального	Максимальный аварийный Ки (Бк)
1. Завод по производству и разделению трития (Саванна-Ривер, США)	$8 \cdot 10^5$ ( $2,96 \cdot 10^{16}$ )	42	$5 \cdot 10^5$ (1974 г.) ( $1,85 \cdot 10^{16}$ ) $1,7 \cdot 10^5$ (1987 г.) ( $6,29 \cdot 10^{15}$ )
2. Завод по переработке ядерного горючего (Буффало, США)	$1,8 \cdot 10^4$ ( $6,66 \cdot 10^{14}$ )	0,95	–
3. Ливерморская лаборатория им. Лоуренса (США)	200 ( $7,4 \cdot 10^{12}$ )	–	$2,9 \cdot 10^5$ (1970 г.) ( $1,07 \cdot 10^{16}$ )
4. Маундская лаборатория (США)	600 ( $2,22 \cdot 10^{13}$ )	0,09	–

С заводов по переработке ядерного горючего 25 % (от общего количества поступающего во внешнюю среду Т выбрасывается с жидкими отходами и 10 % подлежит захоронению (твердые отходы). Выбрасываемый в атмосферу Т находится как в виде газа (25 %), так и в форме НТО (75 %) [6].

Завод в Саванна-Ривер (табл. 1.1) выбрасывает Т через трубу высотой 63 м, при этом 40 % поступает в атмосферу в форме газа и 60 % – НТО. В аварийных выбросах более 99 % трития находится в форме газа.

Получение электроэнергии в термоядерных реакторах в будущем может привести к выбросам в окружающую среду значительного количества трития. Оценки показывают, что для работы электростанции мощностью 1 ГВт (эл.)/год, использующей ядерную реакцию  $d(t,n)He$  необходимо 170 кг трития в год. В проектах ядерных реакторов без blankets предполагается использовать только энергию, уносимую ядрами гелия. В этом случае необходимо 860 кг трития в год [10].

В работе [13] приводятся данные о количестве трития ежедневно образующегося в реакторах различных типов мощностью 3 ГВт за счет различных источников, Ки/сут.

Реактор на тепловых нейтронах	
Деление -----	50
Борное управление реактивностью	
– в PWR -----	10–60
– в BWR -----	2–15-
Загрязнение первичного теплоносителя	
Литием, $10^6$ -----	25
Дейтерием в обычной воде -----	0,03
Тяжеловодный замедлитель -----	80–150
Быстрый реактор -----	50–100
Термоядерный реактор -----	$10^6$ – $10^7$ (прогноз).

Типичные величины загрузки в отдельных системах ТР мощностью 600 МВт представлены в табл. 1.2 [11].

Таблица 1.2

Загрузки трития в системах термоядерного реактора

Система реактора	Загрузка тритием, г
1	2
В первой стенке	100–1000
В системе дивертора	300–1500
В системах дополнительного нагрева плазмы	1–10
В материалах бланкета	
– в жидкой эвтетике	10–100
– в твердом оксиде	500–1000
В теплоносителе	10–15
В системе подпитки топливом	250
В системах переработки трития	400
В хранилищах трития	250–550
В хранилищах, отработавших срок службы компонентов ТР	20–40
Всего:	1830–4765

Из представленных данных видно, что в виде твердых отходов (отработавших срок службы компонентов реактора) находится ~ 1% Т от его количества в реакторе.

При указанных загрузках в системах ТР выход трития в рабочие помещения реакторного здания, а затем и во внешнюю среду оценивается следующими количествами (табл. 1.3) [11].

Таблица 1.3

Выход трития в реакторное здание

Система	Нормальная эксплуатация, Ки/сут	Обслуживание, Ки/сут	Авария, Ки/сут
Тороидальная камера	$10^{-2}$ –20	–	$10^3$
Дивертор	–	$<10^3$	–
Первая стенка и бланкет	–	$<10^{-3}$	$10^{-5}$
Система диагностики	$10^{-2}$ – $10^{-1}$	$<50$	$10^3$
Система подпитки	$10^{-2}$ –5	$10 \dots 10^2$	$<2 \cdot 10^5$
Система извлечения трития	$10^{-2}$ – $10^{-1}$	$<10$	$<2 \cdot 10^4$
Насосы	$10^{-2}$ – $10^{-1}$	$<50$	$10^2$ – $10^5$
Первичный теплонакопитель:			
– охлаждение первой стенки и дивертора	$<6$	2–210	$<10^5$
– бланкеты	$<0,2$	~1	30–60
– защиты	$<0,2$	~1	$10^5$
Всего:	30	$10^3$	$10^5$

Видно (см. табл. 1.3), что при круглосуточной работе термоядерного реактора выбросы Т могут достигать  $3,6 \cdot 10^5$  Ки/год, что сравнимо с выбросами заводов по производству и разделению Т (см. табл. 1.1).

## Формирование радиоактивных отходов при работе с тритием

При работе с тритием и его соединениями образуются газообразные, жидкие и твердые тритийсодержащие отходы [7]. В соответствии с действующими «Санитарными правилами...» к газообразным радиоактивным отходам относятся не подлежащие использованию газы, образующиеся при производственных процессах с объемной активностью трития, превышающей  $4,4 \cdot 10^6$  Бк/м<sup>3</sup> ( $1,2 \cdot 10^{-8}$  Ки/л) [12]. Жидкие отходы считаются радиоактивными, если в них удельная активность трития превышает значение  $7,7 \cdot 10^4$  Бк/кг ( $2 \cdot 10^{-6}$  Ки/кг). К твердым радиоактивным отходам относятся отработавшие свой ресурс тритиевые источники, не предназначенные для дальнейшего использования материалы, изделия, оборудование, биологические объекты, загрязненные объекты внешней среды, отвержденные жидкие отходы, в которых удельная активность трития превышает значение  $1 \cdot 10^9$  Бк/кг ( $\sim 3 \cdot 10^{-2}$  Ки/кг).

Из опыта эксплуатации российских промышленных производств по переработке больших количеств трития следует, что все образующиеся отходы относятся к категории радиоактивных (табл. 2.1). При этом объем газообразных отходов в  $10^6$ – $10^7$  раз больше, чем жидких и твердых отходов.

Жидкие и твердые отходы подвергаются переработке и захоронению, а газообразные отходы после очистки выбрасывают в окружающую среду [7]. Экспериментально установлено, что в вентиляционных выбросах тритий на 50–70 % от общей активности присутствует в форме НТО.

Таблица 2.1

Формирование радиоактивных отходов

Вид отходов	Объем м <sup>3</sup> /год	Активность Т в отходах		
		Ки/год	%	Средняя объемная Ки/л (Ки/кг)
1. Газообразные	$3,0 \cdot 10^8$	$9,2 \cdot 10^3$ *	26,4	$3,07 \cdot 10^{-8}$
2. Жидкие	$5,1 \cdot 10^2$	$5,3 \cdot 10^2$	1,8	$1,04 \cdot 10^{-3}$
3. Твердые	10,0	$2,5 \cdot 10^4$	71,8	2,50

Примечание: \* Выброс в атмосферу после системы очистки; количество образующихся отходов  $>10^5$  Ки/год, тогда газообразные отходы составляют более 90% от всех отходов производства.

Поскольку НТО радиотоксичнее трития в  $10^4$  раз [12], то даже при содержании НТО в выбросах в количестве долей процента, основным фактором радиационной опасности для населения следует считать НТО, содержащуюся в газовых выбросах.

Источники поступления трития в газообразные выбросы представлены в табл. 2.2. Из данных табл. 2.2 видно, что основным источником поступления трития в атмосферу являются технологическое оборудование (технологические отходящие газы). При этом установлено, что в отходящих газах может содержаться свыше 90 % трития в форме НТО.

Таблица 2.2

## Распределение среднегодовых выбросов трития в атмосферу

Источник выброса	Выброс трития	
	Ки/год	%
1. Откачка технологического оборудования	1310	16
2. Вскрытие оборудования, контейнеров	2870	35
3. Нагревание урановых ловушек	2540	31
4. Аварийные утечки	900	11
5. Общеобменная вентиляция	570	7
Всего:	8200	100

### Оценка поступления трития из атмосферы в почву, растительность и водоемы

Тритий, сброшенный в окружающую среду, поступает в звенья экологической системы (почвенная вода – растительность – животное – человек). При этом количество выбрасываемого в окружающую среду трития – основной фактор, определяющий его содержание в звеньях экологической системы. Между тритием в форме НТО и другими звеньями экологической системы достаточно быстро устанавливается равновесие [13]. Считается, что Т избирательно не накапливается в отдельных элементах экологической системы, поскольку не обнаружено биохимических реакций, приводящих к его накоплению. Поэтому концентрация трития в любом звене экологической системы не превышает его содержания в воде.

Моделированию поведения трития в окружающей среде посвящено достаточно большое количество публикаций [14–16]. Существуют численные модели различной сложности и различной иерархии, начиная с моделей глобального трития, моделей, описывающих поведение трития в воздухе, почве, растительности [14]. В последние годы достигнут значительный прогресс в области математического моделирования поведения трития в объектах окружающей среды [17–20]. Для этих целей при МАГАТЭ была создана рабочая группа BIOMASS (Biosphere Modeling and Assessment), в которую входили представители США, Англии, Германии, Франции, России и др. Эта группа разрабатывает типовые модели поведения трития в объектах окружающей среды на основе экспериментальных данных, представляемых странами-участниками группы.

Поступление трития в почву может происходить различными путями. Тритий может поступать из водоемов, вода которых содержит НТО, и в результате поглощения почвой Т и НТО из воздуха (сухое осаждение) и с каплями дождя (мокрое осаждение). При мокром осаждении Т в почву не поступает, поскольку его растворимость в воде чрезвычайно низка [7]. В то же время при сухом осаждении Т достаточно быстро поступает в почву и благодаря деятельности почвенных микроорганизмов превращается в НТО. Французские и канадские эксперименты 1987 г. показали, что скорость осаждения Т на поверхность почвы составляет 0,016–0,15 см/с.

Экспериментально установлено, что пары НТО поглощаются почвой лучше, чем Т. По данным [14] скорость осаждения НТО на почву для сухого и влажного осаждения составляет 0,35 см/с, что практически совпадает со скоростью осаждения НТО на водной поверхности равной 0,34 см/с [7]. По данным [14] скорость осаждения НТО на почву может достигать 2,4 см/с, таким образом, скорость осаждения НТО на почву практически на порядок превышает скорость осаждения Т.

Удаление НТО из почвы происходит вследствие испарения. Наиболее быстрое удаление НТО наблюдается в первые несколько суток после осаждения (от 1 до 18 % в час при температуре 20 °С в зависимости от типа почвы и влажности воздуха [16]). В дальнейшем интенсивность удаления уменьшается до 0,25–1,5 % в час в связи с заглублением НТО в почву. В период быстрого выведения НТО в основном находится в верхнем 10-сантиметровом слое почвы. Характерное время проникновения Т на глубину 10–15 см составляет более 100 час. Период полувыведения НТО в начальный момент, в зависимости от влажности и водного режима почвы изменяется от 7,4 до 27 суток. В этот период из почвы выводится до 80 % НТО. Для оставшихся 20 % НТО характерный период полувыведения составляет 27 месяцев [6]. Более 50 % НТО поглощается на расстоянии до 1000 км от источника выброса и кинетика процессов обмена почва-воздух должна заметно влиять на содержание НТО в воздухе на расстоянии 100...1000 км. Вблизи источника выброса НТО загрязнение сельскохозяйственных растений и водоемов может оказаться значительным. При осаждении НТО в водоемы происходит ее быстрое разбавление, и удельная концентрация НТО в парах воды из водоемов вторичного загрязнения воздуха практически не происходит [8].

В РФ проводились эксперименты по определению содержания НТО в объектах окружающей среды при наличии и отсутствии источника выброса [22].

В работе [21] представлены результаты контроля содержания НТО в окружающей среде Японии (табл. 3.2).

Таблица 3.1

## Содержание трития в окружающей среде Японии [9]

Вид пробы, химическая форма трития	Пункт контроля	Единица измерения	Удельная активность
Пары НТО в воздухе	г. Фукусима*	мБк/м <sup>3</sup>	19–23
НТО в воздухе	г. Фукусима*	мБк/м <sup>3</sup>	33–47
Осадки	г. Фукусима*	мБк/л	0,1–3,4
Грунтовые воды	Преф. Той Ята	мБк/л	0,0–4,8
Речная вода	Вся Япония	мБк/л	0,4–1,1
Вода в океане	Тихий океан, Японское море	мБк/л	0,0–0,6

\* Приведены результаты контроля до аварии 2010 года.

Следует отметить, что Япония является островной страной, поэтому концентрация НТО в атмосфере, а также в речной и грунтовой воде на материковой части суши может быть в несколько раз выше. Содержание НТО в атмосферной влаге на суше на 1...2 порядка величины выше, чем над поверхностью океана.

Результаты определения содержания трития в объектах окружающей среды вблизи от источника выброса (табл. 3.2) Плотность выпадения НТО на поверхность земли определяли путем анализа проб снега за весь период снеготаяния на различных расстояниях от источника выброса (табл. 3.3).

Таблица 3.2

Содержание НТО в объектах окружающей среды в зависимости от расстояния от источника выброса, Ки/л (Ки/кг)

Расстояние от источника выброса, км		1980	1981	1982	1983	1984
0,3	Воздух	$2,8 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
	Почва	$2,5 \cdot 10^{-8}$	–	$2,1 \cdot 10^{-9}$	–	–
	Растительность	$1,1 \cdot 10^{-8}$	–	$3,1 \cdot 10^{-8}$	–	–
1,5	Воздух	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$8,5 \cdot 10^{-14}$	$5,4 \cdot 10^{-14}$	$6,2 \cdot 10^{-14}$	$8,1 \cdot 10^{-14}$
	Почва	$3,8 \cdot 10^{-8}$	–	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	–
	Растительность	$7,7 \cdot 10^{-8}$	–	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$9,9 \cdot 10^{-9}$	–
5,0	Воздух	$9,7 \cdot 10^{-14}$	$7,2 \cdot 10^{-14}$	$3,0 \cdot 10^{-14}$	$3,2 \cdot 10^{-14}$	$6,2 \cdot 10^{-14}$
	Почва	$6,7 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$6,2 \cdot 10^{-9}$
	Растительность	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
24,0	Почва	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$5,8 \cdot 10^{-10}$	$6,8 \cdot 10^{-9}$
	Растительность	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$

Примечание: Выбросы НТО в год из трубы высотой 30 м составили: 1980 г. –  $8,7 \cdot 10^3$  Ки; 1981 г. –  $4,55 \cdot 10^3$  Ки; 1982 г. –  $4,36 \cdot 10^3$  Ки; 1983 г. –  $5,95 \cdot 10^3$  Ки; 1984 –  $6,62 \cdot 10^3$  Ки.

Таблица 3.3

Содержание НТО в снеговом покрове, Ки/м<sup>2</sup>

Расстояние от источника, км		1980	1981	1982	1983	1984
До 15	Среднее	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
	Максимальное	$1,4 \cdot 10^{-6}$	–	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-7}$	–
До 30	Среднее	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
	Максимальное	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$<2,0 \cdot 10^{-7}$

Плотность выпадения НТО при наличии источника выброса выше естественной плотности выпадения. При этом объемная активность НТО в пробах снега составила от  $2,0 \cdot 10^{-9}$  Ки/л до  $4,0 \cdot 10^{-8}$  Ки/л.

За период с 1980 по 1984 годы изучено содержание НТО в воде открытых водоемов (прудов) на различных расстояниях от источника выброса (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Содержание НТО в водоемах Ки/л

Расстояние от источника, км	1980	1981	1982	1983	1984
1,0	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	$9,9 \cdot 10^{-8}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$
3,0	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	$5,1 \cdot 10^{-9}$	$6,0 \cdot 10^{-9}$
8,0	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-9}$	$<5,0 \cdot 10^{-9}$
12,0	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	$<2,0 \cdot 10^{-9}$	$<5,0 \cdot 10^{-9}$

Исследовалось поступление НТО из загрязненной почвы в овощные культуры. На поле диаметром 24 м вносили 7600 л дистиллированной воды с содержанием НТО 0,27 Ки/л ( $\sim 4,5 \text{ Ки/м}^2$ ). Содержание НТО в корнеплодах картофеля на 40-е сутки составило  $1,7 \cdot 10^{-3}$  Ки/кг, в моркови и свекле на 94-е сутки –  $0,2 \cdot 10^{-3}$  Ки/кг. Экспериментальные результаты по содержанию НТО в овощных культурах, выращенных на загрязненной почве, могут быть использованы для оценки поступления НТО в организм человека по пищевым цепочкам.

Результаты измерений содержания трития в пище человека представлены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

## Тритий в пище и человеке г. Акита (Япония)

Вид пробы	Тритий в свободной воде пробы, Бк/л	Органически связанный тритий (ОСТ), Бк/л	Суточное поступление трития, Бк/сутки
Сырая пища:			
– рис	2,5	1,8	0,279
– овощи	1,0–1,4	1,7–1,8	0,307
– рыба, малюски	0,49	1,0	0,055
– мясо	1,3	1,8	0,094
– молоко	2,0	2,1	0,241
– яйца	1,7	2,1	0,068
Водопроводная вода	1,9	–	2,25
Суточное поступление:			
– человек	1,7	1,9	
– мозг	1,6	1,7	
– легкие	1,6	1,9	
– печень	1,6	1,8	

На основании этих исследований было определено, что общее суточное поступление трития у японца составляет 4,95 Бк, из которых 1,7 Бк относится к пище, 0,4 Бк к водяному пару и 2,25 к питьевой воде.

Согласно табл. 3.5 количество Т в воде человека (43 кг жидкости) составляет 1,6 Бк/л и ОСТ в мягкой ткани – 1,8 Бк/кг. При равномерном распределении в мягкой ткани человека (63 кг) концентрация трития составляет 1,67 Бк/кг, тогда в существующей окружающей среде японцы будут облучаться тритием в дозе, равной 0,048 мкЗв/год (4,8 мкБэр/год) [22].

Оксид Т могут накапливать не только продукты, выращенные на зараженной местности, но и «чистые» продукты, хранящиеся в атмосфере, загрязненной НТО. Поступление НТО в продукты будет происходить за счет обмена атмосферной влаги, содержащей НТО, и воды, содержащейся в продуктах [7]. Скорость накопления активности НТО ( $dA/dt$ ) в продуктах составляет:

$$\frac{dA}{dt} = kq - kf \frac{A}{m}, \quad (3.1)$$

где  $k$  – относительная скорость сорбции НТО продуктами;  $q$  – концентрация НТО в воздухе;  $f$  – абсолютная влажность воздуха;  $m$  – содержание  $\text{H}_2\text{O}$  в продуктах при влажности  $f$ .



Решив (3.1) при  $t = 0, A = 0$  и введя обозначение  $T_{0,5} = 0,693 m/fk$  – время, в течение которого содержание НТО в воде продуктов питания достигает 50 % содержания НТО в атмосферной влаге, получим:

$$A_t = mC_{НТО} \left[ 1 - \exp \left( \frac{-0,693t}{T_{0,5}} \right) \right], \quad (3.2)$$

где  $C_{НТО} = q/f$  – содержание НТО в воде атмосферного воздуха.

Значения  $k$  и  $T_{0,5}$  определены экспериментально (табл. 3.7).

Из табл. 3.6 видно, что  $T_{уст.}$  для большинства продуктов невелико и значительно меньше времени их фактического хранения до потребления.

Т а б л и ц а 3.6

Сорбция НТО продуктами питания

Продукты питания	Содержание влаги $m$ , мг/г	$k$ , Ки/г·ч на 1 КиНТО в воздухе	$T_{0,5}$ , ч	$T_{уст.}^*$ , ч
Хлеб	400	5,76	37	160
Мясо	720	10,8	85	150
Картофель	740	0,45	1060	4590
Рис	150	1,71	47	210
Манная крупа	90	0,9	42	180
Яблоки	750	0,57	840	3630
Сахар	80	0,54	98	430

Примечание: \*  $T_{уст.}$  – время, в течение которого содержание НТО в воде пищевых продуктов достигает 95 % содержания НТО в атмосферной влаге ( $T_{уст.} = 4T_{0,5}$ ).

Произведена оценка поступления НТО в организм человека с учетом количества потребления продуктов, содержания воды в них и степени насыщения продуктов НТО из атмосферного воздуха. Оценка поступления показывает, что вследствие сорбции НТО продуктами питания в организм человека поступают около 50 % инкорпорированной НТО, и только 18 % НТО поступает ингаляционно [7].

**Облучение населения за счет трития**

Для оценки радиационной опасности выбрасываемых в атмосферу радиоактивных веществ (в том числе трития и НТО) необходимо знать концентрацию радионуклида в приземном слое воздуха. Этот параметр является определяющим при оценке поступления радионуклида в организм как ингаляционно, так и по пищевым цепочкам. Для практических расчетов приземных концентраций примеси, выбрасываемых из труб, наибольшее распространение получили теории Сэттона и Пасквила[23, 24].

Практические расчеты удобно проводить с помощью единого коэффициента, связывающего мощность выброса и концентрацию примеси. Этот коэффициент, связывающий выброс и концентрацию, получил название коэффициента турбулентного разбавления ( $G$ ). По физическому смыслу коэффици-

ент  $G$  характеризует объем атмосферного воздуха, в котором разбавляется примесь в единицу времени:

$$G = \frac{Q}{X}, \quad (4.1)$$

где  $G$  имеет размерность  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $Q$  – мощность выброса,  $\text{Ки}/\text{с}$ ;  $X$  – концентрация примеси в данной точке,  $\text{Ки}/\text{м}^3$ .

Измерения, выполненные в окрестностях завода Саванна Ривер (США) показали, что повышенное содержание НТО обнаруживается в атмосфере на расстоянии до 160 км от источника выброс (табл. 4.1).

Т а б л и ц а 4.1

Активность НТО в атмосферной влаге,  $\text{Ки}/\text{мл}$  при различной скорости выброса

Место отбора проб	1974 ( $3 \cdot 10^{-2}$ Ки/с)	1975 ( $1,6 \cdot 10^{-2}$ Ки/с)	1977 ( $1,4 \cdot 10^{-2}$ Ки/с)
10 км от источника	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$8,9 \cdot 10^{-12}$	$6,5 \cdot 10^{-12}$
40 км от источника	$4,9 \cdot 10^{-12}$	$4,8 \cdot 10^{-12}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$
160 км от источника	–	–	$8,1 \cdot 10^{-12}$

При этом зависимость концентрации НТО в воздухе от расстояния до трубы в логарифмическом масштабе представляет прямую линию [14].

Учитывая, что заводом Саванна Ривер  $\sim 50\%$  трития выбрасывается в форме НТО и принимая содержание влаги в воздухе  $10 \text{ г}/\text{м}^3$  (влажность воздуха  $\sim 50\%$ ), получим (по данным табл. 4.1) средние коэффициенты метеорологического разбавления НТО за 1974–1977 гг., равные  $1,05 \cdot 10^8$ ;  $2,8 \cdot 10^8$  и  $8,3 \cdot 10^8 \text{ м}^3/\text{с}$  для 10, 40 и 160 км от источника соответственно.

Значения коэффициентов метеорологического разбавления экспериментально определены для источника выброса трития ( $H = 30 \text{ м}$ ) на предприятии по переработке трития. По результатам пятилетнего периода наблюдений получено, что среднегодовые коэффициенты разбавления для расстояний 1,5 и 3,0 км от источника составляют  $(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{с}$  и  $(3,9 \pm 0,8) \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{с}$  соответственно.

Значения коэффициентов метеорологического разбавления, полученные экспериментально в США и РФ, хорошо согласуются с теорией Пасквила, которую можно рекомендовать для оценки радиационной обстановки на местности.

Глобальное накопление  $T$  в настоящее время не представляется сколь-нибудь угрожающим. При естественном содержании НТО в атмосфере  $2 \cdot 10^{-15} - 10^{-14} \text{ Ки}/\text{л}$ , доза облучения населения составляет 0,03–0,15 мбэр/год. Это не превышает 0,1 % средней дозы облучения за счет естественного фона. С ростом мощности АЭС со 120 ГВт (эл.) в 1980 году до 720 ГВт (эл.) в 2000 году доза облучения населения земного шара за счет трития увеличилась в 2 раза [14].

Однако, уже в настоящее время дозы облучения населения, проживающего в районах предприятий атомной промышленности, выше указанной величины. Так вблизи АЭС Канады дозы облучения населения составляют 0,2...0,8 мбэр/год [14]. В районе расположения завода по переработке ядерного топлива в Буффало (США) приземная концентрация трития достигала  $2,6 \cdot 10^{-13} \text{ Ки}/\text{л}$ , что соответствует дозе облучения населения около 4 мбэр/год [7]; дозовый фактор составляет  $1,5 \cdot 10^{13} \text{ мбэр} \cdot \text{л}/\text{Ки} \cdot \text{год}$ .

Исследовали дозы облучения населения вблизи источник выброса НТО (в радиусе ~ 3 км). Дозы облучения оценивали по содержанию трития в моче человека (табл. 4.2).

Т а б л и ц а 4.2

Дозы облучения населения на расстоянии 3 км от источника выброса трития

Население		Средняя концентрация НТО, Ки/л	Средняя доза облучения, мбэр/год	Дозовый фактор, мбэр·л/Ки·год
Взрослые	1	$1,2 \cdot 10^{-13}$	5,25	$4,410^{13}$
	2	$8,5 \cdot 10^{-14}$	2,20	$2,6 \cdot 10^{13}$
	3	$5,4 \cdot 10^{-14}$	1,30	$2,4 \cdot 10^{13}$
Дети	4	$1,2 \cdot 10^{-13}$	0,90	$0,8 \cdot 10^{13}$
	5	$1,7 \cdot 10^{-13}$	1,60	$0,9 \cdot 10^{13}$
Среднее		–	–	$2,2 \cdot 10^{13}$

Видно (табл. 4.2), что среднее значение дозового фактора ( $2,2 \cdot 10^{13}$ ) удовлетворительно совпадают с данными США ( $1,5 \cdot 10^{13}$ ).

Существующие экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что через органы дыхания и кожу тела в организм человека поступает от 4 до 20% общего количества НТО [7, 14]. Следовательно, вклад этого источника поступления в дозу облучения населения незначителен и приземная концентрация НТО в воздухе не является определяющей при оценке дозы облучения. Вдыхание загрязненного воздуха вносит заметный вклад в дозу облучения только в тех случаях, когда доля употребляемой загрязненной пищи не превышает ~1% общего количества пищи [14]. Указанным обстоятельством и объясняется разброс в величине дозового фактора, который рассчитывают по приземной концентрации НТО.

Оценены возможные максимальные уровни облучения населения при нормальной эксплуатации термоядерного реактора и при авариях (табл. 4.3).

Т а б л и ц а 4.3

Максимальные дозы облучения населения при работе ИТЭР

Параметры радиационной обстановки	Выброс Т из ИТЭР	
	Постоянный $3,17 \cdot 10^{-3}$ Ки/с	Аварийный $10^5$ Ки
Среднегодовая максимальная приземная концентрация, Ки/м <sup>3</sup>	$2,53 \cdot 10^{-10}$	–
Максимальная интегральная концентрация, Ки·с/м <sup>3</sup>	$8,00 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$
Плотность загрязнения местности, Ки/м <sup>2</sup>	$2,70 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Максимальная доза облучения, бэр		
– аэрогенное поступление	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$
– за счет загрязнения почвы (аэрогенное и по пищевым цепочкам)	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
Суммарная доза, бэр	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$

В соответствии с нормами радиационной безопасности допустимая доза облучения населения составляет 1 мЗв в год (0,1 бэр в год). При вы-

бросе  $10^5$  Ки/год через трубу высотой 100 м доза облучения населения от всех путей поступления НТО составляет 1,7 мБэр, т.е. ниже установленной нормы.

В работе [21] приведены уровни воздействия трития на окружающую среду и человека в условиях перехода на термоядерную энергетику (ИТЭР) в мире. Приведена оценка выбросов трития из установок термоядерной энергетики для гипотетической модели развития мирового сообщества на конец 21 века при численности населения 12 млрд. человек и энергопотребления 10кВт (тепл.) год/чел. Предполагается, что 50 % электроэнергии производится на термоядерных установках с выработкой первичной тепловой энергии 1,25 кВт (тепл.) год/чел ( $1,5 \cdot 10^{10}$  кВт (тепл.) год). За прототип выбран термоядерный реактор ИТЭР мощностью (тепл.)  $1,5 \cdot 10^3$  МВт.

В реакторе ИТЭР при каждом разряде продолжительностью 1000 с сгорает 3,0 г трития [2]. При средней продолжительности работы реактора 1000 ч в год суммарное потребление трития при производстве  $1,5 \cdot 10^{10}$  кВт (тепл.) год, составит 760 т/год. В настоящее время безвозвратные потери трития, за счет утечек в газообразной (DT) и паровой (DTO) форме составляют 0,5–5,0 %. Предполагая, что в 2100 году выбросы в атмосферу не будут превышать уровня 0,5 % от используемого в термоядерном цикле (наработка, производство, сжигание) и равновесное содержание трития в атмосфере и биосфере Земли, при ежегодных выбросах 3,8 т/год составит 67 т или  $2,5 \cdot 10^{22}$  Бк ( $6,7 \cdot 10^{11}$  Ки). При этих условиях усредненная годовая доза облучения населения земного шара при производстве энергии 2,5 кВт (тепл.) год/чел. будет составлять 0,1–0,2 мЗв чел./год, т.е. естественный радиационный фон на Земле увеличивается на 10–20 %. На расстоянии 5...10 км от источника выброса (термоядерного реактора) доза облучения населения будет в 10 и более раз превышать средние уровни (более 1,0–2,0 мЗв чел./год). При этом 80–90 % дозы облучения будет определяться пищевыми продуктами и, для ограничения облучения населения возникает необходимость изъятия больших площадей сельхозугодий, что недопустимо, особенно в странах с большой плотностью населения.

Следует отметить, что при оценке дозы облучения населения не учитывалось поступление трития в биосферу с твердыми отходами, вопросы безопасного хранения которых, в настоящее время, также представляют нерешенную проблему. С учетом вышесказанного можно утверждать, что для полномасштабного внедрения термоядерной энергетики необходимо дальнейшее снижение газообразных выбросов трития в атмосферу до 0,1 % и менее от перерабатываемого (используемого) количества. Однако, уже при существующих передовых технологиях работ с большим количеством трития можно считать вполне приемлемым использование термоядерной энергетики для производства электроэнергии, поскольку существующие системы очистки вентиляционных выбросов позволяют снижать выброс Т до 0,01 % и менее [25].

### Заключение

Представленные материалы основаны на анализе и обобщении публикаций отечественных и зарубежных авторов. Они свидетельствуют о том, что в настоящее время глобальное накопление трития не представляется сколь-нибудь угрожающим.

Исходя из предположения, что в 2100 г. 50 % электроэнергии будет вырабатываться на термоядерных реакторах (ИТЭР), выбросы трития увеличат естественный радиационный фон на Земле на 10–20 %. На расстоянии 5–10 км от источника выброса (термоядерного реактора) доза облучения населения будет в 10 и более раз превышать средние уровни (более 1,0–2,0 мЗв чел./год). Поэтому для полномасштабного внедрения термоядерной энергетики необходимо дальнейшее снижение газообразных выбросов трития в атмосферу до 0,1 % и менее от перерабатываемого количества.

### Список литературы

1. Крюков С. В. Проект ИТЭР, Физическое обоснование и конструкция (обзор). Атомная техника за рубежом. 1996, № 3. С. 3–10.
2. Proceedings of the ninth International conference on tritium science and technology. Nara, Japan, October 24–29, 2010 // Fusion Science and Technology. 2010. Vol. 60, No. 3. P. 855 – 876.
3. Соглашение между европейским сообществом по атомной энергии, правительством РФ, правительством США и правительством Японии о сотрудничестве в разработке технического проекта международного термоядерного реактора, ноябрь 1992 г.
4. Shigefami Okada and Noniyki Momoshima, Overview of tritium: Characteristics, sources and problems // Health Phys. 1993. Vol. 65, № 6. P. 565–608.
5. Robin L., Hilland Yohn R. Yohnson. Metabolism and Dosimetry of tritium // Health Phys. 1993. Vol. 65, № 6. P. 628–647.
6. Юзгин В. С. Явелов Б. Е. Тритий и окружающая среда // Атомная техника за рубежом. 1973, № 10. с. 24.
7. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий, М.: Энергоиздат, 1985.
8. Ядерная энергетика, человек и окружающая среда (Н. С. Бабаев, Л. А. Ильин, В. А. Легасов и др.), 2-е издание. М.: Энергоатомиздат, 1984.
9. Романов Г. И. Поведение в окружающей среде и биологическое действие трития. Аналитический обзор. М.: ЦНИИАтоминформ, 1983.
10. Пономарев Л. И. Синтез и деление ядер как основа будущей энергетики. Сборник докладов Второго Международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM-04» (г. Саров, 2004). Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2005.
11. Fusion Safety Status Report, IAEA–TECDOC, 1986. ДОР НИКИЭТ № 1(553), 1989 г.
12. Санитарные правила СП 2.6.1 05-04 «Радиационная безопасность при работе с тритием и его соединениями (СП РБ –РТС – 04). М. ИБФ МЗ РФ, 2004 г.
13. Сивинцев Ю. В. Экологические проблемы термоядерной энергетики // Атомная техника за рубежом. 1980, № 12. С.12.
14. Behavior of tritium in the Environment. Proc. of the Sympos. San Fr. 1978, Vienna, IAEA, 1979 г.
15. Боболевич Б. Н. К вопросу о безопасности окружающей среды при подземных ядерных взрывах // Атомная техника за рубежом. 1973, № 9. С.26.

16. Third Topical Meeting. Tritium // Fusion Technology. 1988. Vol. 14, № 2.
17. Biosphere Modelling and Assessment (BIOMASS) programme, version  $\beta$ 2, IAEA, Vienna, 2001 г.
18. Алейников А. Ю., Беловодский Л. Ф., Голубев А. В. и др. Моделирование кинетики и механизма вымывания окиси трития из атмосферы / В сб. Потенциал Российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях. Международный семинар. ВНИИЭФ, г. Саров, 17-21 мая 1999. с. 143.
19. Беловодский Л. Ф., Верещага А. Н., Голубев А. В. и др. Моделирование ремиссии НТО из почвы в атмосферу в окрестности постоянного источника трития // Там же. С. 147.
20. Беловодский Л. Ф., Верещага А. Н., Голубев А. В. и др. Модель дисперсии трития грунтовыми водами // Там же. С. 153.
21. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Илькаев Р. И., Петрин С. В. О тритиевой опасности термоядерных установок // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 1999. Вып. 2. С. 3–8.
22. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И., Голубев А. В. и др. Радиационные и экологические аспекты при работе с тритием. 9-я Тихоокеанская ядерная конференция «Ядерная энергия, наука, технология – мирное сотрудничество», Сидней, Австралия, 1-6 мая 1994 г.
23. Туркин А. Д. Дозиметрия радиоактивных газов. М.: Атомиздат, 1968.
24. Эйзенбад М. Радиоактивность внешней среды, М.: Атомиздат, 1968.
25. Беловодский Л. Ф., Хапов А. С. Очистка газов от трития // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2013. С. 216–260.

## ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КОНТАКТНЫЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ ВОДЫ

Э. П. Магомедбеков<sup>1</sup>, Д. Ю. Белкин<sup>2</sup>, И. Л. Растунова<sup>1</sup>, И. Л. Селиваненко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет  
им. Д. И. Менделеева, Москва,

<sup>2</sup> ФГУП «Производственное объединение «Маяк», Озерск  
eldar@rctu.ru

*Ректификация является одним из первых промышленных способов разделения изотопов водорода. В настоящее время работы, посвященные совершенствованию данного процесса, направлены на разработку новых высокоэффективных контактных устройств для осуществления противоточного разделения в колонне изотопного обмена. Основными критериями эффективности контактных устройств являются пропускная способность и высота, эквивалентная теоретической ступени разделения (ВЭС). Представлены результаты исследования эффективности нерегулярных и регулярных насадок для осуществления разделения изотопов водорода методом ректификации воды под вакуумом. Исследования проведены с использованием воды природного изотопного состава для регулярных насадок различных типов и спирально-призматической насадки с размером элемента от  $3 \times 3 \times 0,2$  до  $10 \times 10 \times 0,5$  мм в колоннах диаметром от 60 до 120 мм при высоте насадочного слоя от 1 до 3 м. Приведены примеры использования процесса ректификации воды под вакуумом на ФГУП «ПО «Маяк».*

### Введение

Практические задачи разделения изотопов водорода появились почти сразу же после открытия тяжелого изотопа водорода – дейтерия. Первоначально их появление была связано с рождением атомной эры и возникшей в связи с этим потребностью в тяжелой воде ( $D_2O$ ), которая является прекрасным замедлителем тепловых нейтронов [1, 2]. В настоящее время область применения тяжелой воды не ограничивается ядерной энергетикой – она применяется в ЯМР-спектроскопии, при производстве меченых соединений для медицинских и биологических исследований и т. д. [1–3]. Во второй половине XX века был разработан целый ряд технологий, таких как электролиз воды, ректификация и химический изотопный обмен водородсодержащих веществ. Некоторые из них были реализованы в промышленных масштабах [1, 2].

Первым промышленным методом получения тяжелой воды был электролиз водных растворов, который по своим термодинамическим свойствам

(величины коэффициента разделения, характеризующие равновесное распределение изотопных форм между жидкой и газовой фазами) значительно превосходит остальные. Однако крайне высокие энергозатраты на разложение воды в сочетании с необходимостью переработки огромных потоков при концентрировании дейтерия от природного уровня сделали его экономически невыгодным [1]. Гораздо менее энергоемкими, хотя и существенно проигрывающими с точки зрения коэффициента разделения являются методы ректификации (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительная характеристика процессов ректификации и электролиза воды для получения тяжелой воды [4]

Способ разделения	Температура, К	Коэффициент разделения	Энергозатраты, МВт·ч/кг D <sub>2</sub> O
Электролиз воды	360–370	5–7	120–150
Ректификация: воды	353–373	1,043–1,026	40
аммиака	283–293	1,024–1,020	8
водорода	22–23	1,47–1,52	4–5

Метод низкотемпературной ректификации водорода впервые в мире был с успехом реализован в СССР в 50-х годах прошлого века и стал основным способом производства тяжелой воды в стране [3]. Основной проблемой при реализации данного метода, равно как и любой технологии с участием молекулярного водорода, является его взрывоопасность. Так, для обеспечения безопасного режима работы при температуре 21 К необходима глубокая очистка водорода от примеси кислорода до уровня  $10^{-10}$  –  $10^{-11}$  объемных долей [1]. Вследствие этого данный процесс характеризуется достаточно сложной технологической схемой и требует повышенных мер контроля пожаро- и взрывобезопасности, что, несмотря на низкие энергозатраты, требует значительных капиталовложений на производство тяжелой воды.

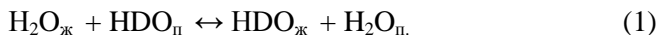
Ректификация воды под вакуумом является наиболее экологически чистым и пожаровзрывобезопасным способом, рабочие вещества которого обладают низкой коррозионной активностью, не являются токсичными. Следует также отметить простоту технологического процесса и аппаратного оформления – колонна изотопного обмена соединяется в нижней части с теплообменником, в котором происходит испарение воды, а в верхней части располагается теплообменник, в котором выходящий из колонны пар конденсируется (см. рис. 1). Невысокие значения коэффициента разделения обуславливают необходимость переработки огромного количества сырья для получения тяжелой воды (порядка 170 т на 1 кг D<sub>2</sub>O), что, с учетом значительных энергозатрат, требующихся для испарения воды, привели к тому, что данный метод был признан неэкономичным на стадии начального концентрирования [1, 2]. Однако ректификация воды находит широкое применение для менее масштабных задач, таких как депротизация тяжелой воды, детритизация легководных отходов, а также получение тяжелоокислородной воды и легкой, обед-



ненной по дейтерию, воды. Следует также отметить, что появление на современном рынке чиллеров – холодильных агрегатов, применяемых для охлаждения и нагрева жидких теплоносителей – с широким диапазоном мощности открывает новые перспективы использования ректификации воды под вакуумом за счет рекуперации тепла. По результатам лабораторных испытаний схемы с чиллером при ректификации воды под вакуумом, проведенных в РХТУ им. Д. И. Менделеева, было достигнуто трехкратное снижение энергозатрат по сравнению с традиционной схемой испарения воды за счет внешнего подвода тепла. По предварительным оценкам, еще в энергозатратах может быть достигнут при проведении ректификации по схеме с тепловым насосом (с рекомпрессией пара), при которой выходящий из колонны пар, сжимающийся в компрессоре, используется для обогрева испарителя. По предварительным оценкам в этом случае по затратам энергии ректификация воды станет сопоставима с ректификацией аммиака, что позволит рассматривать данный метод как конкурентоспособный при производстве тяжелой воды из природного сырья.

### Термодинамика и кинетика процесса ректификации воды под вакуумом

Разделение изотопов в процессе ректификации можно рассматривать как фазовый изотопный обмен между паровой и жидкой фазами [1]:



Поскольку находящиеся в контакте пар и жидкость стремятся к состоянию равновесия, в основе расчета процесса ректификации лежат законы фазового равновесия в системе жидкость – пар. Термодинамическое равновесие в системе характеризуется коэффициентом разделения  $\alpha$ , равным отношению относительных концентраций тяжелого изотопа в обогащенной и обедненной фазах [1]:

$$\alpha = \frac{x(1-y)}{y(1-x)}, \quad (2)$$

где применительно к реакции (1)  $x$  – концентрация (атомная доля) тяжелого изотопа водорода в жидкой воде, а  $y$  – его концентрация в паре.

В табл. 2 представлены значения коэффициента разделения в изотопных системах протий-дейтерий, протий-тритий и дейтерий-тритий при различных температурах [5].

Т а б л и ц а 2

Температурная зависимость коэффициента разделения при ректификации воды, К

Изотопная система	323	333	343	353
$H_2O - D_2O$	1,053	1,046	1,035	1,034
$H_2O - T_2O$	1,066	1,056	1,046	1,039
$DTO - D_2O$	1,012	1,010	1,0083	1,0068

Как видно из данных табл. 2, значение коэффициента разделения снижается с ростом температуры. Поскольку коэффициент разделения является количественной характеристикой однократного (элементарного) разделительного эффекта, вследствие этого проведение процесса при атмосферном давлении является нецелесообразным. Вследствие этого, а также с учетом давления насыщенных паров воды, оптимальным считается давление на уровне 0,2–0,3 атм что соответствует температурам на уровне 60–70 °С [1]. Также следует отметить, что метод ректификации наиболее эффективно использовать для разделения изотопов в системах протий-дейтерий (концентрирование дейтерия) и протий-третий (детритизация легкой воды), а для детритизации тяжелой воды целесообразно выбирать другие методы.

Принцип метода разделения изотопов водорода в процессе ректификации хорошо иллюстрирует рис. 1. Питающий поток ( $F$ , кг/ч или моль/ч состава  $x_F$ ) в результате ректификации разделяется на верхний продукт или дистиллят ( $P$ , кг/ч или моль/ч состава  $x_P$ ), обогащенный легким изотопом, и нижний продукт, обогащенный тяжелым изотопом ( $B$ , кг/ч или моль/ч состава  $x_B$ ).

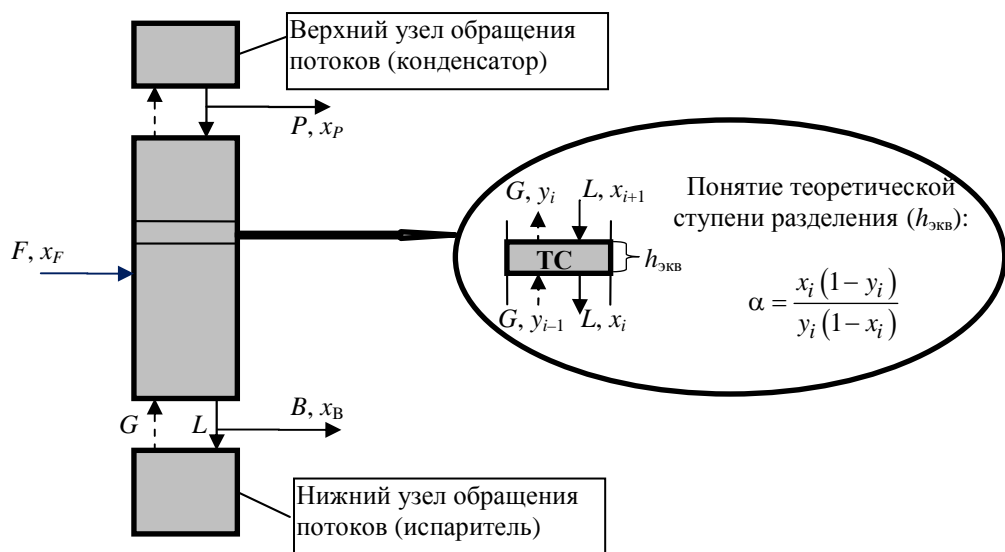


Рис. 1. Принципиальная схема процесса ректификации и понятие теоретической ступени разделения [6]

Противоток пара и жидкости в колонне обеспечивается испарителем на нижнем конце колонны (кубом), который осуществляет нижнее обращение фаз, а на верхнем конце колонны – конденсатором (дефлегматором), обеспечивающим верхнее обращение фаз. Пар ( $G$ , кг/ч или моль/ч), двигаясь по колонне и контактируя со стекающей ему навстречу кипящей жидкостью ( $L$ , кг/ч или моль/ч), обогащается легким изотопом, а жидкость, по мере своего движения сверху вниз, обогащается менее летучим (тяжелым) изотопом.

Градиент состава и гидравлическое сопротивление потоку пара обуславливают градиент температуры по высоте колонны – температура и давле-

ние (связанные между собой зависимостью температуры кипения смеси от давления) в колонне возрастают в направлении сверху вниз. Теплота, подводимая к испарителю, благодаря теплообмену между паром и жидкостью в адиабатических условиях последовательно передается от одного сечения колонны к другому – вышележащему и, наконец, отводится хладагентом в конденсаторе. Таким образом, в основе ректификации лежит тепло- и массообмен между потоками пара и жидкости.

Эффективность массообмена в колонне характеризуется высотой эквивалентной теоретической ступени разделения (ВЭТС),  $h_{\text{эвб}}$ , которая равна высоте участка колонны, на которой достигается равновесие между изотопными концентрациями в выходящих потоках пара и воды. Из рис. 1 следует, что чем больше величина  $\alpha$ , тем меньше число теоретических ступеней разделения  $n$  (ЧТСР), и, как следствие – высота колонны  $H_{\text{кол}}$  требуется для получения продукта  $B$  с заданной концентрацией  $x_B$ :

$$H_{\text{кол}} = nh_{\text{эвб}}, \tag{3}$$

где  $n$  – ЧТСР,  $h_{\text{эвб}}$  – высота, эквивалентная ВЭТС.

Также для выражения эффективности процесса изотопного обмена часто пользуются понятием высоты единицы переноса (ВЕП), которая представляет собой расстояние между двумя сечениями, при котором разность концентраций равна средней движущей силе. Более подробно теоретические основы процессов разделения изотопов были изложены в работах [1, 5–8].

Скорость изотопного обмена между фазами определяется общими законами массообмена, в соответствии с которыми система стремится к состоянию равновесия. В качестве движущей силы процесса принимается разность концентраций. Схематически массообмен между фазами можно представить в виде трех последовательных стадий: перенос изотопа к поверхности раздела в первой фазе, переход через границу раздела фаз и перенос изотопа в пределах второй фазы. Предложены различные модели механизма переноса вещества. Наиболее распространенной является модель, представленная на рис. 2. В соответствии с данной моделью вблизи поверхности раздела в каждой из фаз имеется область, где происходит затухание турбулентных пульсаций и изменение концентраций от постоянного значения в ядре потока ( $x, y$ ) до поверхностного ( $x_n, y_n$ ). [5].

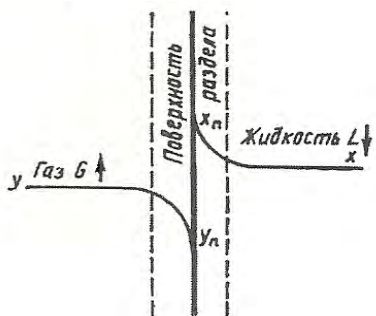


Рис. 2. Схема изменения концентраций в газовой (паровой) и жидкой фазах вблизи поверхности раздела [5]

При этом скорость массоотдачи лимитируется молекулярным переносом, и коэффициент массоотдачи зависит от коэффициента молекулярной диффузии и толщины приграничного диффузионного слоя, которая в свою очередь определяется гидродинамическими условиями и свойством фаз. Таким образом, для обеспечения эффективного процесса ректификации необходимо создавать развитую поверхность контакта фаз, что достигается за счет использования различных контактных устройств.

### Контактные устройства разделительных колонн

Для осуществления многоступенчатого разделительного процесса методом ректификации используются различные виды контактных устройств. Тип контактных устройств выбирают с учетом количества и свойств перерабатываемых потоков, условий процесса разделения. Для осуществления процесса ректификации воды под вакуумом наибольшее применение находят колонны с тарельчатыми и насадочными контактными устройствами.

*Тарельчатые колонны* представляют собой корпус, в котором расположены одна над другой контактные устройства – тарелки. Расстояние между ними обычно постоянно и является важным параметром колонны. Тарельчатые колонны характеризуются ступенчатым изменением состава фаз, поверхность контакта развивается потоками пара, барботирующего через слой жидкости, находящейся на тарелке. Восходящий поток пара или жидкости последовательно барботирует через слой жидкости на каждой тарелке, а жидкость перетекает в обратном направлении с тарелки на тарелку. Наиболее распространенными являются колпачковые и ситчатые тарелки (с переливными устройствами) (рис. 3), а также провальные (без переливных устройств).

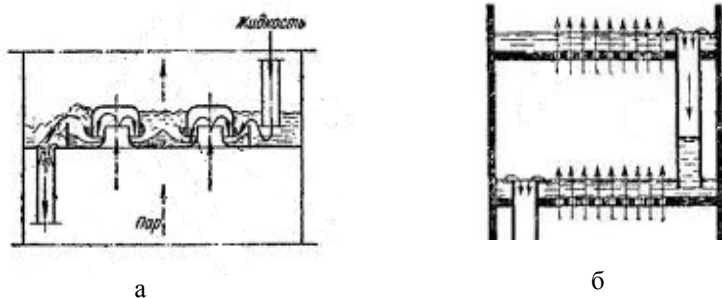


Рис. 3. Принципиальная схема колпачковой (а) и ситчатой (б) тарелок [5]

Тарельчатые контактные устройства обычно используются в колоннах диаметром более 200 мм и предназначены для переработки больших потоков, однако их эффективность невысока (ВЭТС составляет порядка 50 см), вследствие чего колонны имеют большие высоты при относительно небольшой разделительной способности [1, 5].

В качестве примера использования тарельчатых контактных устройств при реализации процесса ректификации воды можно привести каскад регене-

рационных колонн для депротизации тяжеловодного теплоносителя на ФГУП «ПО «Маяк». Здесь в четырех сорокаметровых колоннах диаметром более 250 мм установлены колпачковые тарелки с расстоянием между ними 250 мм. Диаметр и высота колпачка составляет 83 мм, каждый колпачок имеет 36 прорезей размером 25×4 мм, а высота жидкости над прорезью колпачка составляет 20 мм. Среднее значение ВЭТС в этих колоннах каскада составляет около 45 см.

*Насадочные колонны* (контактное устройство – насадка) характеризуются непрерывным изменением изотопного состава обменивающихся фаз, поверхность контакта создается при стекании жидкости по поверхности твердых насадочных тел, заполняющих рабочий объем колонны, пар движется противотоком в свободном пространстве между элементами насадки. Различают регулярные насадки, образующие геометрически правильные каналы для прохода пара и нерегулярные (насыпные), когда элементы насадки, располагаясь в слое стохастически, образуют извилистые каналы неправильной формы.

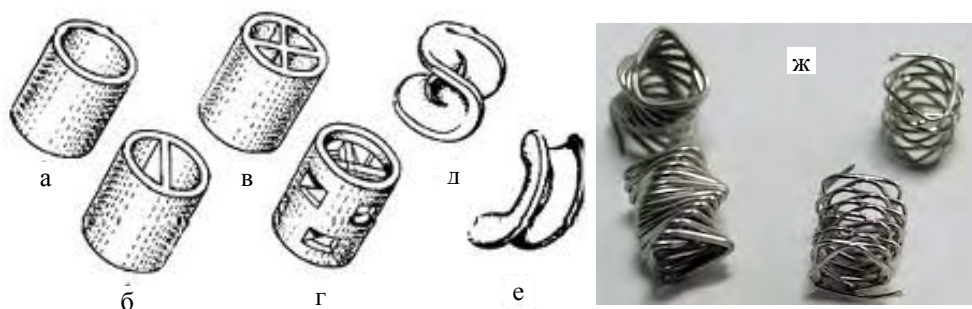


Рис. 4. Нерегулярные насадки: а – кольцо Рашига, б – кольцо с вертикальной перегородкой, в – кольцо с крестообразной перегородкой, г – кольцо Палля, д – седла Берля, е – седла «Инталлокс», ж – спирально-призматическая насадка Левина

Наибольшую эффективность в дистилляционных процессах демонстрируют *нерегулярные насадки*, обладающие высокой удельной поверхностью и большой удерживающей способностью по жидкости (рис. 4). Широкое применение нашли следующие типы насадок и их модификаций: кольца Палля, кольца Рашига, спирально-призматическая насадка Левина (СПН) и т. д. [1, 5, 9]

Обычно нерегулярные насадки делят на «промышленные» с размером элемента 10 мм и более, применяемые в массообменных колоннах, рассчитанных на большие потоки, и «мелкие» или «высокоэффективные» насадки с размером элементов чаще всего от 1,5–2 мм до 5–6 мм, применяемые в маломасштабных производствах. К недостаткам насыпного слоя относится каналообразование при загрузке колонны и смятие насадки под собственным весом, что приводит к ее уплотнению и нарушению равномерности движения фаз. На практике это частично удается избежать за счет секционирования колонны (не более 1 м) и выбора размера контактных элементов из расчета отношения диаметра колонны к диаметру элемента насадки в диапазоне от 8:1 до 10:1.

Следует также отметить, что в колоннах с нерегулярными насадками даже при использовании эффективных распределителей орошения значение ВЭТС возрастает с увеличением диаметра колонны. Поэтому диаметр колонн с мелкой высокоэффективной насадкой, как правило, не превышает 150 мм. [1, 5]

Для ректификационных колонн большого диаметра (>200 мм) используют *регулярные насадки*, которые обладают несколько меньшей эффективностью массообмена, но значительной большой пропускной способностью. Наиболее распространенными являются регулярные насадки, различных типов (Rombopak, Mellapak, Gauze packings, Katapak) выпускаемых фирмой Зульцер и предназначенные для проведения процессов разделения различных смесей методами абсорбции и ректификации [1, 5, 10].

В табл. 3 представлено сравнение характеристик высокоэффективных насадок, полученных при разделении изотопов методом ректификации под вакуумом для различных изотопных смесей.

Таблица 3

Характеристики насадок, полученные при разделении изотопов водорода и кислорода методом ректификации воды [8]

Тип насадки	Размер элемента насадки, мм	Давление, кПа	Удельная нагрузка, кг/м <sup>2</sup> ч	ВЭТС (ВЕП), см	Коэффициент массопередачи, кг/(м <sup>3</sup> ·ч)	Гидравлическое сопротивление единицы переноса $\Delta p$ , Па
СПН нерегулярная, из нержавеющей стали	2×2×0,2	16	850	2,4	35·10 <sup>3</sup>	130
	3×3×0,2	16	950	3	31·10 <sup>3</sup>	83
	2×2×0,2	100	1760	2,2	30·10 <sup>3</sup>	98
	4×4×0,2	100	2700	4,1	65·10 <sup>3</sup>	51
Кольца из сетки с перегородкой	3,4×3,1	100	3000	1,8	66·10 <sup>3</sup>	53
	5,1×5,1	100	4100	3	109·10 <sup>3</sup>	45
Регулярная насадка, рулоны	1200 отверстий на 1 см <sup>2</sup> сетки, нерж. сталь	13,3	2200	9,1	24·10 <sup>3</sup>	102
		27	3200	9,4	35·10 <sup>3</sup>	110
	То же из латуни	27	4200	8,6	49·10 <sup>3</sup>	157

Из представленных данных видно, что, несмотря на более высокие значения ВЭТС, регулярная насадка обладает существенно большей пропускной способностью и меньшим гидравлическим сопротивлением по сравнению с нерегулярными насадками, вследствие чего регулярные структуры являются более предпочтительными для проведения крупномасштабных процессов разделения изотопных смесей.

## Испытания насадочных контактных устройств в РХТУ им. Д. И. Менделеева

В РХТУ им. Д. И. Менделеева в течение многих лет проводятся работы, направленные на совершенствование процесса ректификации воды под вакуумом.

На рис. 5 и 6 представлены принципиальная схема и внешний вид лабораторной установки, предназначенной для проведения гидродинамических и массообменных испытаний контактных устройств в процессе вакуумной ректификации воды, а также для визуального наблюдения за работой распределителей орошения. К универсальным компонентам стенда, таким как куб колонны, конденсатор, вакуумная система, блок управления и др., при помощи стандартных быстроразъемных соединений типа CLAMP могут быть присоединены царги колонны диаметром 50–150 мм и высотой от 1 до 3 м.

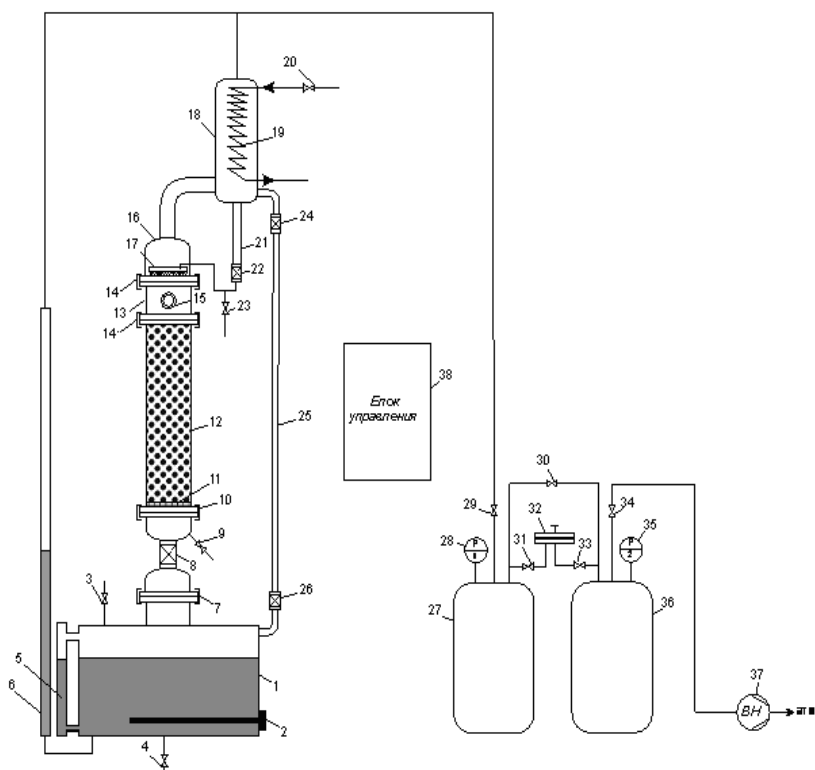


Рис. 5. Принципиальная схема лабораторной установки для испытания насадочных контактных устройств в процессе ректификации воды под вакуумом: 1 – куб; 2 – ТЭНы; 3, 4, 8, 9, 20, 22, 23, 24, 26, 29–31, 33, 34 – краны; 5, 6, 21 – мерные трубки; 7, 10, 14 – соединение типа CLAMP; 11 – опорная решетка; 12 – колонна; 13 – вставка; 15 – смотровое окно; 16 – крышка; 17 – распределитель орошения; 18 – конденсатор; 19 – змеевик; 25 – паропровод; 27 – буферная емкость рабочего давления; 28, 35 – вакуумметр; 32 – регулятор давления; 36 – буферная емкость нулевого давления; 37 – вакуумный насос; 38 – блок управления



Рис. 6. Изображение лабораторной установки и ее отдельных частей:  
 а – внешний вид; б – опорная решетка царги колонны, в – верхняя часть колонны

Куб колонны (1) имеет объем 50 л и снабжен погружными нержавеющими ТЭНами (2) суммарной мощностью 36 кВт (9 ТЭНов по 4 кВт). Каждый ТЭН имеет возможность регулировки мощности от 0 до 4 кВт. Таким образом, имеется возможность плавно регулировать мощность нагрева от 0 до 36 кВт. Поток испаряемой воды при этом может достигать 54 кг/ч. Залив разделяемой смеси осуществляется через кран (3), а слив – через кран (4), из которого можно также отбирать пробу воды из куба. Для измерения уровня жидкости в кубе служит мерная трубка (5), а мерная трубка (6), соединенная с линией рабочего вакуума позволяет по разнице в уровнях в трубках (6) и (5) определять гидравлическое сопротивление колонны. Для присоединения к кубу колонны и других элементов служит CLAMP (7). Между кубом и колонной находится вставка из двух эллиптических днищ, соединенных шаровым краном (8) диаметром 2", которая служит для обеспечения возможности отсоединения колонны от куба для изучения способов запуска колонны. В верхнем эллиптичес-



ском днище находится также кран (9) для отбора проб воды из нижней части колонны. Верхнее эллиптическое днище присоединяется к крану (8) при помощи трубной резьбы, уплотненной лентой ФУМ. Таким образом, изменяя диаметр верхнего днища, существует возможность устанавливать на куб (1) колонны различного диаметра до 150 мм. Колонны присоединяются при помощи соединения CLAMP (10). Для проведения испытаний насыпных насадок царга колонны (12) в нижней части имеет опорную решетку (11), внешний вид которой представлен на рис. 6,б. Над колонной установлена вставка (13), присоединяемая при помощи двух соединений CLAMP (14), и снабженная смотровым окном (15) для наблюдения за работой распределителя орошения (17) (см. рис. 6,в). Выходящий из колонны пар попадает в конденсатор (18), в котором на змеевиках (19), охлаждаемых проточной водой, подаваемой через кран (20), происходит конденсация и образование возвратного потока флегмы. Для измерения потока по колонне служит калиброванная мерная трубка (21), в нижней части которой установлен кран (22). Отбор проб из головы колонны осуществляется через кран (23). Для изучения различных вариантов запуска колонны предусмотрена возможность направлять пар из куба непосредственно в конденсатор через паропровод (25) и краны (26) и (24). Это позволяет при закрытом кране (8) заполнить колонну конденсатом для залива слоя насадки с целью смачивания. Для создания и поддержания рабочего давления (вакуума) в колонне стенд оснащен вакуумной системой, включающей буферную емкость рабочего давления (27) с вакуумметром (28), буферную емкость нулевого давления (36) с электроконтактным вакуумметром (35), механический регулятор давления (32), вакуумный насос (37) и систему кранов (29–31, 33–34). Управление стендом осуществляется с помощью единого блока управления (38).

Запуск колонны осуществлялся по методу «с заливом слоя насадки», при котором включали нагрев куба на максимальную мощность и перекрывали возврат воды из колонны в куб путем перекрывания крана (8). Проходя через колонну, пар конденсировался в конденсаторе и в виде флегмы стекал по насадке вниз колонны, которая постепенно заполнялась водой. После полного залива колонны начинали медленный слив жидкости в куб путем соединения кранов (9) и (3), при этом происходило непрерывное орошение слоя насадки конденсатом пара, попадающего в конденсатор по паропроводу (25). После слива жидкости из колонны открывали кран (8) и закрывали краны (24), (26) и выводили установку на рабочий режим.

#### *Нерегулярная спирально-призматическая насадка Левина*

Для испытаний использовались образцы СПН из нержавеющей стали с размерами элементов 1,5×1,5×0,2 мм, 2×2×0,2 мм, 3×3×0,2 мм № 3, 4×4×0,25 мм, 6×6×0,4 мм, 8×8×0,5 мм и 10×10×0,5 мм на колоннах диаметром 60 и 120 мм высотой 1 м. Перед началом испытаний насадку обрабатывали раствором «царской водки» по методике, разработанной в РХТУ им. Д. И. Менделеева.

На рис. 7 и 8 представлены результаты исследования пропускной способности насадок СПН в процессе ректификации воды.

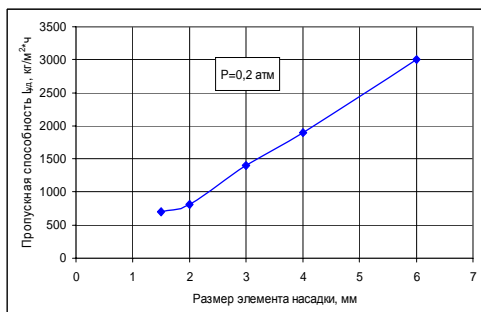


Рис. 7. Зависимость пропускной способности насадок СПН от размера элемента, диаметр колонны 60 мм, высота слоя насадки 1 м

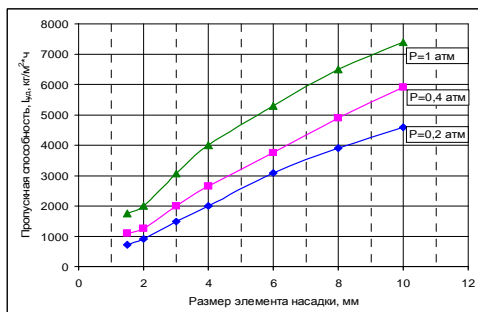


Рис. 8. Зависимость пропускной способности насадок СПН от размера элемента, диаметр колонны 120 мм, высота слоя насадки 1 м

Из представленных данных видно, что с увеличением размера элемента насадки предельная пропускная способность возрастает, причем зависимость близка к линейной. При этом следует отметить, что при увеличении диаметра колонны от 60 до 120 мм пропускная способность не изменилась для насадки одного и того же размера.

Определение массообменных характеристик процесса ректификации воды под вакуумом проводилось для всех образцов СПН при рабочем давлении 0,2 атм и величине потока, равного 80 % от предельной нагрузки, с использованием дистиллированной воды природного изотопного состава. Для определения изотопного состава использовали прибор LGR-500 производства Los-Gatos Research Inc. (США), обеспечивающий измерение концентрации дейтерия от 1 до 4000 ppm. На рис. 9 и 10 представлены зависимости ВЭТС от размера элемента, полученные в колоннах диаметром 60 и 120 мм соответственно.

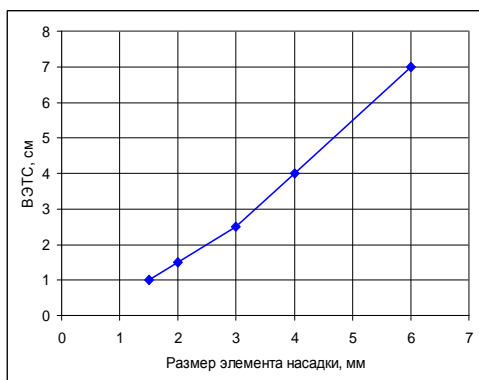


Рис. 9. Зависимость ВЭТС от размера элемента для СПН диаметр колонны 60 мм, высота слоя насадки 1 м

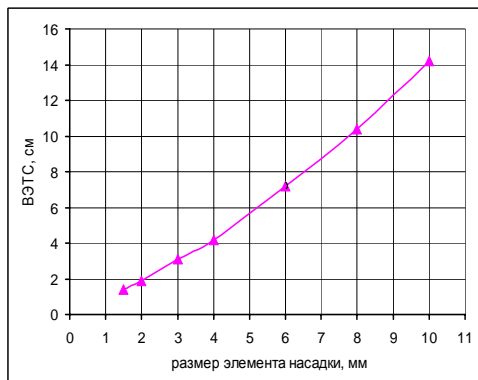


Рис. 10. Зависимость ВЭТС от размера элемента для СПН диаметр колонны 120 мм, высота слоя насадки 1 м

Из представленных данных видно, что с увеличением размера элемента насадки резко возрастает высота эквивалентная теоретической ступени разделения. Как было показано выше, одновременно с этим возрастает и пропускная способность насадки, однако зависимость роста ВЭТС является более резкой, чем  $L_{уд}$ . Следует также отметить, что при увеличении диаметра колонны наблюдается незначительный рост ВЭТС для насадок одного и того же размера. Таким образом, коэффициент масштабного перехода при данном способе обработки насадки и методике пуска колонны оказался близок к единице.

### Регулярные насадки

Исследование характеристик регулярных насадок проводилось с использованием следующих образцов, типичный вид которых представлен на рис. 11:

- насадка Sulzer Mellapak 750.CY из нержавеющей стали с высотой гофра 5 мм, высота 1 блока 160 мм;
- насадка Sulzer Mellapak 750.CY из черной меди с высотой гофра 5 мм;
- рулонная насадка из нержавеющей стали с высотой гофра 2,5 мм;
- рулонная ленточно-винтовая насадка (РЛВН), разрабатываемая в РХТУ им. Д.И. Менделеева:

- образец 1: РЛВН из гофрированных лент с противоположным направлением навивки, высота гофра 2,5 мм, угол наклона гофра  $60^\circ$ ;

- образец 2: РЛВН из гофрированных лент с противоположным направлением навивки стык-стык, высота гофра 5 мм, угол наклона гофра  $90^\circ$ ;

- образец 3: РЛВН из гофрированных лент с противоположным направлением навивки с зазором между витками 3 мм, высота гофра 5 мм, угол наклона гофра  $90^\circ$ ;

- образец 4: РЛВН из чередующихся гофрированной и плоской лент с противоположным направлением навивки с зазором между витками 3 мм, высота гофра 5 мм, угол наклона гофра  $90^\circ$ .



а



б



в

Рис. 11. Типовые изображения исследованных регулярных насадок: а – насадка Sulzer Mellapak 750.CY; б – рулонная насадка; в – РЛВН

Перед началом экспериментов образцы регулярной насадки из нержавеющей стали были подвергнуты предварительной обработке раствором «царской водки» по методике, разработанной в РХТУ им. Д. И. Менделеева. Следует также отметить, что поскольку насадка Sulzer Mellapak и рулонная изготавливаются в виде блоков (в нашем случае высота блока составляла 160 мм), то для проведения экспериментов в колонну загружали по 6 блоков методом стык-встык. Образцы рулонной ленточно-винтовой насадки изготавливались по размеру колонны, а именно высотой 1 м и диаметром 60 мм.

Определение предельной пропускной способности регулярной насадки проводилось в диапазоне от 0,1 до 1,0 атм. Сводные результаты представлены на рис. 12. Из представленных данных видно, что при одинаковой высоте гофра (2,5 мм) образец рулонной ленточно-винтовой насадки имеет существенно большую (примерно в 2 раза) пропускную способность, чем рулонная насадка. Следует также отметить, что образцы РЛВН под номерами 2–4 с высотой гофра 5 мм показали пропускную способность не ниже, чем образцы промышленной насадки Sulzer Mellapak 750.CY из нержавеющей стали. На наш взгляд, это может объясняться тем, что рулонная насадка и насадка фирмы Зульцер загружалась блоками, вследствие чего на местах стыковки блоков происходило нарушение сплошности потока жидкости, а для образцов РЛВН за счет отсутствия стыков этого не происходило.

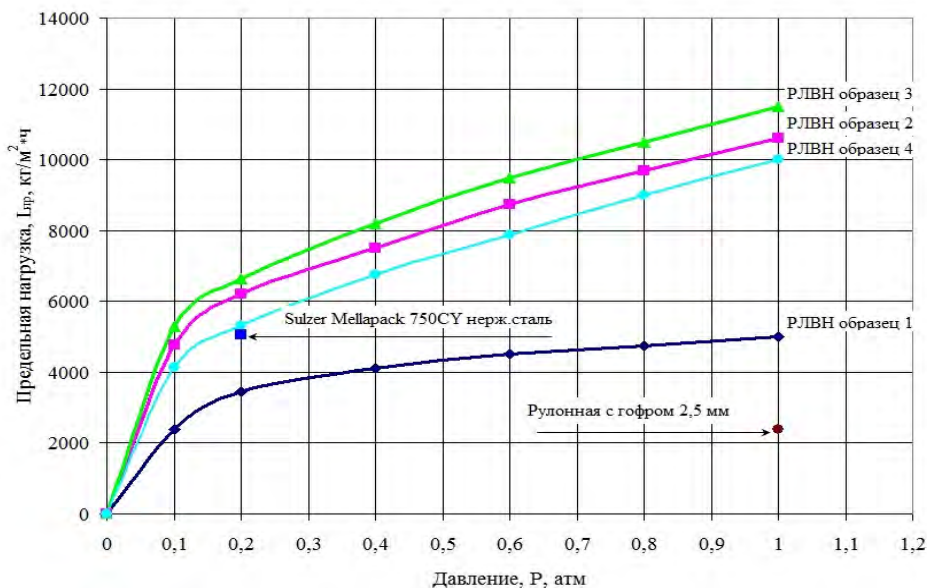


Рис. 12. Зависимость пропускной способности регулярных насадок из нержавеющей стали от давления

Исследование разделительной способности образцов регулярной насадки в зависимости от нагрузки по жидкости проводилось при давлении 0,2 атм с использованием дистиллированной воды природного изотопного состава. Анализ изотопного состава проводили на приборе LGR-500 производства Los-Gatos Research Inc. (США). Результаты испытаний представлены на рис. 13. Из представленных данных видно, что для насадки Зульцер характерно достаточно резкое увеличение значения ВЭТС с ростом нагрузки. В то время как для образцов 2–4 РЛВН и рулонной насадки зависимости ВЭТС от нагрузки в пределах точности определения практически не наблюдается. При этом следует отметить, что значения ВЭТС для всех исследованных образцов РЛВН оказались не выше, чем у промышленной насадки фирмы Зульцер.

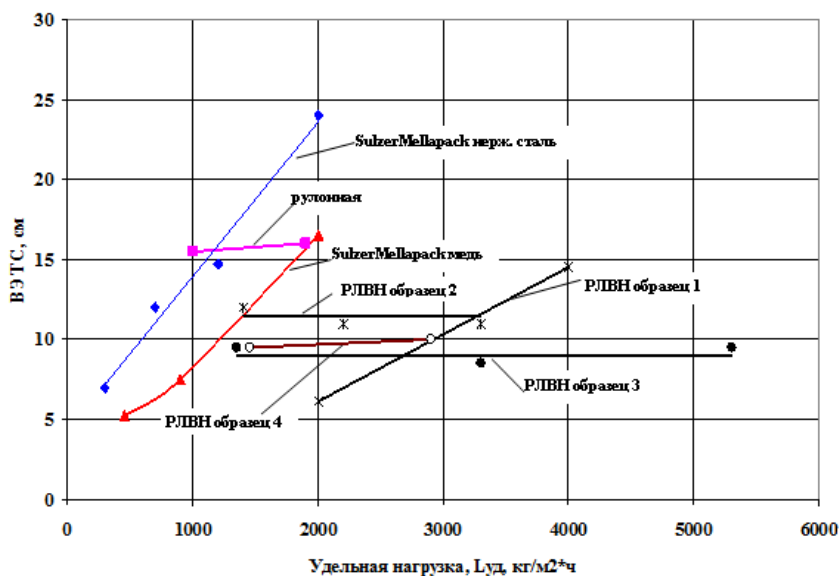


Рис. 13. Зависимость ВЭТС от нагрузки для регулярных насадок при ректификации воды под вакуумом ( $P = 0,2$  атм)

Таким образом, проведенные исследования показывают, что разрабатываемая в РХТУ им. Д. И. Менделеева регулярная рулонная ленточно-винтовая насадка по ряду показателей не уступает промышленной насадке фирмы Зульцер, что свидетельствует о правильном направлении проводимых исследований в области создания конкурентоспособной импортозамещающей регулярной насадки для разделения изотопов водорода методом ректификации воды под вакуумом. Полученные данные по эффективности насадочных контактных устройств могут быть использованы при проектировании установок для разделения изотопов водорода методом ректификации воды под вакуумом.

*Работа выполнена в рамках Соглашения с Минобрнауки России о предоставлении субсидии № 14.580.21.0001 от 01.12.2014 г. «Разработка и создание эффективных аппаратов-разделителей для получения кондиционной (с концентрацией 99,8 %) тяжелой воды на ФГУП «ПО "Маяк"».*

### Список литературы

1. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Розенкевич М. Б., Райтман А. А., Сахаровский Ю. А., Хорошилов А. В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ, 2003.
2. Магомедбеков Э. П., Баранов С. В., Белкин Д. Ю., Розенкевич М. Б., Растунова И. Л. Тяжелая вода – свойства, получение и применение в ядерной отрасли // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'14: Сб. докл. Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова / Под ред. А. А. Юхимчука. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». 2015. С. 39–56.
3. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 т. / Под ред. В. Ю. Баранова. М.: ФИЗМАТЛИТ. Т. 1. 2005. 600 с., Т. 2. 2006. 728 с.
4. Андреев Б. М. Химический изотопный обмен – современный способ производства тяжелой воды // Химическая промышленность. 1999. № 4, С. 219–224.
5. Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Катальников С. Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ. 2000.
6. Магомедбеков Э. П., Растунова И. Л., Розенкевич М. Б. Современные технологии разделения изотопов водорода. // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'11 JUNIOR: сб. докл. Седьмой международной школы молодых ученых и специалистов / Под ред. А. А. Юхимчука. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». 2012. С. 218 – 231.
7. Розенкевич М. Б., Растунова И. Л. Теоретические основы процессов разделения изотопов // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'14: Сб. докл. Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова / Под ред. А. А. Юхимчука. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». 2015. С. 57 – 76.
8. Сахаровский Ю. А. Массопередача и гидродинамика в колоннах с высокоэффективной насадкой: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2010.
9. Проволочная спиральная насадка для ректификационных колонн: а.с. СССР № 375479; заявл.: 8.03.1948; опубл.: 30.09.1949, Бюл. № 75115.
10. Официальный сайт компании «Sulzer» [электронный ресурс]. URL: <https://www.sulzer.com/ru> (дата обращения 20.11.2014).

# ИМПУЛЬСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СВАРКА ЭЛЕМЕНТОВ ИЗДЕЛИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРИДООБРАЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

*Н. Ю. Дьянов, И. Л. Малков, Н. Т. Казаковский*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской обл.

## Введение

Одной из важнейших задач при создании сборок (с использованием сварки), содержащих чувствительные к тепловому воздействию материалы (гидридообразующие и легковоспламеняющиеся материалы, взрывчатые вещества), является обеспечение в процессе сварки минимальной температуры нагрева в зоне расположения данных материалов и всего изделия в целом с целью предотвращения возможного возгорания или разложения термически-нестойкого материала. Для этого приходится применять специальные теплоотводящие конструкции, компенсационные вставки, что вызывает усложнение конструкции и увеличение ее массогабаритных характеристик.

Для обеспечения минимальной температуры нагрева при сварке необходимо уменьшить тепловложения и использовать источники с высокой плотностью мощности. Такими возможностями обладает электронно-лучевая (ЭЛС) и лазерная сварка. Они обеспечивают герметичность и высокое качество сварного шва. ЭЛС выдает непрерывный «луч», в то же время импульсная лазерная сварка позволяет делать сварные точки с заданной частотой. При этом формирование герметичного сварного шва происходит путем перекрытия сварных точек с коэффициентом перекрытия более 0,55 [1]. За счет изменения частоты следования лазерных импульсов, мы можем влиять на поступление энергии в единицу времени, без ущерба качеству сварного шва. Тем самым обеспечивается необходимая скорость отдачи излишнего тепла в окружающее пространство.

Целью данной работы являлась проработка технической возможности применения импульсной лазерной сварки для герметизации узлов, содержащих чувствительные к тепловому воздействию материалы (в нашем случае гидриды и гидридообразующие материалы [2]).

## 1. Методика исследований

В работе представлены результаты измерений температуры цилиндрической сборки (макета) из стали 12Х18Н10Т во время сварки импульсным лазером на расстоянии от 2 до 10 мм от сварного шва (рис. 1). Рассмотрено влияние основных параметров режима лазерной сварки на температуру нагрева в исследуемой области. Сварке подвергались крышка и корпус макета. По-

лученные сварные соединения испытывались на герметичность, проводились металлографические исследования и испытания на несущую способность.

Сварка проводилась на установке PiccoLaser – 40. Данная установка укомплектована твердотельным импульсным лазером (длина волны 1,064 мкм). Детали перед сваркой отжигались (температура отжига – 1075 °С, время отжига – 1 час). Поверхности деталей зачищались наждачной бумагой зернистостью 320 и обезжиривались этиловым спиртом. Сварка проводилась в токе инертного газа (аргон) с коэффициентом перекрытия сварных точек более 0,55.

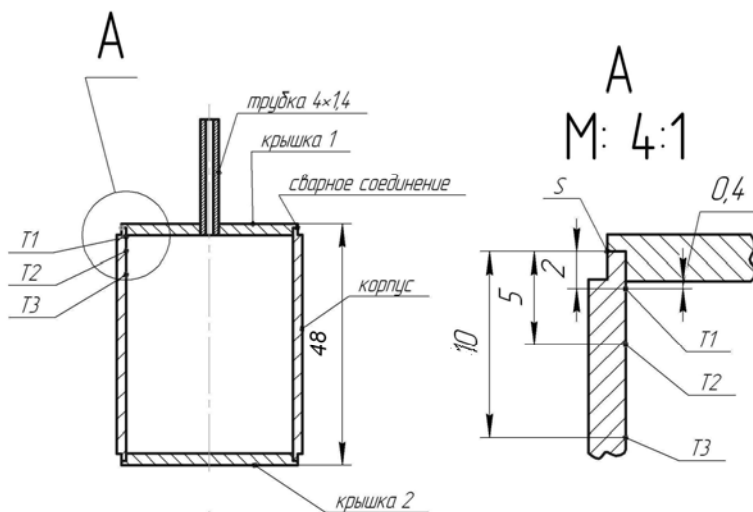


Рис. 1. Схема расположения термопар на макете: T1, T2 и T3 - термопары, приваренные на расстоянии 2, 5 и 10 мм от торца корпуса соответственно

Сварка проводилась в режимах I и IV (см. табл. 1), выбранных по результатам предварительных исследований.

Таблица 1

Параметры режимов лазерной сварки макетов

Режим сварки	$U$ , %	$\tau$ , мс	$d$ , мм	$f$ , Гц
I	55	8	0,6	1,2
IV	60	20	0,6	1,2

Примечание.  $U$  – масштабирование максимального напряжения накопителя;  $\tau$  – длительность импульса лазерного излучения;  $d$  – диаметр сфокусированного луча лазера ( $d$ ) – 0,2–2,0 мм;  $f$  – частота повторения импульсов излучения.

### 1.1. Методика измерения температуры

Измерение температуры на внутренней поверхности макета (рис. 1) во время сварки проходило в два этапа:

1. Определение максимально возможной температуры в процессе сварки. Проводится на внутренней поверхности макета в квазистационарном состоянии [1], реализуемым при длительном воздействии лазерного излучения, при котором измеряемая на определенном расстоянии от места действия ла-



зерного излучения температура достигает максимума и остается практически постоянной;

2. Измерение температуры корпуса во время сварки макета.

Измерение температуры осуществлялось термопарами (хромель-алюмель диаметром 0,1 мм), приваренными к внутренней поверхности корпуса макета (рис. 1). Регистрация температуры проходила в автоматическом режиме. Обработка и запись данных осуществлялась посредством персонального компьютера (ПК).

### **1.2. Методика оценки качества сварных соединений**

Качество сварных соединений макетов оценивалось по результатам испытаний на герметичность, прочность и металлографических исследований [3].

Герметичность сварных соединений определялась методом обдувки гелием при остаточном давлении во внутренней полости макетов не более  $10^{-2}$  мбар. Контроль герметичности макетов проводился прибором ТИ1-14М при чувствительности  $7 \cdot 10^{-12}$  м<sup>3</sup> Па/с.

На несущую способность макеты испытывались на установке высокого давления путем подачи во внутреннюю полость макета, помещенного в ёмкость с водой, давления азота со скоростью  $\sim 50$  кгс/см<sup>2</sup> в минуту до момента разрушения одного из сварных швов.

Металлографические исследования сварных соединений макетов проводилось в продольном сечении, проходящем через центральную ось. Шлифы сварных швов приготавливались на установке Phoenix 4000. Структура сварного соединения выявлялась путем травления шлифов в горячем реактиве Круппа. Изучение макро- и микроструктуры сварных соединений проводилось на микроскопах Nikon SMZ1500 и Axiovert 25.

## **2. Результаты исследований и их обсуждение**

### **2.1 Измерение температуры в квазистационарном равновесии**

При измерении температуры на внутренней поверхности корпуса макета в квазистационарном состоянии лазерное излучение воздействовало на место контакта крышки 1 и корпуса в точке S (см. рис. 1), расположенной на одной прямой с термопарами Т1, Т2, Т3, приваренными к внутренней поверхности корпуса на расстоянии 2, 5 и 10 мм от торца соответственно.

Параметры режимов лазерной сварки, а также экспериментальные данные по максимальной температуре нагрева корпуса приведены в табл. 2. В основе режимов сварки, приведенных в табл. 2, – режимы I и IV. Диаметр сфокусированного луча лазера ( $d$ ) для режимов, приведенных в табл. 3, был увеличен с 0,6 мм (в режимах I и IV) до 1 мм для предотвращения разбрызгивания и прожога материала из-за длительного действия лазерного излучения. Такое изменение параметра  $d$  не оказывает значимого влияния на температуру в точках измерения (см. рис. 1), но позволяет снизить плотность мощности излучения почти в 3 раза.

Таблица 2

## Результаты измерения температуры

Режим сварки	$U$ , %	$\tau$ , мс	$f$ , Гц	$d$ , мм	$T1_{\max}$ , °C	$T2_{\max}$ , °C	$T3_{\max}$ , °C
I	55	8	1,2	1,0	77,6	48,2	40,0
I-1	55	8	2	1,0	112,2	70,5	53,4
I-2	55	8	3	1,0	153,5	94,2	68,2
I-3	55	8	4	1,0	204,7	124,6	89,5
I-4	55	8	5	1,0	247,0	147,9	102,6
IV	60	20	1,2	1,0	125,6	70,6	51,9
IV-1	60	20	2	1,0	189,6	110,4	75,7

Примечание.  $T1_{\max}$ ,  $T2_{\max}$  и  $T3_{\max}$ , – максимальные температуры макета, фиксируемые термопарами T1, T2 и T3 соответственно.

Для режимов I и IV максимальная температура нагрева корпуса макета на расстоянии 2 мм от сварной точки составляет 77,6 и 125,6 °C соответственно; на расстоянии 5 мм – 48,2 и 70,6 °C.

На рис. 2 представлены зависимости температуры корпуса от времени воздействия лазерного излучения при сварке в режиме I-1.

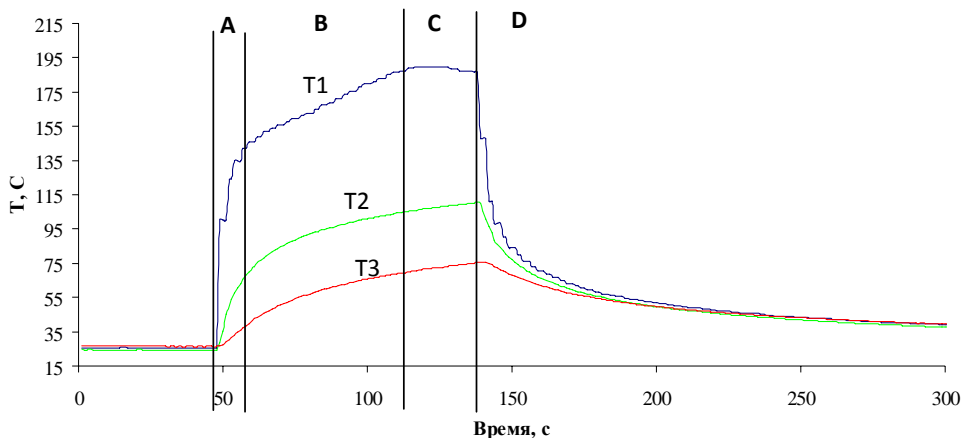


Рис. 2. Зависимости температур T1, T2 и T3 корпуса от времени воздействия лазерного излучения при сварке в режиме I-1

На графике можно выделить 4 основных участка:

1. Участок А – начало действия лазерного излучения; характеризуется резким повышением температуры;
2. Участок В – зона плавного роста температуры;
3. Участок С – достижение квазистационарного состояния;
4. Участок D – прекращение воздействия лазерного излучения; снижение температуры.

На рис. 3 представлен график зависимости максимальной температуры корпуса макета от частоты следования лазерных импульсов при постоянных параметрах  $U = 55 \%$ ,  $\tau = 8$  мс,  $d = 1,0$  мм. График построен по данным табл. 2.

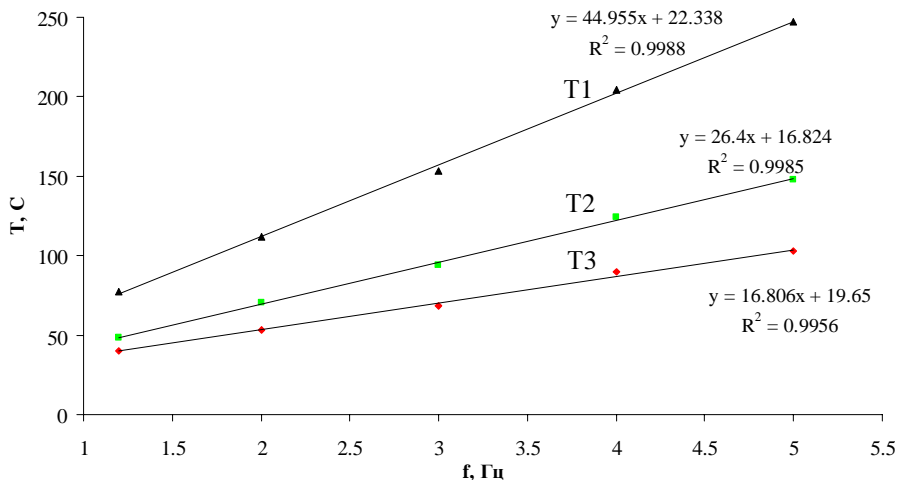


Рис. 3. Зависимость температуры макета от частоты следования лазерных импульсов при режимах сварки с параметрами:  $U = 55 \%$ ,  $\tau = 8$  мс,  $d = 1,0$  мм

Ниже приведены уравнения аппроксимации зависимостей  $T(f)$ :

$$T_1 = 44,96 f + 22,34; R^2 = 0,9988; S_1 = 2,70 \%; \quad (1)$$

$$T_2 = 26,4 f + 16,82; R^2 = 0,9985; S_2 = 1,81 \%; \quad (2)$$

$$T_3 = 16,81 f + 19,65; R^2 = 0,9956; S_3 = 1,97 \%; \quad (3)$$

где:  $R^2$  – квадрат коэффициента корреляции,  $T_1, T_2, T_3$  – температура на расстоянии 2, 5, 10 мм от точки действия лазера соответственно;  $S_1, S_2$  и  $S_3$  – относительные стандартные отклонения температур  $T_1, T_2$  и  $T_3$  соответственно.

По данным уравнениям (1)–(3) можно оценить предельнодопустимую температуру разогрева корпуса при воздействии лазерного излучения с определенной частотой следования импульсов и, исходя из этого, определить время (скорость) сварки макета:

$$t_{\text{свар}} = \frac{N}{f}, \quad (4)$$

где:  $t_{\text{свар}}$  – время сварки макета, с;  $N$  – количество сварных точек,

$$N = \frac{3,14 d_{\text{мак}}}{d(1-k)}, \quad (5)$$

$d_{\text{мак}}$  – диаметр свариваемого макета, мм;  $k$  – коэффициент перекрытия сварных точек.

## 2.2. Измерение температуры в процессе сварки

Измерение температуры корпуса макета во время сварки в двух режимах – I-2 (при  $d = 0,6$  мм) и IV (см. табл. 3) осуществлялось термопарами T1 и T2, приваренными к внутренней поверхности корпуса на расстоянии 2 мм от его торца симметрично относительно оси макета (рис. 4).

В режиме I-2 сварка проведена по всей окружности макета. В режиме IV, в связи с возможным перегревом системы охлаждения лампы накачки лазерной установки PiccoLaser-40, проведена частичная сварка (половина) макета. В табл. 3 приведены полученные экспериментальные данные по измерению температуры.

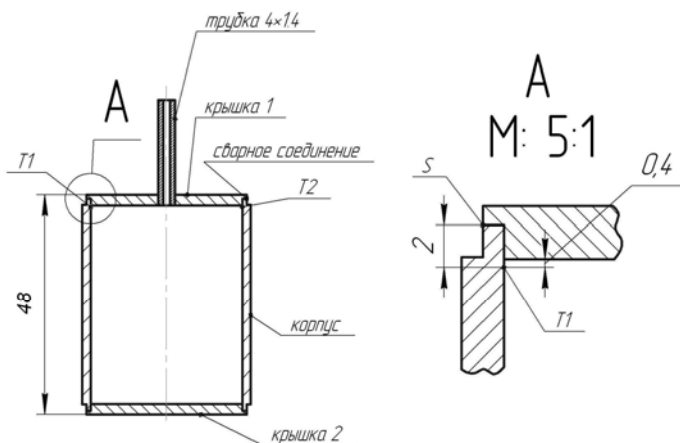


Рис. 4. Схема расположения термопар на корпусе макета

Таблица 3

Экспериментальные данные по измерению температуры при сварке в режимах I-2 и IV

Режим сварки	$U$ , %	$\tau$ , мс	$f$ , Гц	$d$ , мм	$T1-1_{\max}$ , °C	$T2_{\max}$ , °C	$T1-2_{\max}$ , °C
I-2	55	8	3,0	0,6	77,4	127,8	132,7
IV	60	20	1,2	0,6	77,5	116,7	–

Примечание.  $T1-1_{\max}$ ,  $T1-2_{\max}$  – максимальная температура корпуса, фиксируемая термопарой T1 в начальный и конечный моменты сварки соответственно;  $T2_{\max}$  – максимальная температура корпуса, фиксируемая термопарой T2.

На рис. 5 представлен график изменения температуры корпуса в процессе сварки в режиме I-2.

На рис. 5 имеется 3 характерных пика. Температура в начальный момент сварки ( $T1-1_{\max}$ ) имеет меньшее значение, чем температуры  $T2_{\max}$  и  $T1-2_{\max}$ , которые практически совпадают. В начальный момент сварки макета температура на определенном расстоянии от сварного шва резко достигает локального максимума, затем спадает, и приблизительно через 300 секунд начинает медленно расти и достигает своего максимального значения в конце сварки.

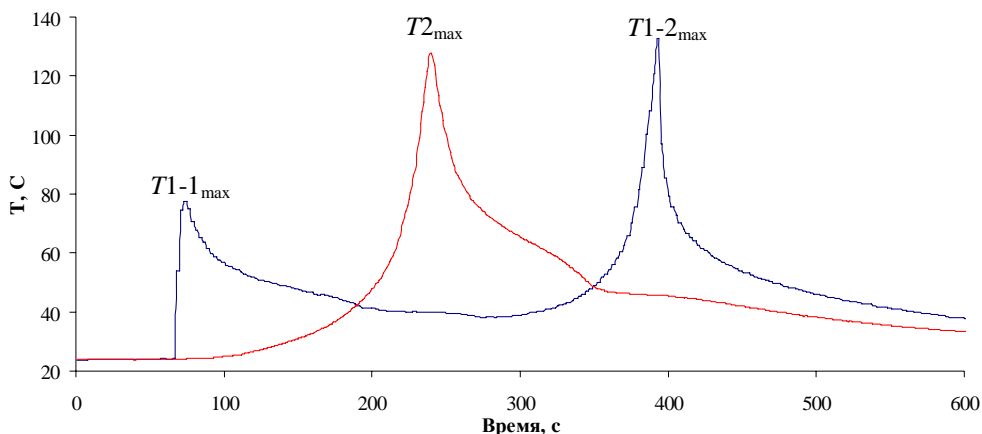


Рис. 5. Изменение температуры корпуса при сварке в режиме сварки I-2

Максимальная температура нагрева корпуса на расстоянии 2 мм от сварного шва при сварке в режиме I-2 равна 132,7 °С, при режиме сварки IV – 116,7 °С (см. табл. 3). Необходимо отметить, что значения температур, измеренные в квазистационарном состоянии, имеют несколько большую величину (при режимах сварки I-2 и IV, соответственно, 153,5 и 125,6 °С).

Таким образом, предельная температура нагрева корпуса в процессе сварки достигается при реализации квазистационарного состояния. Поэтому, для предварительной оценки возможной максимальной температуры нагрева макета во время сварки, целесообразно использовать данные, полученные в квазистационарном состоянии.

### 2.3. Испытания на герметичность и несущую способность

Исследования по оценке качества сварных соединений, выполненных в режимах сварки I, IV, показали (табл. 4):

- сварные соединения, выполненные в режимах I и IV, герметичны на уровне чувствительности прибора ТИ1-14М ( $7 \cdot 10^{-12}$  м<sup>3</sup> Па/с);
- давление разрушения сварных швов составляет 200...280 кгс/см<sup>2</sup>;
- средняя глубина провара для режимов I и IV составляет 0,75 и 1 мм соответственно.

Таблица 4

Результаты металлографического исследования и испытаний на несущую способность

№ режима сварки	$P_{пред}$ , кгс/см <sup>2</sup>	Глубина провара, мм	Дефекты	Характер предельного состояния
I	200	0,75	пора $\approx \varnothing 0,1$ мм	Течь по сварному шву
IV	220	1,04	поры $\approx \varnothing 0,1$ мм	
	280	1,01	нет	

Таким образом, исследования по оценке качества сварных соединений показали, что оба режима сварки (режимы I и IV) обеспечивают получение герметичного сварного соединения корпуса и крышки, при этом несущая способность сварных соединений находится на достаточно высоком уровне.

#### 2.4. Сравнение полученных данных с электронно-лучевой сваркой

Проведенные исследования по измерению температуры при сварке импульсным лазером показали незначительный разогрев деталей в процессе сварки. Кроме того, используя полученные аппроксимационные зависимости можно прогнозировать температуру в зависимости от параметров лазера.

При ЭЛС аналогичных образцов температура разогрева на расстоянии 3–5 мм от сварного шва составляет 270 °С. На рис. 6 приведена сравнительная гистограмма температуры разогрева на расстоянии 2–5 мм от сварного шва при импульсной лазерной сварке (режимы I и IV) и при ЭЛС. Как видно, максимальная температура разогрева при лазерной сварке значительно меньше, чем при ЭЛС. В то же время, в силу физических принципов работы, ЭЛС обладает рядом недостатков:

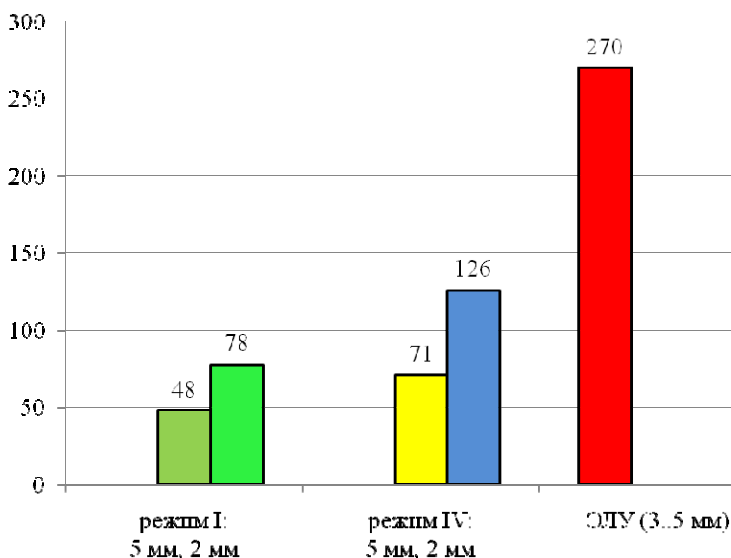


Рис. 6. Сравнительная гистограмма температуры разогрева детали при импульсной и электронно-лучевой сварке.

1. Необходимость создания в рабочей камере вакуума порядка  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  мм рт. ст., что значительно увеличивает продолжительность технологического процесса сварки и требует дорогостоящей и достаточно громоздкой системы вакуумной откачки;

2. Габариты рабочей камеры ограничивают размеры свариваемых деталей;

3. Так как при ЭЛС ускоряющее напряжение достигает величин порядка 50–100 кВ, то при определенных условиях может возникать явление пробоя, значительно изменяющее параметры сварки (сила тока, напряжение) и приводящее к образованию дефектов;

4. Тормозное рентгеновское излучение, образующееся при воздействии пучка электронов на свариваемые материалы, представляет угрозу для персонала и требует применения дополнительных мер для обеспечения радиационно-безопасной работы;

5. На пучок электронов оказывают влияние магнитные поля внутри рабочей камеры, что затрудняет сварку магнитных материалов.

Лазерная сварка лишена этих недостатков. И при сопоставимом качестве сварного шва обеспечивает меньшую температуру разогрева детали.

Таким образом, проведенные исследования показали:

- Проработана техническая возможность применения импульсной лазерной сварки для герметизации узлов, содержащих чувствительные к тепловому воздействию материалы;

- Максимальная температура разогрева в процессе лазерной сварки на расстоянии 5 мм от торца макета составляет 48 и 71 °С для режимов I и IV соответственно, что значительно меньше чем при ЭЛС (270 °С);

- Получены зависимости максимальной температуры нагрева свариваемой детали от параметров режимов сварки. Они позволяют в зависимости от чувствительности к тепловому воздействию материалов, содержащихся в свариваемых сборках, предварительно спрогнозировать и подобрать соответствующий режим сварки, обеспечивающий необходимую герметичность и несущую способность при минимальном разогреве без ущерба качеству сварного шва;

- Полученные сварные соединения не имеют недопустимых дефектов и герметичны на уровне чувствительности гелиевого течеискателя;

- Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для других импульсных лазерных установок при расчетах параметров лазера и максимальной температуры разогрева.

### Список литературы

1. Григорьянц А. Г., Шиганов И. Н., Мисюров А. И. Технологические процессы лазерной обработки. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006.

2. Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С. Химия гидридов. Изд-во. «Химия», 1969.

3. Технология металлов и материаловедение / Под ред. Л. Ф. Усовой. М.: Металлургия, 1987.

# ТЕХНОЛОГИЯ НАПОЛНЕНИЯ СФЕРИЧЕСКОЙ ПОЛИСТИРОЛЬНОЙ ОБОЛОЧКИ ИЗОТОПАМИ ВОДОРОДА МЕТОДОМ ПЕРЕГОНКИ ЧЕРЕЗ КАПИЛЛЯР С ПОСЛЕДУЮЩИМ ЗАМОРАЖИВАНИЕМ

*М. А. Кайгородова, В. М. Изгородин, Е. Ю. Соломатина,  
А. П. Пенеляев, Е. И. Осетров*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской обл.  
kaygorodova.m@gmail.ru

*Описан процесс наполнения сферической полистирольной оболочки изотопами водорода методом перегонки через капилляр для создания криогенной мишени. Приведена схема стенда для исследований и методика проведения экспериментов. Показаны результаты наполнения оболочки с последующим замораживанием для протия, дейтерия и протий-дейтериевой смеси.*

## Введение

В настоящее время в РФЯЦ-ВНИИЭФ создается лазерная установка мегаджоульного уровня энергии для проведения экспериментов по инерциальному термоядерному синтезу. Идея управляемого термоядерного синтеза основана на возможности симметричного сжатия и нагрева до термоядерных температур малых объемов топливного вещества, заключенного в мишени, за доли наносекунд. Топливная мишень в простейшем виде представляет собой полимерную сферическую оболочку с криогенным слоем DT-топлива заданной толщины, сформированным на ее внутренней поверхности. Разработка технологии производства криогенных мишеней включает в себя несколько этапов, одним из которых является разработка процедуры наполнения сферической оболочки изотопами водорода методом перегонки через капилляр [1].

## Стенд для исследований

Стенд для исследования мишеней при низких температурах состоит из исследовательского криостата, системы одновременной откачки газовых магистралей, систем напуска гелия и изотопов водорода, оборудования для измерения и контроля температуры, экспериментальных боксов и оптической системы визуального контроля.

1) Исследовательский криостат.

Для проведения исследований используется оптический криостат с системой охлаждения на основе двухступенчатого криорефрижератора замкнутого цикла на основе пульсационной трубы с холодопроизводительностью 1 Ватт



при 4.2 К. Основными элементами исследовательского криостата являются криорефрижератор, гелиевый компрессор, линии подачи гелия [2].

Криорефрижератор имеет две ступени охлаждения: до 45 К на первой ступени и до 4.2 К на второй. Необходимая температура для исследования процесса ожидения с последующим замораживанием изотопов водорода в сферической оболочке (от 10 до 20 К) достигается на терморегулируемом столике объектов, установленном на второй ступени.

2) Система одновременной откачки рабочего объема криостата и газовых магистралей, системы напуска гелия и изотопов водорода.

Была разработана и смонтирована система одновременной откачки рабочего объема криостата и газовых магистралей, с последующим напуском рабочих газов в бокс и полистирольную оболочку [3, 4]. Принципиальная схема системы показана на рис. 1.

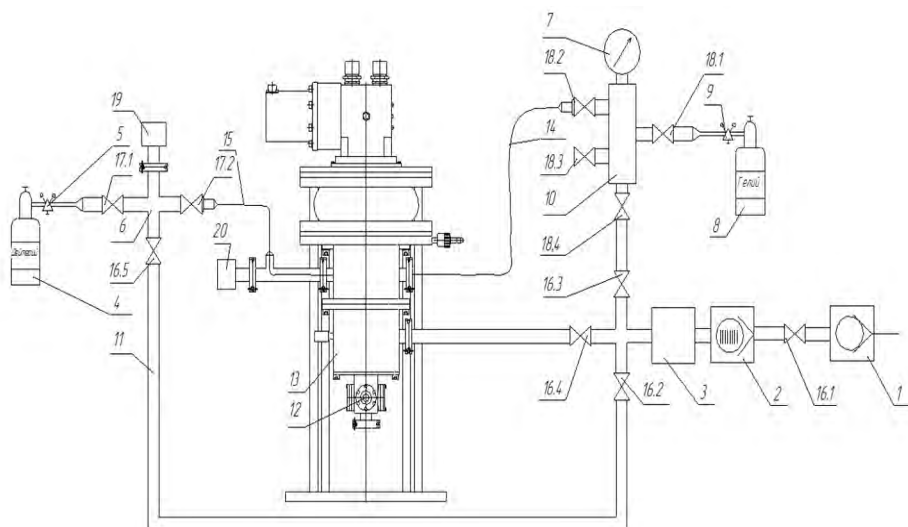


Рис. 1. Принципиальная схема стенда: 1 – Форвакуумный насос; 2 – Турбомолекулярный насос; 3 – Буферный объем насоса; 4 – Баллон с изотопами водорода; 5 – Редуктор P1; 6 – Распределитель на линии напуска изотопов водорода; 7 – Мановакууметр; 8 – Баллон с гелием; 9 – Редуктор P2; 10 – Распределитель на линии напуска гелия; 11 – Металлорукав; 12 – Бокс с полистирольной оболочкой; 13 – Криостат; 14 – Капилляр на линии напуска гелия; 15 – Капилляр на линии напуска изотопов водорода; 16.1–16.5 – Вакуумный клапан; 17.1–17.2 – Натекатель; 18.1–18.4 – Вентиль; 19 – Датчик давления Д1; 20 – Датчик давления Д2

Откачка системы производится с помощью форвакуумного и турбомолекулярного насосов в три стадии: после откачки буферного объема откачиваются магистрали подачи изотопов водорода, магистрали подачи теплообменного газа (гелий) и рабочего объема криостата, соответственно. Данная схема откачки позволяет достигать необходимого вакуума при минимальном количестве используемого насосного оборудования для вакуумирования трех изолированных друг от друга систем. Кроме того, система откачки объединена с системами газонапуска гелия и изотопов водорода, что позволяет при пере-

крытии определенных вентилях производить напуск соответствующих газов в экспериментальный бокс и полистирольную оболочку.

### 3) Контроль температуры.

Контроль температуры экспериментальных сборок осуществляется с помощью двух датчиков. Датчик ДТ1 установлен в столике на расстоянии 11 мм от центра оболочки (его показания обозначены  $T_A$ ). Второй датчик ДТ2 установлен непосредственно на корпусе экспериментального бокса ( $T_B$ ). Датчики работают в диапазоне температур от 1,4 до 325К с точностью  $\pm 0,009$  К и  $\pm 0,001$  К при  $T = 20$  К соответственно. Показания датчиков регистрируются контроллером с шагом по времени 0,5 с и выводятся на ПК.

Для проведения экспериментов необходимо поддерживать длительное время заданную температуру в зоне объекта исследования. Эту функцию выполняет нагреватель, установленный на расстоянии 11 мм от центра оболочки. Управление осуществляется с контроллера (непосредственно с панели управления или удаленно с ПК), средний разброс значений при этом не превышает 0,002 К.

### 4) Экспериментальный бокс.

Экспериментальный бокс условно представляет собой систему изолированных газовых объемов с различным давлением (рис. 2). Полистирольная оболочка закреплена в боксе – контейнере, который установлен в рабочую зону криостата, откачиваемую до высокого вакуума. В бокс напускается гелий, который выполняет функцию теплообменного газа для выравнивания температуры поверхности полистирольной оболочки. Оболочка в свою очередь наполняется изотопами водорода в газовой фазе до давлений порядка 1 бар. Основной задачей при сборке является обеспечение герметичности бокса и капилляров для напуска рабочих газов (гелий, изотопы водорода) с учетом их использования при криогенных температурах [5]. При этом должна также обеспечиваться простота монтажа бокса и надежность его соединений, так как размер экспериментальныхборок составляет примерно  $30 \times 20 \times 10$  мм.

Были разработаны и реализованы несколько способов изготовления и сборки экспериментальных боксов. В настоящее время используется наиболее технологичный вариант в виде бокса-куветы, который представлен на рис. 3.

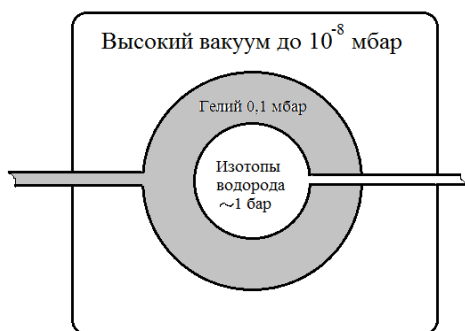


Рис. 2. Схематичное изображение бокса

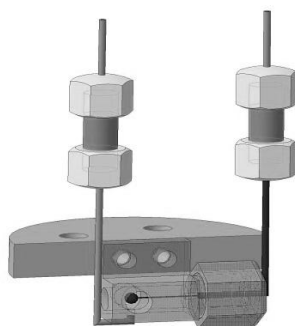


Рис. 3. Экспериментальный бокс-кувета

### 5) Система визуального контроля.

Для получения качественного изображения, позволяющего наблюдать четкий контур полистирольной оболочки и, в последующем, границы жидких и замороженных изотопов водорода, используется микроскоп с диодной подсветкой (числовая апертура 0.11, рабочее расстояние 90 мм). Изображение регистрируется камерой и передается на ПК.

## Методика проведения экспериментов

Этапы проведения эксперимента по напуску изотопов водорода методом перегонки через капилляр в сферическую полистирольную оболочку с последующим замораживанием:

1) Откачка рабочего объема криостата и систем напуска рабочих газов (гелий, изотопы водорода) с помощью форвакуумного и турбомолекулярного насосов до  $10^{-3}$  Па;

2) Процедура охлаждения экспериментальной сборки до 30 К;

3) Напуск теплообменного газа гелия в полость бокса;

4) Напуск изотопов водорода в сферическую полистирольную оболочку;

5) Охлаждение оболочки до температуры ниже тройной точки с записью процесса фазовых переходов «газ-жидкость-твердое тело» на видео.

В экспериментах по ожижению изотопов водорода с последующим замораживанием использовался протий ( $H_2$ ), дейтерий ( $D_2$ ) и протий-дейтериевая смесь (HD) [6]. Наполнение газом происходит в уже установленную в криостат полистирольную оболочку, закрепленную в медном боксе. Показания температуры записываются с помощью датчика, размещенного на поверхности бокса. Перед напуском рабочих газов осуществляется выход на заданную температуру ( $T = 30$  К) и ее поддержание с помощью контроллера. Затем происходит подача теплообменного газа в бокс и изотопов водорода в оболочку. Далее следует постепенное понижение температуры (на 1 К за 3–4 мин), задаваемое через программу контроллера, до начала процесса ожижения в оболочке. Процесс увеличения жидкой фазы в полистирольной оболочке в результате наполнения методом перегонки представлен на рис. 4.

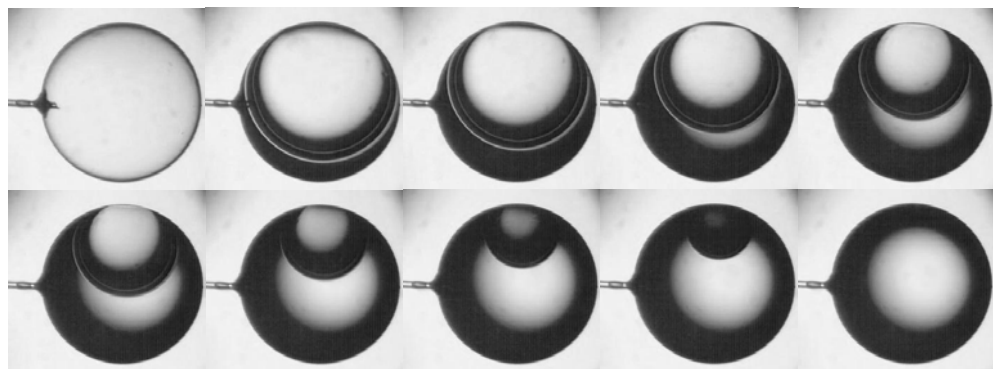


Рис. 4. Процесс наполнения сферической полистирольной оболочки изотопами водорода в жидкой фазе

## Результаты экспериментов

Динамика поведения криогенного слоя из водорода при различных значениях температуры около тройной точки показана на рис. 5.1–5.3 (протий), 6.1–6.3 (дейтерий), 7.1–7.3 (протий-дейтериевая смесь). Эксперименты проводились в экспериментальной сборке «бокс-кювета», параметры сборки: микросфера  $\varnothing$  1,325 мм, материал – полистирол,  $\varnothing$  стеклянного капилляра – 56 мкм.

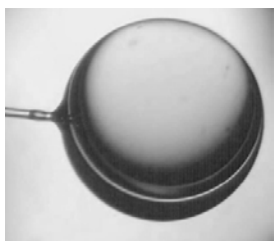


Рис. 5.1. Начало конденсации  $T_A = 13,9$  К,  
 $T_B = 14,7$  К

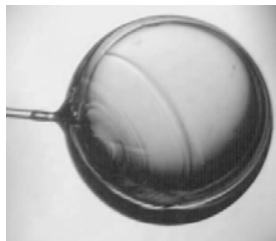


Рис. 5.2. Начало кристаллизации  $T_A = 13,8$  К,  
 $T_B = 1,6$  К



Рис. 5.3. Твердая фаза  
 $T_A = 13,4$  К,  $T_B = 14,2$  К

На рис. 5.1 представлен процесс ожижения протия в микросфере, газ сконденсировался при  $T_B = 14,7$  К, что соответствует давлению насыщенного пара в оболочке  $P = 0,1042$  атм (температура тройной точки протия 13,96 К). По предварительным оценкам, масса сконденсированного газа составляет  $m_{H_2} = 0,07$  мг. При температуре  $T_B = 14,6$  К наблюдаем переход жидкой фазы в твердую (рис. 5.2), который полностью завершился при  $T_B = 14,2$  К (рис. 5.3).

Эксперимент с дейтерием проводился по тому же алгоритму. Температура тройной точки дейтерия выше, чем у протия и составляет 18,7 К, соответственно процесс ожижения дейтерия начался при более высокой температуре  $T_B = 19,4$  К,  $P_{\text{нас.п.}} = 0,231$  атм (рис. 6.1). Масса сконденсированного газа, полученная расчетным путем, составляет  $m_{D_2} = 0,168$  мг. С понижением температуры до  $T_B = 19,27$  К начался процесс намораживания дейтерия на внутренней поверхности оболочки, который завершился при  $T_B = 19,17$  К (рис. 6.2, 6.3).

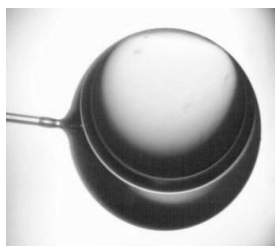


Рис. 6.1. Начало конденсации  $T_A = 18,6$  К,  
 $T_B = 19,4$  К



Рис. 6.2. Начало кристаллизации  $T_A = 18,47$  К,  
 $T_B = 19,27$  К



Рис. 6.3. Твердая фаза  
 $T_A = 18,37$  К,  $T_B = 19,17$  К

В серии проведенных экспериментов были замечены различия в поведении протия и дейтерия – намораживание тяжелого изотопа водорода происходило по всей поверхности сферы, в то время как в случае с протием относительно большее количество льда образовывалось в нижней части микросферы. Было обнаружено, что в условиях эксперимента равномерность распределения дейтерия в тройной точке между верхним и нижним полюсом сферической оболочки значительно выше. Это связано, вероятно, с большей, чем у протия вязкостью, большей величиной коэффициента поверхностного натяжения в районе тройной точки ( $\sigma_{D_2}(18,5K) = 4,006 \cdot 10^{-3} \frac{Н}{м}$ ,  $\sigma_{H_2}(13,95 K) = 3,004 \cdot 10^{-3} \frac{Н}{м}$ ).

Температура тройной точки протий-дейтериевой смеси составляет 16,6 К, соответственно фазовые превращения происходили в районе этой температуры. На рис. 7.1 показано начало конденсации при  $T_B = 16,97$  К, с понижением температуры до 16,74 К начался процесс кристаллизации и при  $T_B = 16,6$  К вся жидкость перешла в твердую фазу (рис. 7.2, 7.3). Расчетная масса сконденсированной смеси составляет  $m_{HD} = 0,025$  мг.



Рис. 7.1. Начало конденсации  $T_A = 16,05$ ,  
 $T_B = 16,97$  К

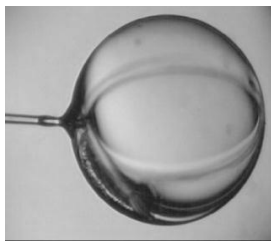


Рис. 7.2. Начало кристаллизации  $T_A = 15,81$  К,  
 $T_B = 16,74$  К

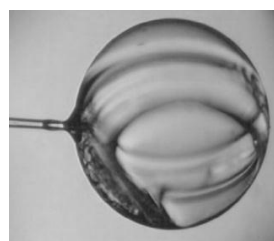


Рис. 7.3. Твердая фаза  
 $T_A = 15,7$  К,  $T_B = 16,6$  К

### Заключение

Была разработана технология наполнения сферической полистирольной оболочки изотопами водорода методом перегонки через капилляр.

Проведены эксперименты по ожижению протия, дейтерия и протий-дейтериевой смеси с последующим намораживанием на внутренней поверхности оболочки. Отработана техника проведения эксперимента.

Данная работа является начальным этапом разработки технологии получения криогенных мишеней с гладким однородным слоем твердого топлива заданной толщины для проведения экспериментов по лазерному термоядерному синтезу.

### Список литературы

1. Cryogenic Targets: Current Status and Future Development. LLEReview, Volume 114.

2. Скотт Р. Б. Техника низких температур. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
3. Пипко А. И., Плисовский В. Я., Пенчко Е. А. Конструирование и расчет вакуумных систем, М.: Энергия, 1970.
4. Гейнце В. Введение в вакуумную технику. М.: Госэнергоиздат, 1960.
5. Солнцев Ю. П., Степанов Г. А. Материалы в криогенной технике: Справочник. Л.: Машиностроение, 1982.
6. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ. изд. / Под ред. Гамбурга Д. Ю., Дубовкина Н. Ф. М.: Химия, 1989.

## **TECHNOLOGY OF FILLING SPHERICAL POLYSTYRENE CAPSULE ISOTOPES OF HYDROGEN THE DISTILLATION METHOD THROUGH THE FILL TUBE WITH THE SUBSEQUENT FREEZING**

*M. A. Kaigorodova, V. M. Izgorodin, E. Y. Solomatina,  
A. P. Pepelyaev, E. I. Osetrov*

The <sup>1</sup>RFNC-All-Russian Scientific Research Institute  
of Experimental Physics, Sarov.  
kaygorodova.m@gmail.ru

The conducting of experiments on laser thermonuclear fusion assumes the use of the cryogenic target representing a hollow capsule with smooth uniform by a layer of isotopes of hydrogen, freezing on its inner surface.

The initial stage of development of technology of reception of cryogenic targets is filling procedure of polystyrene capsule isotopes of hydrogen by distillation method through a fill tube.

For development of technology of filling following works have been done:

1. development and installation of the test bench for research of targets at low temperatures;

2. development and installation of the system of simultaneous pumping out of cryostat working volume and gas highways, the system of letting of helium and hydrogen isotopes;

3. development and assemblage of experimental boxes in which the capsule settles down during experiment;

4. the organisation of control of temperature and visual control of experimental assemblage;

5. making of estimated calculations of quantity of filled gas, occurrence of a gradient of temperatures on experimental assemblage.

Experiments on liquefaction protium, deuterium and protium-deuterium mixtures with the subsequent freezing on an inner surface of a capsule are made. The technics of conducting the experiment is fulfilled.

# ТЕХНОЛОГИЯ НАПОЛНЕНИЯ СФЕРИЧЕСКОЙ ПОЛИСТИРОЛЬНОЙ ОБОЛОЧКИ ИЗОТОПАМИ ВОДОРОДА МЕТОДОМ ПЕРЕГОНКИ ЧЕРЕЗ КАПИЛЛЯР С ПОСЛЕДУЮЩИМ ЗАМОРАЖИВАНИЕМ

*М. А. Кайгородова, В. М. Изгородин, Е. Ю. Соломатина,  
А. П. Пенеляев, Е. И. Осетров*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской обл.  
kaygorodova.m@gmail.ru

*Описан процесс наполнения сферической полистирольной оболочки изотопами водорода методом перегонки через капилляр для создания криогенной мишени. Приведена схема стенда для исследований и методика проведения экспериментов. Показаны результаты наполнения оболочки с последующим замораживанием для протия, дейтерия и протий-дейтериевой смеси.*

## Введение

В настоящее время в РФЯЦ-ВНИИЭФ создается лазерная установка мегаджоульного уровня энергии для проведения экспериментов по инерциальному термоядерному синтезу. Идея управляемого термоядерного синтеза основана на возможности симметричного сжатия и нагрева до термоядерных температур малых объемов топливного вещества, заключенного в мишени, за доли наносекунд. Топливная мишень в простейшем виде представляет собой полимерную сферическую оболочку с криогенным слоем DT-топлива заданной толщины, сформированным на ее внутренней поверхности. Разработка технологии производства криогенных мишеней включает в себя несколько этапов, одним из которых является разработка процедуры наполнения сферической оболочки изотопами водорода методом перегонки через капилляр [1].

## Стенд для исследований

Стенд для исследования мишеней при низких температурах состоит из исследовательского криостата, системы одновременной откачки газовых магистралей, систем напуска гелия и изотопов водорода, оборудования для измерения и контроля температуры, экспериментальных боксов и оптической системы визуального контроля.

1) Исследовательский криостат.

Для проведения исследований используется оптический криостат с системой охлаждения на основе двухступенчатого криорефрижератора замкнутого цикла на основе пульсационной трубы с холодопроизводительностью 1 Ватт

при 4.2 К. Основными элементами исследовательского криостата являются криорефрижератор, гелиевый компрессор, линии подачи гелия [2].

Криорефрижератор имеет две ступени охлаждения: до 45 К на первой ступени и до 4.2 К на второй. Необходимая температура для исследования процесса ожидения с последующим замораживанием изотопов водорода в сферической оболочке (от 10 до 20 К) достигается на терморегулируемом столике объектов, установленном на второй ступени.

2) Система одновременной откачки рабочего объема криостата и газовых магистралей, системы напуска гелия и изотопов водорода.

Была разработана и смонтирована система одновременной откачки рабочего объема криостата и газовых магистралей, с последующим напуском рабочих газов в бокс и полистирольную оболочку [3, 4]. Принципиальная схема системы показана на рис. 1.

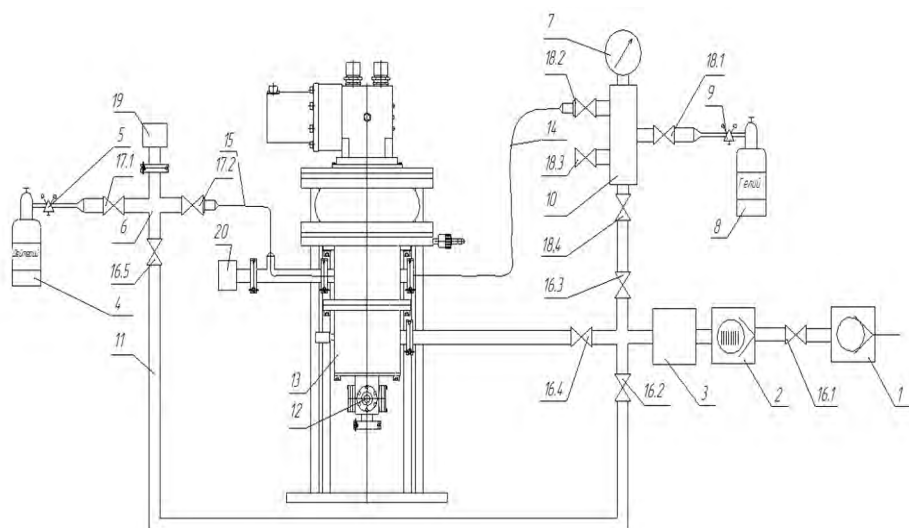


Рис. 1. Принципиальная схема стенда: 1 – Форвакуумный насос; 2 – Турбомолекулярный насос; 3 – Буферный объем насоса; 4 – Баллон с изотопами водорода; 5 – Редуктор P1; 6 – Распределитель на линии напуска изотопов водорода; 7 – Мановакууметр; 8 – Баллон с гелием; 9 – Редуктор P2; 10 – Распределитель на линии напуска гелия; 11 – Металлорукав; 12 – Бокс с полистирольной оболочкой; 13 – Криостат; 14 – Капилляр на линии напуска гелия; 15 – Капилляр на линии напуска изотопов водорода; 16.1–16.5 – Вакуумный клапан; 17.1–17.2 – Натекатель; 18.1–18.4 – Вентиль; 19 – Датчик давления Д1; 20 – Датчик давления Д2

Откачка системы производится с помощью форвакуумного и турбомолекулярного насосов в три стадии: после откачки буферного объема откачиваются магистрали подачи изотопов водорода, магистрали подачи теплообменного газа (гелий) и рабочего объема криостата, соответственно. Данная схема откачки позволяет достигать необходимого вакуума при минимальном количестве используемого насосного оборудования для вакуумирования трех изолированных друг от друга систем. Кроме того, система откачки объединена с системами газонапуска гелия и изотопов водорода, что позволяет при пере-



крытии определенных вентилях производить напуск соответствующих газов в экспериментальный бокс и полистирольную оболочку.

### 3) Контроль температуры.

Контроль температуры экспериментальных сборок осуществляется с помощью двух датчиков. Датчик ДТ1 установлен в столике на расстоянии 11 мм от центра оболочки (его показания обозначены  $T_A$ ). Второй датчик ДТ2 установлен непосредственно на корпусе экспериментального бокса ( $T_B$ ). Датчики работают в диапазоне температур от 1,4 до 325К с точностью  $\pm 0,009$  К и  $\pm 0,001$  К при  $T = 20$  К соответственно. Показания датчиков регистрируются контроллером с шагом по времени 0,5 с и выводятся на ПК.

Для проведения экспериментов необходимо поддерживать длительное время заданную температуру в зоне объекта исследования. Эту функцию выполняет нагреватель, установленный на расстоянии 11 мм от центра оболочки. Управление осуществляется с контроллера (непосредственно с панели управления или удаленно с ПК), средний разброс значений при этом не превышает 0,002 К.

### 4) Экспериментальный бокс.

Экспериментальный бокс условно представляет собой систему изолированных газовых объемов с различным давлением (рис. 2). Полистирольная оболочка закреплена в боксе – контейнере, который установлен в рабочую зону криостата, откачиваемую до высокого вакуума. В бокс напускается гелий, который выполняет функцию теплообменного газа для выравнивания температуры поверхности полистирольной оболочки. Оболочка в свою очередь наполняется изотопами водорода в газовой фазе до давлений порядка 1 бар. Основной задачей при сборке является обеспечение герметичности бокса и капилляров для напуска рабочих газов (гелий, изотопы водорода) с учетом их использования при криогенных температурах [5]. При этом должна также обеспечиваться простота монтажа бокса и надежность его соединений, так как размер экспериментальных сборок составляет примерно  $30 \times 20 \times 10$  мм.

Были разработаны и реализованы несколько способов изготовления и сборки экспериментальных боксов. В настоящее время используется наиболее технологичный вариант в виде бокса-куветы, который представлен на рис. 3.

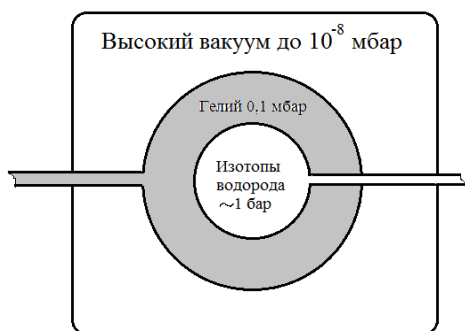


Рис. 2. Схематичное изображение бокса

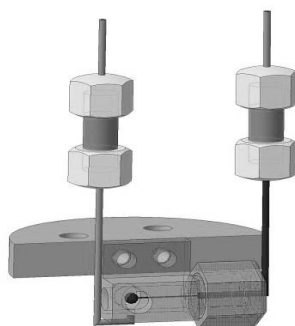


Рис. 3. Экспериментальный бокс-кувета

### 5) Система визуального контроля.

Для получения качественного изображения, позволяющего наблюдать четкий контур полистирольной оболочки и, в последующем, границы жидких и замороженных изотопов водорода, используется микроскоп с диодной подсветкой (числовая апертура 0.11, рабочее расстояние 90 мм). Изображение регистрируется камерой и передается на ПК.

## Методика проведения экспериментов

Этапы проведения эксперимента по напуску изотопов водорода методом перегонки через капилляр в сферическую полистирольную оболочку с последующим замораживанием:

1) Откачка рабочего объема криостата и систем напуска рабочих газов (гелий, изотопы водорода) с помощью форвакуумного и турбомолекулярного насосов до  $10^{-3}$  Па;

2) Процедура охлаждения экспериментальной сборки до 30 К;

3) Напуск теплообменного газа гелия в полость бокса;

4) Напуск изотопов водорода в сферическую полистирольную оболочку;

5) Охлаждение оболочки до температуры ниже тройной точки с записью процесса фазовых переходов «газ-жидкость-твердое тело» на видео.

В экспериментах по ожижению изотопов водорода с последующим замораживанием использовался протий ( $H_2$ ), дейтерий ( $D_2$ ) и протий-дейтериевая смесь (HD) [6]. Наполнение газом происходит в уже установленную в криостат полистирольную оболочку, закрепленную в медном боксе. Показания температуры записываются с помощью датчика, размещенного на поверхности бокса. Перед напуском рабочих газов осуществляется выход на заданную температуру ( $T = 30$  К) и ее поддержание с помощью контроллера. Затем происходит подача теплообменного газа в бокс и изотопов водорода в оболочку. Далее следует постепенное понижение температуры (на 1 К за 3–4 мин), задаваемое через программу контроллера, до начала процесса ожижения в оболочке. Процесс увеличения жидкой фазы в полистирольной оболочке в результате наполнения методом перегонки представлен на рис. 4.

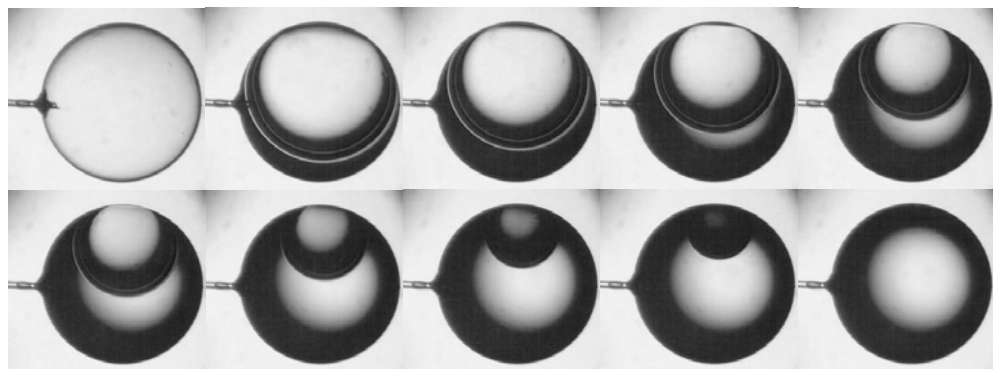


Рис. 4. Процесс наполнения сферической полистирольной оболочки изотопами водорода в жидкой фазе

## Результаты экспериментов

Динамика поведения криогенного слоя из водорода при различных значениях температуры около тройной точки показана на рис. 5.1–5.3 (протий), 6.1–6.3 (дейтерий), 7.1–7.3 (протий-дейтериевая смесь). Эксперименты проводились в экспериментальной сборке «бокс-кювета», параметры сборки: микросфера  $\varnothing 1,325$  мм, материал – полистирол,  $\varnothing$  стеклянного капилляра – 56 мкм.

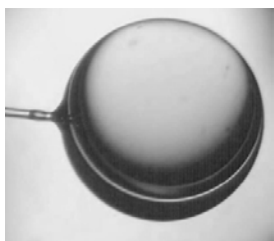


Рис. 5.1. Начало конденсации  $T_A = 13,9$  К,  
 $T_B = 14,7$  К

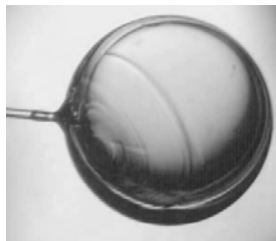


Рис. 5.2. Начало кристаллизации  $T_A = 13,8$  К,  
 $T_B = 1,6$  К



Рис. 5.3. Твердая фаза  
 $T_A = 13,4$  К,  $T_B = 14,2$  К

На рис. 5.1 представлен процесс ожижения протия в микросфере, газ сконденсировался при  $T_B = 14,7$  К, что соответствует давлению насыщенного пара в оболочке  $P = 0,1042$  атм (температура тройной точки протия 13,96 К). По предварительным оценкам, масса сконденсированного газа составляет  $m_{H_2} = 0,07$  мг. При температуре  $T_B = 14,6$  К наблюдаем переход жидкой фазы в твердую (рис. 5.2), который полностью завершился при  $T_B = 14,2$  К (рис. 5.3).

Эксперимент с дейтерием проводился по тому же алгоритму. Температура тройной точки дейтерия выше, чем у протия и составляет 18,7 К, соответственно процесс ожижения дейтерия начался при более высокой температуре  $T_B = 19,4$  К,  $P_{\text{нас.п.}} = 0,231$  атм (рис. 6.1). Масса сконденсированного газа, полученная расчетным путем, составляет  $m_{D_2} = 0,168$  мг. С понижением температуры до  $T_B = 19,27$  К начался процесс намораживания дейтерия на внутренней поверхности оболочки, который завершился при  $T_B = 19,17$  К (рис. 6.2, 6.3).

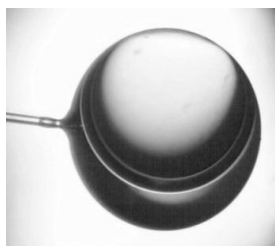


Рис. 6.1. Начало конденсации  $T_A = 18,6$  К,  
 $T_B = 19,4$  К



Рис. 6.2. Начало кристаллизации  $T_A = 18,47$  К,  
 $T_B = 19,27$  К



Рис. 6.3. Твердая фаза  
 $T_A = 18,37$  К,  $T_B = 19,17$  К

В серии проведенных экспериментов были замечены различия в поведении протия и дейтерия – намораживание тяжелого изотопа водорода происходило по всей поверхности сферы, в то время как в случае с протием относительно большее количество льда образовывалось в нижней части микросферы. Было обнаружено, что в условиях эксперимента равномерность распределения дейтерия в тройной точке между верхним и нижним полюсом сферической оболочки значительно выше. Это связано, вероятно, с большей, чем у протия вязкостью, большей величиной коэффициента поверхностного натяжения в районе тройной точки ( $\sigma_{D_2}(18,5K) = 4,006 \cdot 10^{-3} \frac{Н}{м}$ ,  $\sigma_{H_2}(13,95 K) = 3,004 \cdot 10^{-3} \frac{Н}{м}$ ).

Температура тройной точки протий-дейтериевой смеси составляет 16,6 К, соответственно фазовые превращения происходили в районе этой температуры. На рис. 7.1 показано начало конденсации при  $T_B = 16,97$  К, с понижением температуры до 16,74 К начался процесс кристаллизации и при  $T_B = 16,6$  К вся жидкость перешла в твердую фазу (рис. 7.2, 7.3). Расчетная масса сконденсированной смеси составляет  $m_{HD} = 0,025$  мг.



Рис. 7.1. Начало конденсации  $T_A = 16,05$ ,  
 $T_B = 16,97$  К

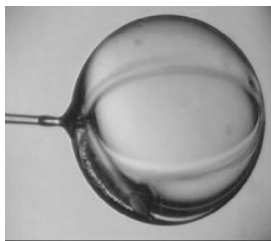


Рис. 7.2. Начало кристаллизации  $T_A = 15,81$  К,  
 $T_B = 16,74$  К

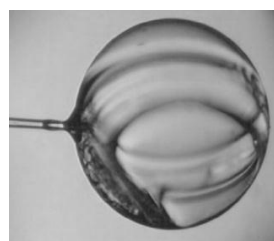


Рис. 7.3. Твердая фаза  
 $T_A = 15,7$  К,  $T_B = 16,6$  К

### Заключение

Была разработана технология наполнения сферической полистирольной оболочки изотопами водорода методом перегонки через капилляр.

Проведены эксперименты по ожижению протия, дейтерия и протий-дейтериевой смеси с последующим намораживанием на внутренней поверхности оболочки. Отработана техника проведения эксперимента.

Данная работа является начальным этапом разработки технологии получения криогенных мишеней с гладким однородным слоем твердого топлива заданной толщины для проведения экспериментов по лазерному термоядерному синтезу.

### Список литературы

1. Cryogenic Targets: Current Status and Future Development. LLEReview, Volume 114.

2. Скотт Р. Б. Техника низких температур. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
3. Пипко А. И., Плисовский В. Я., Пенчко Е. А. Конструирование и расчет вакуумных систем, М.: Энергия, 1970.
4. Гейнце В. Введение в вакуумную технику. М.: Госэнергоиздат, 1960.
5. Солнцев Ю. П., Степанов Г. А. Материалы в криогенной технике: Справочник. Л.: Машиностроение, 1982.
6. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ. изд. / Под ред. Гамбурга Д. Ю., Дубовкина Н. Ф. М.: Химия, 1989.

## **TECHNOLOGY OF FILLING SPHERICAL POLYSTYRENE CAPSULE ISOTOPES OF HYDROGEN THE DISTILLATION METHOD THROUGH THE FILL TUBE WITH THE SUBSEQUENT FREEZING**

*M. A. Kaigorodova, V. M. Izgorodin, E. Y. Solomatina,  
A. P. Pepelyaev, E. I. Osetrov*

The <sup>1</sup>RFNC-All-Russian Scientific Research Institute  
of Experimental Physics, Sarov.  
kaygorodova.m@gmail.ru

The conducting of experiments on laser thermonuclear fusion assumes the use of the cryogenic target representing a hollow capsule with smooth uniform by a layer of isotopes of hydrogen, freezing on its inner surface.

The initial stage of development of technology of reception of cryogenic targets is filling procedure of polystyrene capsule isotopes of hydrogen by distillation method through a fill tube.

For development of technology of filling following works have been done:

1. development and installation of the test bench for research of targets at low temperatures;
2. development and installation of the system of simultaneous pumping out of cryostat working volume and gas highways, the system of letting of helium and hydrogen isotopes;
3. development and assemblage of experimental boxes in which the capsule settles down during experiment;
4. the organisation of control of temperature and visual control of experimental assemblage;
5. making of estimated calculations of quantity of filled gas, occurrence of a gradient of temperatures on experimental assemblage.

Experiments on liquefaction protium, deuterium and protium-deuterium mixtures with the subsequent freezing on an inner surface of a capsule are made. The technics of conducting the experiment is fulfilled.

## СПОСОБ ОТВЕРЖДЕНИЯ ТРИТИЙСОДЕРЖАЩЕГО НЕФТЯНОГО МАСЛА

*В. А. Королёв, Н. Т. Казаковский, И. Н. Иосилевич*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской обл.  
sofit007@yandex.ru

*В статье приведены результаты, полученные при разработке способа отверждения отработанного радиоактивного вакуумного масла, содержащего тритий. Суть способа состоит в смешивании радиоактивного вакуумного масла с расплавленным парафином и последующим охлаждением. При отработке способа проведены измерения радиоактивного загрязнения воздушной среды над поверхностью полученной смеси, оценка изменения пластических свойств смеси при температурных воздействиях. Кроме того, рассмотрен вопрос о возможности применения предлагаемого способа для утилизации масел, содержащих в своем составе включения твердых мелкодисперсных веществ, в том числе и радиоактивных.*

### Введение

На предприятиях и в научных лабораториях, ведущих работы с материалами, содержащими тритий, происходит накопление жидких радиоактивных отходов (ЖРО) подлежащих захоронению, в частности радиоактивного вакуумного масла. Перед захоронением ЖРО необходимо провести кондиционирование. Одной из целей кондиционирования является уменьшение возможности распространения радионуклидов при переработке, хранении, транспортировании и захоронении. Кондиционированные радиоактивные отходы (РАО) должны иметь твердое агрегатное состояние, характеризующееся оптимальной устойчивостью к радиационному, механическому, химическому, тепловому и биологическому воздействиям. Необходимость отверждения жидких радиоактивных отходов перед отправкой на захоронение установлена правилами [1].

В настоящее время существует два основных подхода к кондиционированию содержащих тритий нефтяных масел – это сжигание и отверждение с использованием связующих смесей на цементной основе [2, 3]. При сжигании загрязненного тритием масла происходит образование тритиевой воды, уровень опасности которой на четыре порядка выше, чем у газообразного трития. Этот способ является технологически сложным и может быть реализован только в условиях специальных производств. При отверждении с использованием связующих смесей, масло не растворяется в получаемом компаунде, а сорбируется пористыми компонентами, что при растрескивании конечного блока не исключает выход масла в окружающую среду. Кроме того, описанные про-

цессы энергоемки, продолжительны по времени, требуют наличия высокотехнологического оборудования и обеспечения мер безопасности при транспортировке к месту проведения работ по кондиционированию. Указанные причины вызвали необходимость в разработке простого, легко реализуемого в лабораторных условиях, способа отверждения отработанного радиоактивного нефтяного (вакуумного) масла. На основании анализа литературных данных нами был предложен способ отверждения радиоактивного вакуумного масла путем смешивания с жидким парафином и последующим охлаждением.

### Поставленные задачи

В процессе разработки способа были проведены исследования по следующим направлениям:

- определение предела растворимости вакуумного масла в парафине и оптимального соотношения компонентов при проведении работ по отверждению;
- экспериментальная оценка выделения трития из отвержденного масла в процессе хранения;
- оценка агрегатного состояния отвержденного масла при температурных воздействиях, в том числе экстремальных, приводящих к размягчению смеси;
- исследование изменения объема (плотности) отверждаемой смеси при плавлении.

### Описание проведенных исследований

На первом этапе работ проведено определение предела растворимости вакуумного масла в парафине. Для проведения эксперимента были подготовлены пять образцов массой по 15 г каждый, с различным соотношением вакуумного масла ВМ-1С (ТУ 38.1011187-88) и парафина нефтяного твердого (ГОСТ 23683-89). Соотношение компонентов в образцах представлено в таблице.

Соотношение компонентов в образцах

Номер образца	1	2	3	4	5
Содержание парафина, % вес.	40	50	60	70	80
Содержание масла, % вес.	60	50	40	30	20

Плавление образцов проводилось в алюминиевых формах с помощью галогенного нагревательного элемента при температуре 70 °С. После расплавления парафина образцы охлаждали до комнатной температуры. В образцах №№ 1,2,3, было отмечено выделение масла. С поверхности образца № 1 выделившееся масло было удалено при помощи марли, смоченной бензолом. После удаления избыточного масла вес образца составил 8,65 г, что соответствует соотношению: 69,4 % масс. парафина и 30,6 % масс. масла. После этого образец был повторно расплавлен и охлажден. Выделения масла на поверхности не отмечено. Проведенные эксперименты показали, что при температуре 70 °С вакуумное масло полностью растворяется в парафине с максимальным соот-

ношением 70 % масс. парафина и 30 % масс. масла, образуя при комнатной температуре твердую, визуально однородную массу. Исходя из того, что данное соотношение является предельным, то при проведении дальнейших исследований, было выбрано соотношение 75 % масс. парафина и 25 % масс. вакуумного масла. Все работы проводились на смесях, в которых весовое соотношение парафина и масла соответствовало 3:1.

Естественно было предположить, что добавка масла, как жидкого компонента в парафин, снизит его температуру плавления (размягчения). Для оценки величины снижения проведены сравнительные измерения на специально подготовленных образцах. Образцы были изготовлены путем отливки исследуемых материалов в специальную форму и представляли собой пластины размером  $10 \times 35 \times 3$  мм. Четыре пластины были изготовлены из парафина, другие четыре пластины из смеси парафина и отработанного вакуумного масла. По одной пластине из парафина и отвержденной смеси размещались на опорных направляющих, сверху по центру пластин были установлены медные цилиндры массой по 12 г каждый (рис. 1,а).

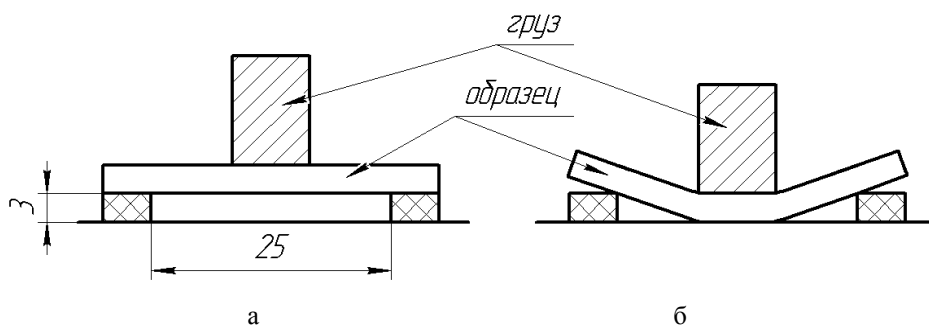


Рис. 1. Схема проведения исследования

Далее образцы располагали в алюминиевую форму и помещали в камеру контролируемого нагрева с помощью галогенного нагревательного элемента. Образцы нагревали до температуры  $40^\circ\text{C}$ , выдерживали 10 мин, затем температуру увеличивали со скоростью  $0,25^\circ\text{C}/\text{мин}$  до размягчения обоих образцов. В процессе нагрева образцов регистрировалась температура, при которой образец под давлением груза деформировался, и происходило касание основания (рис. 1,б). Образец из отвержденной смеси в сравнении с образцом из чистого парафина деформировался при более низкой температуре. При этом, по результатам четырех последовательных измерений, разница температур размягчения образцов не превысила  $2^\circ\text{C}$ , минимальная температура размягчения смеси составила  $50^\circ\text{C}$ .

В условиях хранения отвержденное масло будет подвергаться температурным колебаниям. Нами был рассмотрен вопрос о стабильности смеси парафина и отработанного вакуумного масла при предельных температурных колебаниях, а именно в циклах плавление-отверждение. Для проведения исследований была подготовлена смесь парафина и отработанного вакуумного масла в количестве 80 г. Подготовленную смесь в химическом стакане нагрели до расплавления парафина, затем перемешали и охладили до комнатной



температуры. Полученная отвержденная смесь имела равномерный цвет и однородную консистенцию без видимых следов расслоения. Далее полученную смесь без перемешивания расплавляли и охлаждали еще девять раз. После проведения десяти циклов плавления – отверждение, внешний вид образца не изменился, что указывает на ее хорошую термическую стабильность.

При практической реализации предлагаемого способа возникает вопрос об изменении объема (плотности) отверждаемой смеси при плавлении, что важно для выбора вместимости контейнера, в котором предполагается проведение процесса. Для определения плотности в мерный цилиндр был помещен образец смеси парафина и вакуумного масла массой 34 г. Образец был помещен в жидкостной циркуляционный термостат РЕОМ и расплавлен при температуре 75 °С. Объем смеси в жидком состоянии составил 41 см<sup>3</sup>, соответственно, плотность составила 0,83 г/см<sup>3</sup>. После отверждения, от полученной смеси был отобран компактный образец массой 3,62 г и при температуре 25 °С была измерена его плотность на газовом пикнометре. Значение плотности отвержденной смеси составило 0,91 г/см<sup>3</sup>. Таким образом, при расплавлении смеси парафина и масла происходит увеличение объема на ~ 10 %, что необходимо учитывать при проведении работ по утилизации.

Одной из важнейших характеристик отвержденного масла является скорость десорбции трития (компонентов, содержащих тритий) из образца в окружающую среду. Эта характеристика нами была экспериментально измерена. Для проведения измерений была собрана лабораторная установка, схема которой приведена на рис. 2.

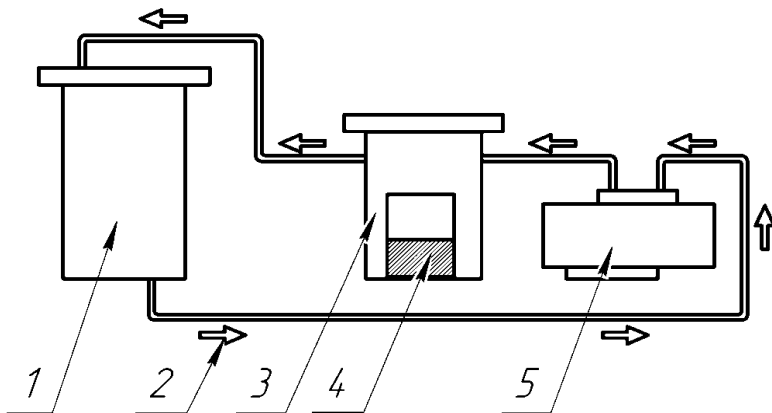


Рис. 2. Схема исследовательской установки: 1 – ионизационная камера, 2 – направление циркуляции потоков газа в установке, 3 – ячейка для образца, 4 – образец, 5 – мембранный насос

Установка представляла собой замкнутый контур, состоящий из: ионизационной камеры, ячейки для исследуемого образца и мембранного насоса с производительностью ~ 4 л/мин. При работе насоса, воздух после прохождения ячейки с образцом, направлялся в ионизационную камеру объемом 20 литров и далее по замкнутому циклу на образец. Ионизационный ток камеры измеряли прибором ДРГ-04. Относительная погрешность измерения концентра-

ции трития в газе, в интервале  $3,7 \times 10^2 - 3,7 \times 10^3$  Бк/л составила не более 20 %. Общий объем контура составлял  $\sim 27$  л.

Перед проведением измерений в течение 1 ч проводилась продувка ионизационной камеры воздухом рабочего помещения до установления постоянного значения показаний прибора ДРГ2-04. После продувки проводили измерения удельной активности в контуре с исследуемым образцом. Для проведения первого этапа эксперимента в стеклянный стакан было отобрано 3 г отработанного, загрязненного тритием вакуумного масла VM-1С. Площадь поверхности масла составила  $7 \text{ см}^2$ . Образец 4 был помещен в ячейку 3 в составе лабораторной установки. Затем проводились измерения удельной активности газовой среды при включенном насосе. После проведения измерений образец был извлечен из ячейки, установка была продута атмосферным воздухом в течение 1 ч.

Для проведения второго этапа эксперимента образец масла был отвержден, для чего в образец было добавлено 9 г парафина. Далее, полученную смесь подвергли нагреву до плавления парафина. После охлаждения до комнатной температуры образец вновь был помещен в ячейку установки и были повторно проведены измерения радиационной активности. Результаты проведенных измерений представлены на рис. 3.

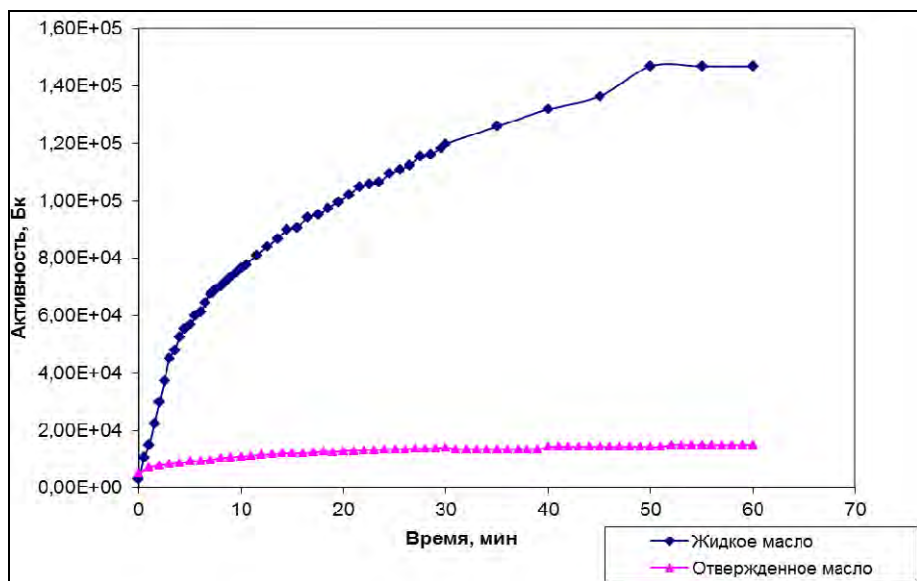


Рис. 3. Изменение удельной активности в замкнутом контуре с образцами жидкого и отвержденного вакуумного масла, загрязненного тритием

Как видно из приведенных на рис. 3 результатов, достигнутая за 1 ч удельная активность в опыте с жидким образцом более чем на порядок выше, чем в опыте с образцом после отверждения. Причем, наибольшая скорость роста уровня активности наблюдается на начальной стадии эксперимента. При анализе полученных результатов необходимо учитывать, что ионизационная камера вносит искажения в форму переходного процесса за счет своей инерционности.

Инерционность камеры обусловлена тем, что для установления ее показаний, при переходе с одного постоянного уровня на другой, требуется не менее 4-кратного обмена газа внутри нее [4]. В нашем случае, при расходе газа 4 л/мин и объеме ионизационной камеры 20 л это время составляет 20–25 мин. С учетом этого обстоятельства из полученных данных можно оценить среднюю скорость роста объемной активности воздуха над поверхностью образцов для временного интервала 20–60 мин. Удельная скорость роста активности в контуре за счет десорбции тритийсодержащих компонентов из образцов составляет:

- для масла в жидком состоянии:  $\sim 160$  Бк/(см<sup>2</sup>·мин);
- для отвержденного масла:  $\sim 6,1$  Бк/(см<sup>2</sup>·мин).

Для оценки скорости десорбции трития из образца отвержденного масла при хранении, измерения удельной активности в контуре проводились еженедельно, на продолжении двух месяцев. В течение указанного срока изменения активности в контуре не отмечалось. Образец был извлечен из ячейки и проведен его визуальный осмотр, который показал, что внешний вид образца не изменился, маслоотделения на поверхности образца не наблюдалось. С учетом чувствительности измерителя ионизационного тока камеры ДРГ2-04 равной  $\sim 37$  Бк/л, скорость роста удельной активности по результатам измерений в течение двух месяцев не превышает величину  $\sim 7 \cdot 10^{-5}$  Бк/(см<sup>2</sup>·мин). Значительное снижение скорости выделения тритийсодержащих компонентов можно объяснить тем, что десорбция происходит из тонкого поверхностного слоя, который достаточно быстро обедняется, а диффузия к поверхности новых тритиевых составляющих затруднена. Подобные длительные измерения для жидких образцов загрязненного масла не проводились по соображениям радиационной безопасности. Очевидно, что в жидком образце за счет диффузионных процессов будет происходить обновление состава поверхностного слоя, из которого тритий поступает в окружающую среду.

Практическая деятельность показывает, что отходы масла могут содержать в своем составе взвесь твердых, нерастворимых частиц, в том числе радиоактивных, удаление которых не целесообразно. Для экспериментальной проверки возможности получения однородного компаунда предлагаемым способом был подготовлен образец, состоящий из 60 г парафина, 20 г вакуумного масла и 0,2 г порошка титана дисперсностью менее 40 мкм. Масло и порошок титана были предварительно тщательно перемешаны, затем к ним был добавлен парафин. Полученную смесь нагрели до расплавления парафина, затем перемешали и охладили до комнатной температуры. Полученный образец имел однородный цвет по высоте, что являлось свидетельством о равномерном распределении твердых частиц по всему объему

### Заключение

Проведенные предварительные исследования показали принципиальную возможность применения разработанного способа для отверждения жидких РАО отработанных вакуумных масел. К преимуществам предложенного метода по сравнению с существующими можно отнести следующие основные моменты:

– отверждение РАО нефтяных масел по заявленному способу может проводиться в лабораторных или производственных условиях на местах их образования без использования высокотехнологичного специализированного оборудования;

– разработанный способ позволяет исключить необходимость хранения жидких радиоактивных отходов на местах их образования и транспортировки их к месту переработки и/или захоронения;

– жидкие РАО нефтяных масел полностью растворяются в расплавленном высокоочищенном парафине с высокой степенью наполнения (до 30 % от конечной массы);

– в ходе реализации разработанного способа не используется вода как компонент отверждающего состава, следовательно, не образуется тритиевая вода, и отпадает необходимость в ее сборе и утилизации, что упрощает процесс и делает его более безопасным;

– получаемая смесь является твердой, гидрофобной, стойкой к температурным колебаниям при нормальных условиях хранения, не склонной к расслоению и маслоотделению в процессе хранения;

– при реализации заявленного способа время отверждения сокращается с нескольких суток до нескольких часов, что значительно уменьшает радиационные риски для персонала.

По результатам проведенных исследований следует отметить тот факт, что после отверждения уменьшается категория опасности отходов. По данным работы [5] максимальная удельная активность вакуумного масла, используемого в работе диффузионных и форвакуумных насосов, при откачке тритий-содержащих сред из вакуумных систем и боксов составляет  $\sim 3,7 \times 10^{12}$  Бк/кг. Согласно пункту 14.9 действующих санитарных правил [1], жидкие тритиевые РАО с указанной активностью являются высокоактивными. Масло, отвержденное по предлагаемому способу будет иметь активность  $\approx 0,9 \cdot 10^{12}$  Бк/кг, что согласно пункту 14.10 тех же правил [1] соответствует категории «средне-активные» твердые тритиевые РАО.

На предложенный способ отверждения подана заявка на предполагаемое изобретение с приоритетом от 16.03.2015г. № 2015109213.

### Список литературы

1. Радиоактивные отходы. Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами (СПОРО-2002) СП 2.6.6.1168-02 п.10.2.8. (в ред. Изменений и дополнений N 1, утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 23.12.2010 N 167, Изменений N 2, утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 16.09.2013 N 43).

2. Способ обработки жидких радиоактивных отходов. Патент RU № 2046410, публ.20.10.1995, G21F 9/16.

3. Способ цементирования жидких радиоактивных отходов, содержащих минеральные масла и/или органические жидкости, и устройство для его осуществления. Патент RU № 2317605, G21F9/16, публ. 20.02.2008.

4. Дозиметрический и радиометрический контроль при работе с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений / Под ред. В. И. Гришмановского. Т.1 Организация и методы контроля. М.: Атомиздат, 1980.

5. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. М.: Энергоатомиздат, 1985.

## СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ ДРОБИ ТИТАНА

А. А. Юхимчук, Р. К. Мусяев, А. Н. Голубков, Д. Т. Ситдииков,  
М. В. Логинов, А. А. Кирдяшкин, Е. В. Буряк, В. В. Тихонов,  
А. В. Бучирин, В. В. Балуев, А. В. Вертей, И. Л. Малков,  
В. В. Попов, Е. В. Шевнин, А. Н. Дмитриенко, А. И. Гуркин

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской обл.  
arkad@triton.vniief.ru

*Представлены результаты работ по разработке технологии серийного гидрирования дроби титана, описаны разработанные опытно-промышленные образцы установки гидрирования, позволяющей гидрировать за один цикл до 35 кг исходной титановой дроби. Отработана технология, по которой время гидрирования одной загрузки, составляет порядка 7 ч, а весь технологический цикл получения дроби титана гидрированной (ДГТ) не превышает 24 часов. Для контроля параметров ДГТ разработаны и аттестованы необходимое оборудование и методики и организована серийная лаборатория по наработке ДГТ.*

### Введение

Ядра легких элементов, в первую очередь, водород являются эффективными замедлителями нейтронов и широко используются в системах биологической защиты ядерных энергетических установок (ЯЭУ). Поэтому гидриды металлов с высоким содержанием водорода и высокой термической стойкостью являются перспективными материалами для использования в этом качестве [1]. Из-за высокого содержания  $H_2$  гидрид титана считается одним из наиболее эффективных материалов радиационной защиты, но изделия из гидрида, полученного методом порошковой металлургии, не обладают достаточной термической стойкостью и имеют недостаточно высокую температуру диссоциации, что требует их очехловки [1]. Поэтому предпочтение отдается так называемым компактным гидридам – гидридам в виде беспористых изделий достаточно большого размера, где удельная поверхность, через которую происходит газообмен, снижена. Такие гидриды имеют более высокие коррозионную стойкость и температуру эксплуатации [2]. Однако получение компактного гидрида титана не отличается простотой. Из-за изменения плотности в процессе поглощения водорода при обычно применяемых способах синтеза гидридов происходит их растрескивание. Это приводит к снижению объемной плотности гидрида и его термической стойкости. Показано, что при наличии в гидриде титана трещин скорость его окисления при 400 °С в ~ 2 раза выше, чем для гидрида без трещин [2]. Поэтому разрабатываются специальные методы получения образцов гидрида

титана, в которых трещины отсутствуют или их количество сведено до минимума. По этой же причине содержание водорода в титане обычно ограничивается величиной 3,15–3,6 % масс.

В 2013–2014 гг. в ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» была проведена работа [3], целью которой являлась разработка нескольких технологий получения компактного гидрида титана на основе титановой дроби и выбор наиболее пригодной для промышленного использования. По результатам проведенного сопоставительного анализа преимуществ и недостатков рассмотренных технологий получения ДГТ, для промышленного использования была рекомендована технология гидрирования при постоянной температуре титана и подаче чистого водорода, а не смеси водород + гелий [3]. Однако, несмотря на некоторые недостатки, для серийного изготовления ДГТ предполагалось рассмотреть технологию гидрирования смесью гелий + водород, прокачивая смесь через теплообменник и тем самым снимая избыточное тепловыделение при гидрировании.

Таким образом, целями и задачами данной работы являлись разработка опытно-промышленного образца установки компактного гидрирования дроби титана и отработка оптимального технологического процесса гидрирования в условиях серийного производства, а также разработка и аттестация необходимого оборудования и методик для контроля параметров ДГТ на соответствие требованиям ТУ, к которым относятся:

- массовая доля  $H_2$  в  $Ti$  в пределах  $3,15 \div 3,6$  %;
- насыпная плотность для ДГТ всех марок – не менее  $2,3$  г/см<sup>3</sup>;
- гранулометрический состав: для ДГТ1 –  $0,2-0,63$  мм; для ДГТ2 –  $0,63-1,6$  мм; для ДГТ3 –  $1,6-2,5$  мм.

Исходная дробь титана (ДТ) изготавливалась на ОАО «Композит» методом центробежного распыления. Использовалась дробь трех фракционных составов:  $0,2-0,5$  мм,  $0,5-1,5$  мм,  $1,5-2,5$  мм.

## 1. Опытно-промышленные образцы установок гидрирования

На рис. 1 представлен общий вид опытно-промышленного образца установки гидрирования. Установку условно можно разделить на три части: газовакуумная система, печной блок и автоматизированная система контроля и управления (АСКУ).

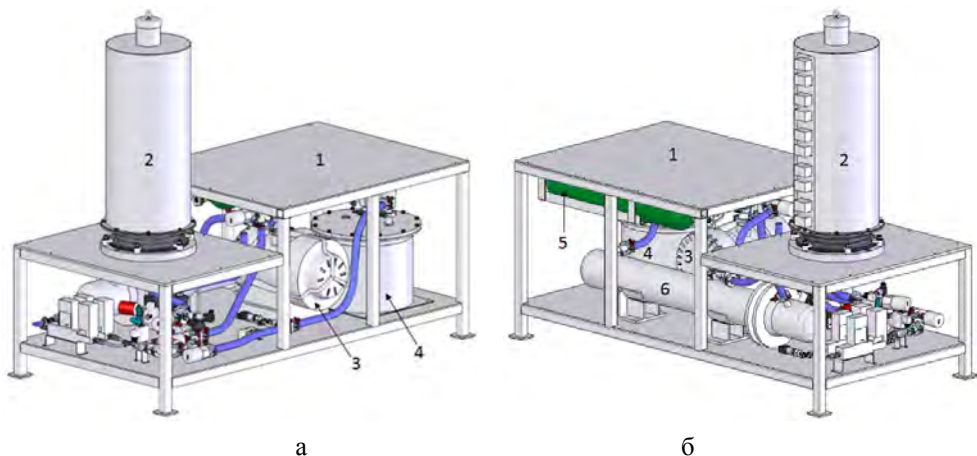


Рис. 1. Общий вид установки гидрирования, (а) – вид спереди, (б) – вид сзади: 1 – каркас установки, 2 – печной блок, 3 – форвакуумный насос, 4 – герметичный контейнер с побудителем потока газа (воздуходувкой), 5 – буферная емкость, 6 – теплообменник

### 1.1. Печной блок

Печной блок установки состоит из аппарата гидрирования и нагревателя. Аппарат гидрирования включает в себя съемный цилиндрический колпак и фланец, стационарно установленный на крышцу каркаса установки. На фланце смонтированы: системы подвода и отвода газа, система водяного охлаждения, элементы ввода в аппарат термопар, экраны тепловой защиты, а также сборка тарелок, в которые загружается ДТ. Структура печного блока показана на рис. 2 и 3. Первоначально рассматривалось два варианта исполнения печного блока, отличающиеся нагревательными элементами и колпаком аппарата.

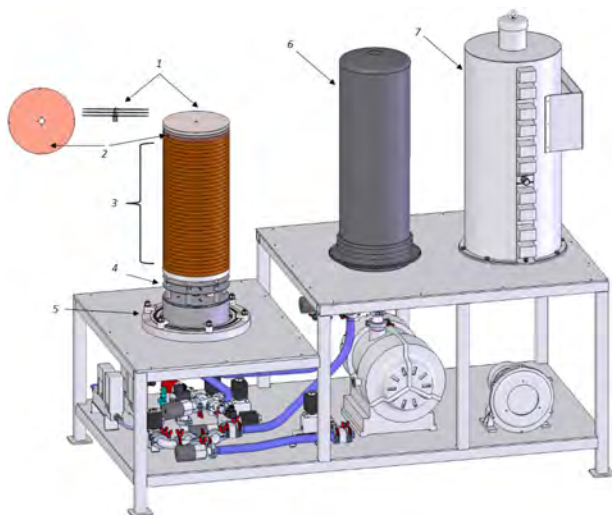


Рис. 2. Структура печного блока: 1 – теплоотражающий экран, 2 – теплоотводящий фланец, 3 – сборка из 35 тарелок для загрузки дробы, 4 – экран тепловой защиты, 5 – фланец, 6 – съемный цилиндрический колпак, 7 – нагреватель



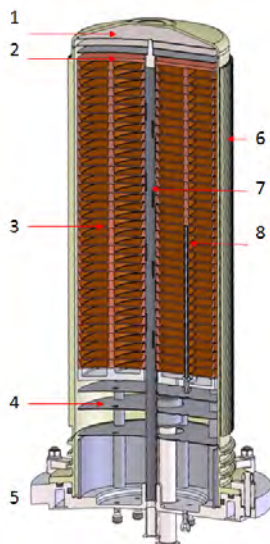


Рис. 3. Структура печного блока в разрезе (без нагревателя): 1 – теплоотражающий экран, 2 – теплоотводящий фланец, 3 – сборка из 35 тарелок для загрузки дробы, 4 – экран тепловой защиты, 5 – фланец, 6 – съемный цилиндрический колпак, 7 – центральный газоввод, 8 – канал для термопары

### 1.2. Выбор нагревателя

В процессе отработки печного блока предполагалось использовать два типа нагревателей. На рис. 4,а изображен нагреватель, изготовленный на основе пяти кольцевых керамических нагревателей (далее ККН) производства фирмы «Номакон», мощностью 4,5 кВт. На рис. 4,б изображен электронагреватель инфракрасный туннельный ЭИТ-1123,5-22,8/380-Т8 (далее ЭИТ) производства фирмы ОДО «Евролиния» (г. Минск). В качестве нагревательных элементов используются 48 инфракрасных излучателей суммарной мощностью 22,8 кВт. ЭИТ позволяет независимо управлять восемью зонами нагрева. Блок управления соединен с ЭИТ жестко закрепленным многожильным кабелем длиной 3,5 метра.

В процессе отработки технологического процесса существенных отличий в скорости разогрева аппарата гидрирования при использовании ЭИТ и ККН не наблюдалось. Дальнейшую технологическую отработку проводили с использованием ККН, поскольку при использовании ЭИТ, столкнулись с некоторыми трудностями:

1) существенно большие габариты и вес ЭИТ по сравнению с ККН. Отсутствие возможности отсоединения блока управления затрудняет процесс обслуживания аппарата гидрирования и требуют более сложных и дорогих конструктивных решений при использовании подъемных механизмов. Незащищенная поверхность инфракрасных нагревателей ЭИТ (рис. 4,б) требует

особой осторожности при использовании ЭИТ во время всего технологического процесса гидрирования;

2) для ускорения технологического процесса необходимо снимать избыточное тепло с колпака аппарата, это ускоряет процесс гидрирования примерно в два раза. В ККН это достаточно просто реализуется с помощью обдува колпака аппарата воздухом через отверстия в печном блоке. Повторить подобное технологическое решение на ЭИТ намного сложнее, ввиду высокой чувствительности инфракрасных излучателей к перепадам температуры. Это потребует существенной доработки конструкции печного блока, что экономически нецелесообразно.



а



б

Рис. 4. Печи нагрева: (а) – с кольцевыми керамическими нагревателями (печь в сборе), (б) - электронагреватель инфракрасный туннельный с блоком управления и кабелем

### 1.3. Выбор материала тарелок для загрузки дробы

На этапе разработки установки проводились тепловые расчеты с учетом протекания реакции гидрирования. На основании этих расчетов в качестве материала для тарелок была выбрана медь, поскольку она обладает большой теплопроводностью, что способствует равномерному распределению тепла в объеме гидрируемого материала.

Однако, при отработке процесса гидрирования были выявлены проблемы, связанные с материалом тарелок:

- в процессе гидрирования дробь «пригорает» к медным тарелкам;
- медные тарелки деформируются и после нескольких технологических циклов растрескиваются.

В итоге были изготовлены тарелки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, при использовании которых указанные выше недостатки отсутствуют.

### 1.4. Газовакуумная система

Газовакуумная система установки предназначена для вакуумирования коммуникаций установки и баллонных постов, а также подачи в аппарат с заданной скоростью необходимого количества водорода (либо водородогелиевой смеси).

На рис. 5 представлена первоначальная схема газовакуумной части установки.

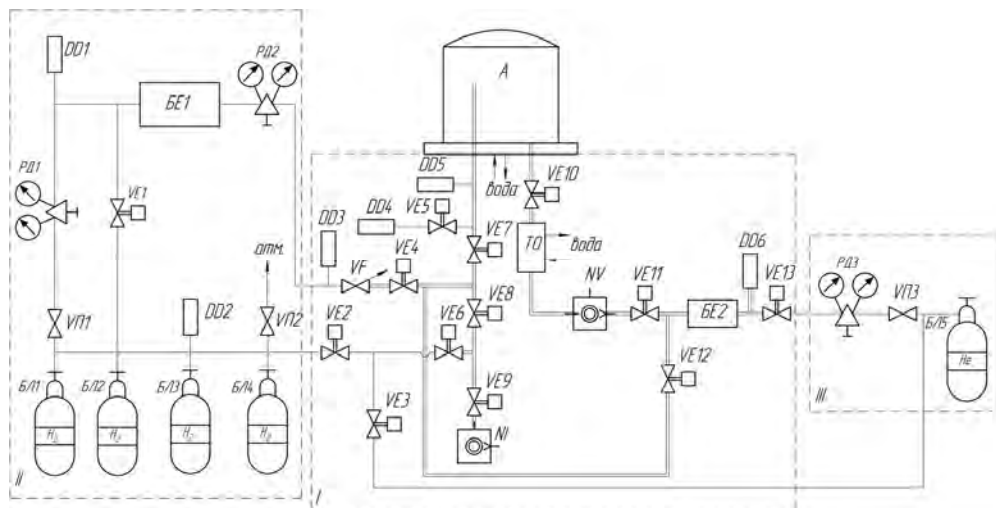


Рис. 5. Схема газовакуумной части установки гидрирования дробы: I - коммуникации аппарата гидрирования, II - водородный баллонный пост, III - гелиевый баллонный пост, А - аппарат гидрирования, РД1, РД2, РД3 - редуктор, БЕ1, БЕ2 - буферная емкость, ВП1 - ВП3 - клапан ручной, VE1 - VE13 - клапан электромагнитный, VF - регулятор потока, НI - насос форвакуумный, NV - побудитель потока газа (воздуходувка), DD1 - DD6 - датчик давления, БЛ1-БЛ5 - баллон газовый

### 1.5. Автоматизированная система контроля и управления технологическим процессом гидрирования

Автоматизированная система контроля и управления предназначена для сбора информации о состоянии узлов установки (регистрация температуры, давления, потока газа, потока воды в системе охлаждения, положение электромагнитных и пневматических клапанов), обработки и отображения регистрируемых параметров, а также для управления элементами установки (нагревателями, электромагнитными и пневматическими клапанами, регулятором расхода газа, подъемными механизмами, форвакуумным насосом и побудителем потока газа) по команде оператора или в автоматическом режиме по определенному алгоритму, также система обеспечивает блокировки управляющих сигналов в случае превышения критических параметров (температура, давление) и при отсутствии достаточного потока воды в системе охлаждения. Блок схема АСКУ представлена на рис. 6. Программное обеспечение АСКУ базируется на пакете CRW32.

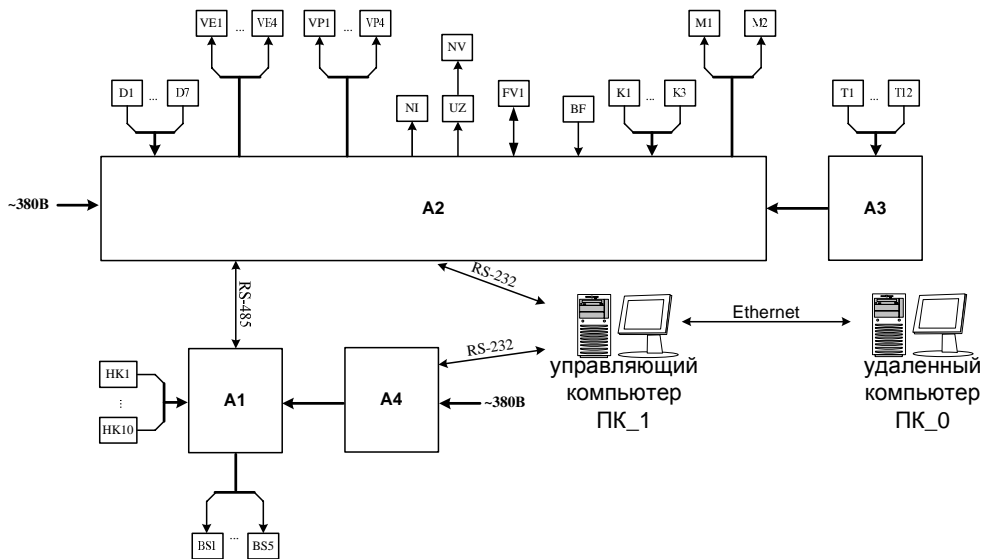


Рис. 6. Блок-схема АСКУ: А1 – блок печной; А2 – блок регистрации и управления; А3 – блок термопарный; А4 – блок управления силовой; ПК\_1 – управляющий компьютер; ПК\_2 – удаленный компьютер; D1...D7 – датчики давления; VE1...VE4 – вентили электромагнитные; VP1...VP4 – вентили пневматические; NI – насос форвакуумный; UZ – частотный преобразователь; NV – воздуходувка; FV1 – регулятор расхода газа; BF – датчик скорости течения жидкости; K1...K3 – концевые выключатели; M1, M2 – электроприводы; T1...T12 и HK1...HK10 – термопары типа хромель алюмель; BS1...BS5 – нагреватели кольцевые керамические

## 2. Отработка режимов гидрирования титановой дроби

### 2.1. Прокачной режим гидрирования

Поскольку в процессе гидрирования полной загрузки дроби титана (30–40 кг) происходит большое тепловыделение, отработку режимов гидрирования начали с так называемого прокачного режима [3], при котором гидрирование осуществляется водородогелиевой смесью (ВГС) с содержанием  $H_2 \sim 10\%$  при непрерывной прокачке этой смеси через теплообменник. Для реализации этого режима в первоначальной схеме газовакуумной системы установки присутствовали побудитель потока газа (воздуходувка) и теплообменник. Воздуходувка устанавливалась в герметичном контейнере и служила для создания потока ВГС с заданной скоростью.

После прохождения через аппарат гидрирования, нагретая газовая смесь (обедненная по водороду) поступала в теплообменник для охлаждения, при этом охлаждение самого теплообменника осуществлялось непрерывным потоком воды.

При отработке данного режима гидрирования были выявлены некоторые сложности. В частности оказалось, что после поглощения водорода дробью оставшийся гелий скапливается в объеме тарелки и препятствует прохождению через дробь новой порции смеси, обогащенной водородом. Этому способствует форма тарелки со сплошными стенками и сплошным дном, препятствующая

обновлению газовой смеси в объеме, содержащем дробь. В итоге, процесс гидрирования прекращался после поглощения дробью первых ~10 % водорода от требуемого количества. Возобновление процесса гидрирования требовало вакуумирования аппарата и подачи новой порции смеси.

В результате отработки режимов было принято решение отказаться от гидрирования ВГС и перейти к гидрированию при постоянной температуре и циркуляции чистого водорода. Предполагалось, что при прокачке чистого водорода через теплообменник будет происходить эффективный отвод избытка тепла. Однако отвод тепла оказался недостаточным, поскольку большую часть времени процесса гидрирования давление водорода в системе не превышало 1 бар. Недостаток конвективного переноса тепла приводил к перегреву воздухоудвки и снижению эффективности охлаждения прокачиваемого газа.

## 2.2. Тупиковый режим гидрирования

С учетом вышесказанного был сделан выбор в пользу метода гидрирования при постоянной температуре и непрерывной подаче водорода в аппарат гидрирования. В этом случае воздухоудвка и теплообменник в составе газовакуумной системы установки были не нужны, это упрощало саму установку и процесс гидрирования. Окончательная газовакуумная схема установки приведена на рис. 7.

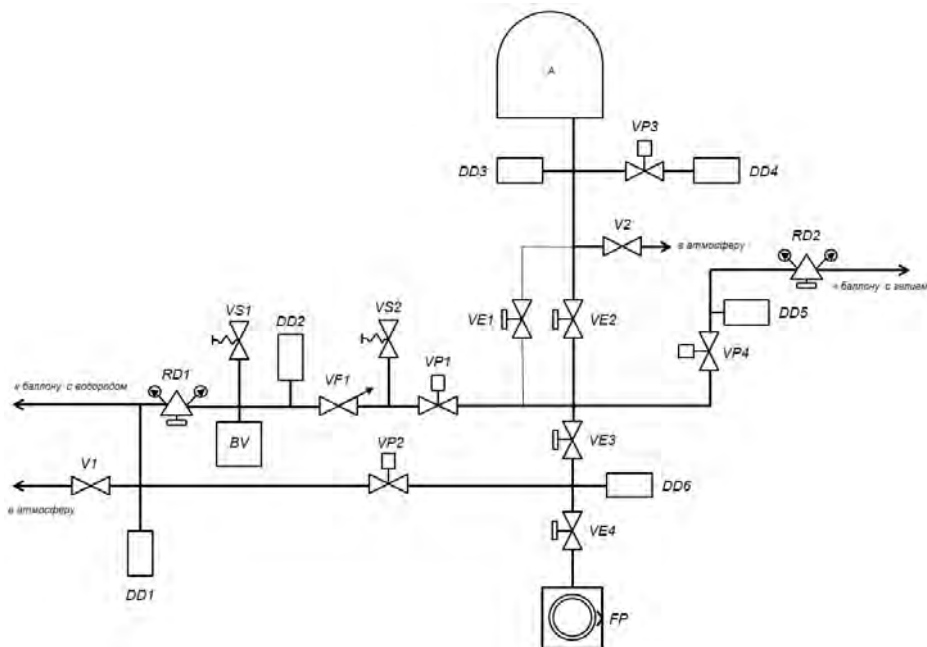


Рис. 7. Окончательная схема газовакуумной части установки гидрирования дробы: А – аппарат гидрирования, V1, V2 – вентиль ручной Swagelok SS-41GS1, RD1, RD2 – редуктор, BV – буферная емкость, VS1, VS2 – клапан предохранительный Swagelok SS-RL 3S, VP1, VP2, VP3, VP4 – клапан пневматический SW-6LVDPVR4-P-C, VE1, VE2, VE3, VE4 – клапан электромагнитный Vat series 26, VF1 – регулятор потока Flowmeter GFC37, FP – насос форвакуумный Voc Edwards XDS35i, DD1, DD2, DD3, DD4, DD5, DD6 – датчик давления

Кроме этого так же был разработан подъемный механизм для снятия печного блока и колпака аппарата гидрирования. Окончательный вариант опытно-промышленного образца установки гидрирования представлен на рис. 8.

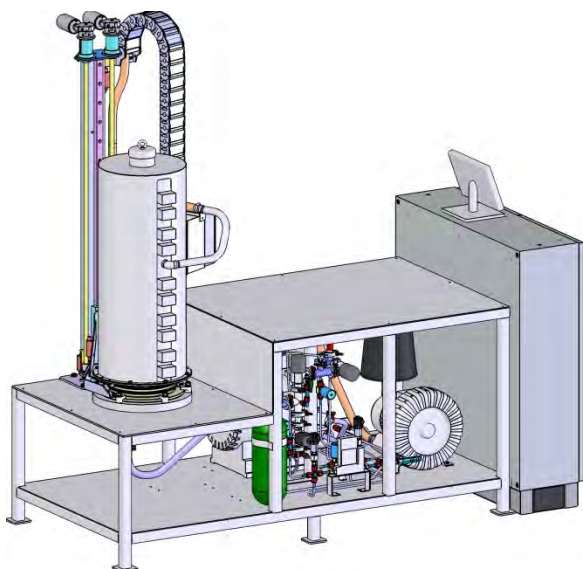


Рис. 8. Окончательный вариант опытно-промышленного образца установки гидрирования

### ***2.3. Выбор скорости подачи газа при тупиковом режиме***

Согласно отработанной технологии [3], температура гидрирования должна быть в диапазоне от 580 до 638 °С, при этом, в случае проведения процесса при температурах 600÷620°С для получения качественной ДГТ может использоваться скорость подачи газа на первой стадии гидрирования до ~180 мл/(г Тi час) и 80÷140 мл/(г Тi час) на второй стадии (после начала фазового перехода  $\beta \rightarrow (\beta+\gamma)$  системы Ti-H). При этом процесс гидрирования с использованием максимальных потоков газа можно сократить до 1,5 ч.

В отличие от исследовательских стендов масса загрузки (35 кг) в установку гидрирования на несколько порядков превышает массу исследуемых образцов (15÷20 г), поэтому масштабный фактор с учетом сниженной теплопроводности дроби с насыпной плотностью не позволяет эффективно стабилизировать температуру по всему рабочему объему аппарата, что приводит к ограничению сверху величины подачи потока водорода. Для предотвращения локального перегрева было решено ограничить максимальный поток водорода, подаваемый в рабочий объем, до 80 мл/(г Тi час) (~45 л/мин на регуляторе потока, калиброванном по водороду), а водород подавать с периферийной области объема аппарата. С учетом высокой инерционности прогреваемого рабочего объема аппарата начальную подачу водорода в установку необходимо проводить ступенчато, начиная с 5 л/мин и повышая поток каждые 4–5 мин на 5 л/мин до максимального значения. Так как максимальное значение (45 л/мин) потока водорода не превышает допустимые потоки на разных стадиях гидри-

рования (см. выше), то данное значение потока газа следует сохранять и при повышении давления в рабочем объеме вплоть до 1,5 бар.

Дальнейшее повышение давления при гидрировании связано с уменьшением скорости поглощения водорода титаном, поскольку текущее состояние системы Ti-H приближается к равновесному [2], где скорость поглощения равна нулю. По мере увеличения давления более 1,5 бар, необходимо снижать скорость подачи водорода, чтобы не превысить значения давления 1,7 бар. Снижение скорости подачи водорода на конечной стадии гидрирования приводит к увеличению времени работы аппарата и снижению тепловыделения. Поэтому, для сохранения температурного режима было необходимо регулировать тепловые потоки. На разработанной установке для данных целей используется воздушный обдув печного блока.

При достижении требуемого значения суммарного количества водорода, которое необходимо подать в рабочий объем для получения требуемого газосодержания, подача газа прекращается. После прекращения подачи водорода и проведения изотермической выдержки аппарата при температуре 600–620 °С давление в рабочем объеме будет снижаться вплоть до равновесного (~500–800 мбар в зависимости от требуемой степени насыщения и температуры аппарата). Полученное время гидрирования, таким образом, составляет 7–9 ч, что с учетом времени активации дробы, температурной выдержки и остывания аппарата укладывается в суточный цикл работы.

#### ***2.4. Отработка температурного режима установки***

Работы по оптимизации и отработке температурного режима установки проводились в два этапа. Ниже описаны оба этапа и полученные результаты.

После монтажа установки проводилась отработка режимов работы установки. В результате первых пробных пусков было установлено следующее:

- разброс температур внутри аппарата выше расчетного;
- необходима замена материала тарелок;
- необходимо внешнее охлаждение колпака аппарата;
- количество тепла, выделяемого при гидрировании, недостаточно для поддержания стабильной температуры внутри аппарата при снятых нагревателях;
- для компенсации тепловых потерь в процессе гидрирования необходимо включать нагреватели, расположенные в разных частях аппарата.

Главной проблемой стало отсутствие возможности внешнего охлаждения колпака аппарата, что приводило к перегреву и вынуждало устанавливать низкую скорость подачи водорода, это в свою очередь неизбежно увеличивало время процесса гидрирования до 15–20 ч. Для решения этой задачи был реализован обдув аппарата.

На рис. 9 приведены изображения внутреннего кожуха печного блока, доработанного для охлаждения потоком воздуха в середине.

В дальнейшем исследовании качества ДГТ, полученной в различных технологических циклах, позволили сделать выводы, что температурный диапазон изготовления ДГТ может быть несколько расширен, а скорость подачи водорода увеличена. Это привело к разработке технологического процесса, в котором подача водорода постоянна и находится на уровне 45 литров в минуту



Рис. 9. Модифицированная система обдува внутреннего кожуха печного колпака: 1 – рассека-тель потока воздуха, 2 – воздушный канал, 3 – отверстия для прохождения воздуха

и регулируется только в начале и конце этапа гидрирования, а обдув осуществляется в середине. При этом, время этапа гидрирования составляло порядка 7 ч, температура гидрирования находилась в несколько расширенном диапазоне (530–620 °С).

### 3. Оптимальный технологический процесс

В ходе отработки режимов установки по гидрированию ДТ были выработаны следующие рекомендации к технологическому процессу:

1) Подготовка к процессу гидрирования. В нее входят – вакуумирование внутренних объемов аппарата, нагрев, активация ДТ в течение 3 ч со стабилизацией температуры внутри аппарата на уровне 600 °С.

2) Проведение гидрирования, при этом:

– подача водорода равномерно нарастает за 30–40 мин с 0 до 45 литров в минуту;



– порядка 4 ч подача водорода составляет 45 литров в минуту до достижения давления в автоклаве порядка 1,6 бар. (но не более 1,7 бар), производится обдув печного блока воздухом в середине;

– во время гидрирования температура в аппарате поддерживается на уровне 580–620 °С (реже 560–640 °С).

– стадия донасыщения гидрида – подача водорода снижается равномерно на 5 литров в минуту при достижении давления в аппарате порядка 1,6 бар (но не более 1,7 бар) до 8–10 литров в минуту;

– стадия выравнивания степени насыщения – выдержка аппарата в течение 1 ч в изотермических условиях без подачи газа.

3) Охлаждение аппарата. При охлаждении поднимается блок нагревателей, за счет свободной конвекции воздуха аппарат охлаждается. Когда давление водорода внутри аппарата снижается до ~400 мбар производится подача гелия в аппарат до давления 1,6–1,7 бар для более быстрого остывания аппарата за счет конвективного переноса тепла, дальнейшее остывание аппарата происходит за счет свободной конвекции воздуха на его поверхности.

Таким образом, в соответствии с этими рекомендациями, полный технологический цикл получения ДГТ занимает порядка 16–17 ч. Однако с учетом операций загрузки и выгрузки ДГТ, а также режима работы предприятия выбран 24-часовой цикл изготовления ДГТ. На основе рекомендаций по построению технологического процесса была разработана технологическая инструкция на изготовление и контроль дробы титана гидрированной.

#### **4. Контроль качества конечной продукции и создание измерительной лаборатории**

Согласно требованиям ТУ должны контролироваться следующие параметры ДГТ:

- насыпная плотность ДГТ;
- гранулометрический состав;
- массовая доля водорода в титане.

Гранулометрический состав ДГТ и насыпная плотность определялись в соответствии с требованиями ГОСТ 18318-94 и ГОСТ 19440-94, соответственно.

Для определения массовой доли водорода в титане (газосодержания) с точностью, заявленной в ТУ, разработана установка «Анализатор газосодержания АГС», разработана и аттестована методика измерения «Водород. Измерение массовой доли в титане волюмометрическим методом». Методика позволяет определить массовую долю водорода в титане с относительной суммарной погрешностью 0,97 %.

#### **Выводы**

В результате проведенных работ:

1. разработан опытно-промышленный образец установки гидрирования дробы титана;

2. отработан оптимальный технологический процесс серийного производства ДГТ;
  3. разработана автоматизированная система контроля и управления (АСКУ) процессом гидрирования;
  4. разработана и изготовлена инфраструктура для ввода в эксплуатацию опытно-промышленных образцов установок гидрирования дробы титана;
  5. организована и аттестована серийная лаборатория по изготовлению ДГТ.
- Масса одной загрузки установки составляет 35 кг титановой дробы. При оптимальных параметрах технологического процесса время гидрирования составляет порядка 7 ч. Весь технологический цикл получения ДГТ по ТУ не превышает 24 ч. В 2014 году на двух установках было наработано 3 тонны ДГТ.

### Список литературы

1. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа и Дж. Либовица. М.: Атомиздат, 1973.
2. Борисовский А. Ф., Малюков Е. Е., Моломин В. И. и др. Некоторые свойства компактного гидрида титана как материала радиационной защиты // Сборник докладов VIII International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides”, ICHMS’2003. P. 384–387.
3. Голубков А. Н., Юхимчук А. А., Мусяев Р. К. и др. Разработка технологии получения гидрированной дробы титана // Сборник докладов Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов “Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM’14”. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2015. С. 277–283.
4. Брынза А. П., Патрушева А. Г., Кулик Л. Я. и др. Синтез и металлография сплавов системы титан-водород. Вопросы химии и химической технологии. Харьков: Вища школа, 1973. С. 31.
5. Жарков Ю. А., Рудских В. В., Левченкова О. Н. и др. Исследование процесса гидрирования дробы титана при пониженном давлении. Доклад на сайте “[www.chmz.net/actual/2014-03-13/13/14.pdf](http://www.chmz.net/actual/2014-03-13/13/14.pdf)”

## **АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА КОНТРОЛЯ И УПРАВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОМ ПО ГИДРИРОВАНИЮ ДРОБИ ТИТАНА**

*Д. Т. Ситдиков, А. И. Гуркин, А. Н. Дмитриенко, А. В. Курякин,  
М. В. Логинов, А. А. Юхимчук*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской обл.

*В докладе описываются основные этапы создания автоматизированной системы контроля и управления (АСКУ) комплексом по гидрированию дроби титана, описаны главные элементы АСКУ и принцип их работы.*

### **Введение**

Для создания современной биологической защиты реакторных установок в настоящее время разрабатывается композитный материал, в котором используется дробь гидрированная титана (ДГТ) [1, 2]. Технологический процесс гидрирования дроби титана является длительным многоэтапным процессом, требующим постоянный мониторинг состояния узлов установки (регистрация температуры, давления, потока газа, потока воды в системе охлаждения, состояния запорной арматуры и т.п.), что затрудняет обслуживание установок без существенной автоматизации всего технологического процесса. Поэтому параллельно с проектированием установок по производству ДГТ прорабатывалась возможность автоматизации всего производственного процесса. В настоящей работе описаны основные этапы создания автоматизированной системы контроля и управления (АСКУ) комплексом по гидрированию дроби титана, описаны главные элементы АСКУ и принцип их работы.

### **Структура установки по получению ДГТ**

На рис. 1 представлен общий вид установки по получению ДГТ. Установка конструктивно состоит из двух взаимосвязанных между собой элементов: печного блока и газовакуумной системы.

Печной блок установки обеспечивает нагрев и поддержание заданной температуры дроби титана в течение всего технологического процесса. Газовакуумная система предназначена для вакуумирования коммуникаций установки и баллонных постов, подачи в аппарат с заданной скоростью необходимого количества водорода и гелия. В ходе отработки возможных вариантов реализации аппаратной части АСКУ, с целью уменьшения влияния помех, облегчения проведения профилактических работ и монтажа/демонтажа установки,

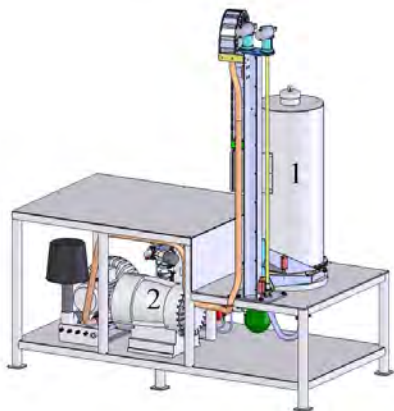


Рис. 1. Общий вид установки для получения ДГТ: 1 – печной блок; 2 – газовакуумная система

было принято решение конструктивно разделить АСКУ на четыре блока. Общий вид и назначение каждого блока автоматике описано ниже.

### Аппаратная часть АСКУ

Конструктивно аппаратный комплекс АСКУ (см. рис. 2) состоит из шести связанных между собой элементов: блока печного (А1), блока регистрации и управления (А2), блока термодарного (А3), блока управления силового (А4), управляющего (ПК\_1) и удаленного (ПК\_0) компьютеров. АСКУ представляет собой распределенную сеть, состоящую из двух персональных компьютеров (ПК\_1, ПК\_0) и набора автономных сетевых модулей аналогового и цифрового ввода/вывода серии I-8700 и I-7000, входящих в состав блоков (А1, А2, А3 и А4).

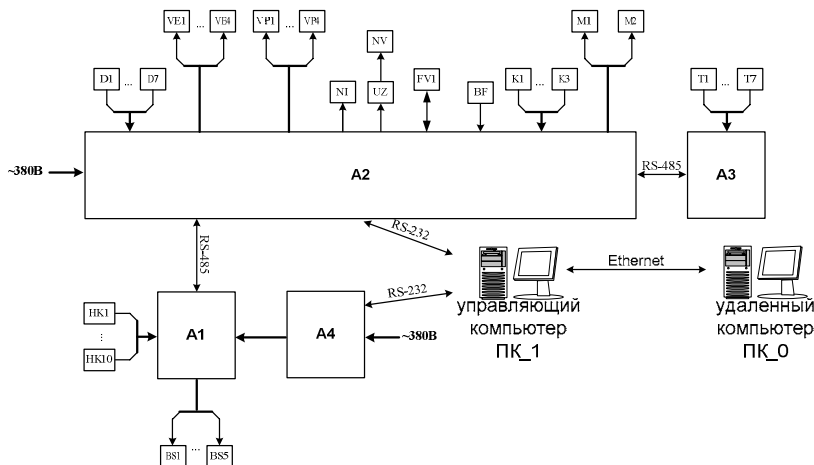


Рис. 2. Блок-схема АСКУ: А1 – блок печной; А2 – блок регистрации и управления; А3 – блок термодарный; А4 – блок управления силовой; ПК\_1 – управляющий компьютер; ПК\_0 – удаленный компьютер; D1...D7 – датчики давления; VE1...VE4 – вентили электромагнитные; VP1...VP4 – вентили пневматические; NI – насос форвакуумный; UZ – частотный преобразователь; NV – воздуходувка; FV1 – регулятор расхода газа; BF – датчик скорости течения жидкости; K1...K3 – концевые выключатели; M1, M2 – электроприводы; T1...T7 и HK1...HK10 – термопары типа хромель алюмель; BS1...BS5 – нагреватели кольцевые керамические

Блок печной **A1** (см. рис. 3) располагается непосредственно на печном блоке аппарата гидрирования. Его функции:

- Измерения температур кольцевых керамических нагревателей;
- Электрическое подключения нагревательных элементов к блоку управления силовому.

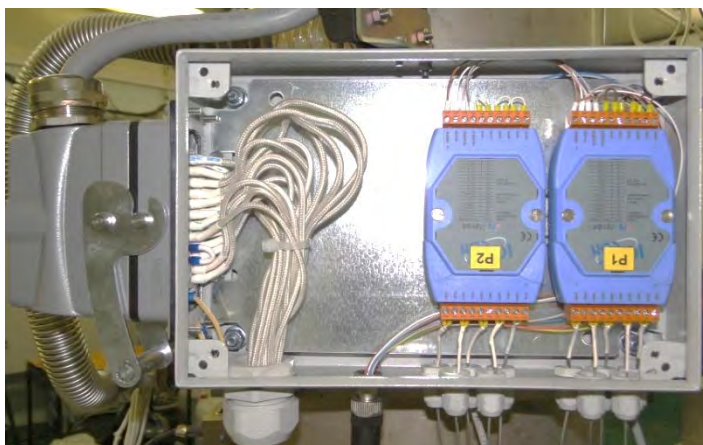


Рис. 3. Блок печной A1

Блок управления газовакуумной системой **A2** (см. рис. 4) обеспечивает контроль и управления следующими узлами установки:

- Измерение вакуума в газовых коммуникациях установки: до  $10^{-5}$  бар, 2 канала;
- Измерение давления в газовых коммуникациях установки: до 250 бар, 5 каналов;
- Управление регулятором расхода газа для контролируемой подачи водорода в процессе гидрирования: выбор режима работы – открыт/закрыт/поддержание заданного расхода, измерение текущего расхода газа, до 50 л/мин, 1 канал;
- Управление пневматическими вентилями в линии высокого давления до 250 бар, 4 канала;
- Управление электромагнитными вентилями в линии низкого давления до 2 бар, 4 канала;
- Контроль потока воды в системе охлаждения установки, 1 канал;
- Обеспечение бесперебойного питания всех измерительных линий в течение 40 минут;
- Управление воздушудвкой с помощью частотного преобразователя, 1 канал;
- Управление электроприводами колпака и печного блока, контроль крайних положений с помощью концевых выключателей, контроль потребляемой приводом мощности;
- Управление насосом форвакуумным, 1 канал;
- Контроль состояния электропитания всех узлов установки.



Рис. 4. Блок регистрации и управления А2

Измерения термо-ЭДС термопар, контролирующих температуру внутри аппарата гидрирования, осуществляется блоком А3 (см. рис. 5).

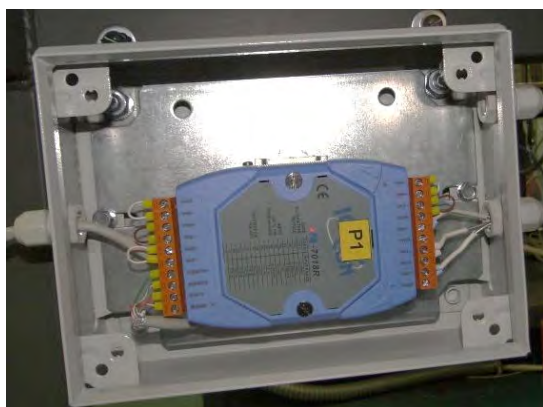


Рис. 5. Блок термопарный А3

Блок управления силовой А4 (см. рис. 6) обеспечивает:

- Управление нагревателями печного блока;
- Контроль наличия напряжения в цепи питания нагревателей.



Рис. 6. Блок управления силовой А4

АСКУ представляет собой распределенную сеть, состоящую из персональных компьютеров и набора автономных сетевых модулей аналогового и цифрового ввода/вывода серии I-7000 фирмы ICP-DAS, входящих в состав блоков автоматики.

Сердцем системы является управляющий компьютер **ПК\_1**, находящийся непосредственно на установке. Он обеспечивает сбор данных с блоков автоматики, их обработку и отправление соответствующих команд на исполнительные элементы. Контроль и управление технологическим процессом обслуживающим персоналом осуществляется с удаленного компьютера **ПК\_0**, расположенного в операторской. Удаленный компьютер позволяет одновременно управлять несколькими установками с одного рабочего места. Программное обеспечение построено таким образом, что в сети может находиться только один удаленный компьютер, обеспечивая тем самым защиту от несанкционированного подключения. Так же предусмотрена возможность удаленного подключения пользователей с целью контроля за текущим состоянием технологического процесса, без возможности управления им. Это обеспечивает постоянный контроль за процессом и позволяет удаленно контролировать правильность действий обслуживающего персонала.

### ***Программная часть АСКУ***

Программное обеспечение АСКУ базируется на пакете CRW-DAQ (Свидетельство РФ об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006612848 от 10.08.2006 г.), который разработан для использования в операционной среде Windows 2000/XP/Vista/W7. Пакет обеспечивает работу с модулями аналогового и цифрового ввода/вывода серии I-7000 и I-8700, позволяет отображать измеряемые данные в текстовой и графической форме в реальном времени, а также строить пользовательский интерфейс для управления программой в удобной для оператора форме в виде мнемосхем.

Реализованное на базе пакета CRW-DAQ программное обеспечение комплекса по гидрированию дроби титана обеспечивает:

- Отображение контролируемых аналоговых параметров в реальном времени;
- Управление всеми узлами установки (вкл/выкл насоса и т. п.);
- Отображение текущего состояния узлов установки (вентиль открыт/закрыт и т. п.).

Для отображения состояний основных параметров установки и управления, разработан графический интерфейс, основанный на активных графических мнемосхемах.

На рис. 7 представлен вид основной мнемосхемы на управляющем компьютере. Управляющий компьютер расположен непосредственно на установке, поэтому управление всем технологическим процессом непосредственно с него затруднительно. Основные функции мнемосхемы управляющего компьютера – максимально информативно отображать текущее состояние технологического процесса и позволять оперативно производить простые технологические операции.

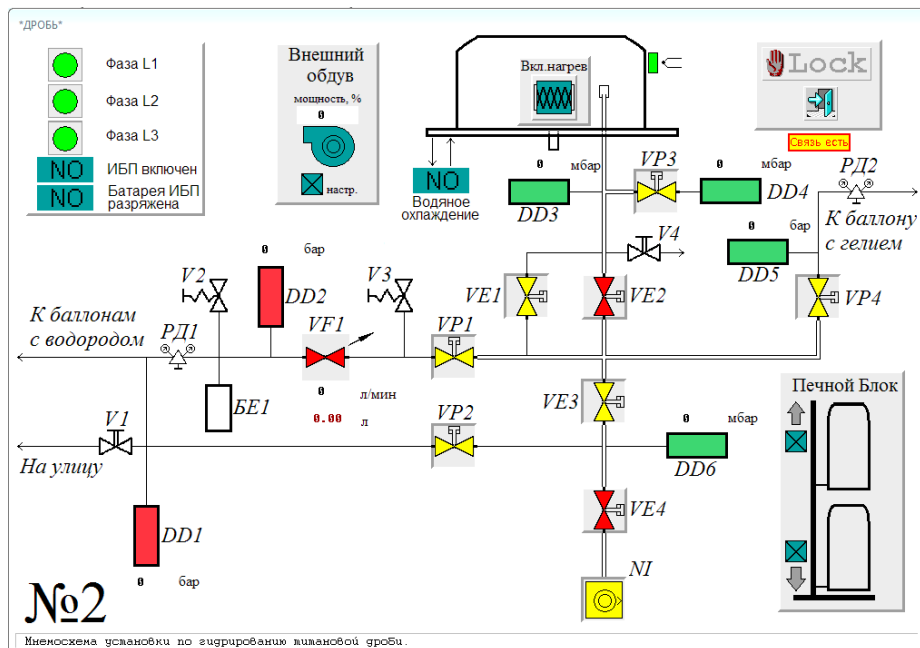


Рис. 7. Вид основной мнемосхемы на управляющем компьютере

Удаленный компьютер, напротив, расположен в операторской, вдали от работающего оборудования. Мнемосхема управляющего компьютера более информативна и позволяет детально контролировать и управлять всем технологическим процессом. Вид основной мнемосхемы на удаленном компьютере представлен на рис. 8.



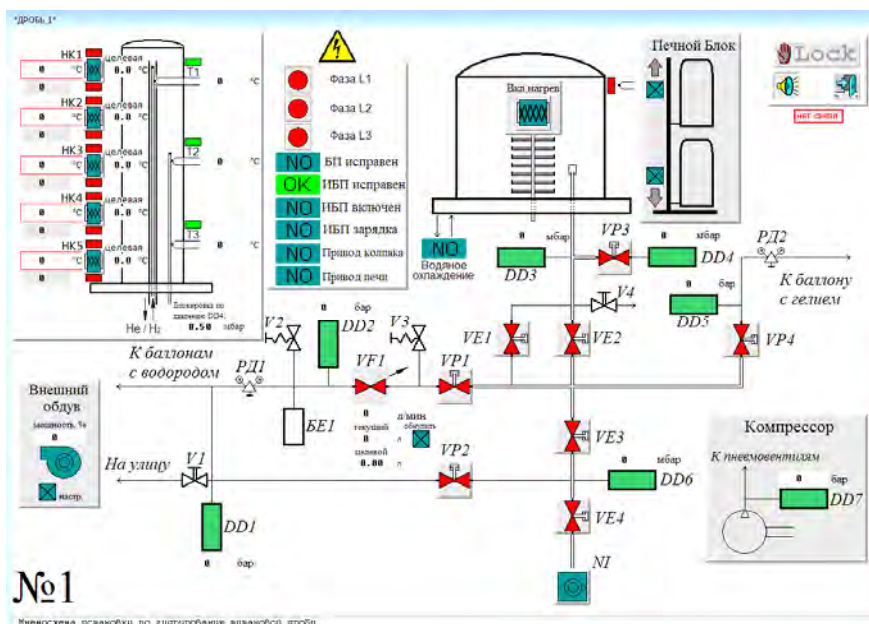


Рис. 8. Вид основной мнемосхемы на удаленном компьютере

В целях исключения повреждения и для безопасности функционирования отдельных узлов установки при работе в управляющей программе АСКУ реализованы следующие программные блокировки:

- автоматическое закрытие пневматических вентилях при чрезмерно высоком давлении в газовых коммуникациях аппарата;
- автоматическое блокирование электропитания всех нагревателей при недостаточном потоке воды в системе охлаждения установки, при температуре любого из нагревателей больше 800 °С, при отсоединении разьема термopарного или силового и при поднятии печного блока;
- электроприводы колпака и печного блока автоматически обесточиваются при чрезмерном увеличении потребляемой мощности.

## Заключение

В ходе работы проведена отработка всех элементов аппаратной части автоматизированной системы контроля и управления технологическим процессом гидрирования дроби титана, реализован и отработан программный код для АСКУ в пакете CRW-DAQ. Оптимизирована конструкция отдельных узлов системы автоматики с целью уменьшения влияния помех, облегчения проведения профилактических работ и монтажа/демонтажа установки. Проведена оптимизация интерфейса программы управления. Отработаны и реализованы программные блокировки, обеспечивающие безопасное проведение всего производственного цикла.

В результате была разработана автоматизированная система контроля и управления технологическим процессом гидрирования дроби титана адап-

тированная к возможным условиям промышленного изготовления. Автоматизация процесса гидрирования дроби титана существенно облегчила, ускорила и обезопасила весь технологический процесс, а также увеличила производительность установок и качество конечного продукта.

### **Список литературы**

1. Павленко В. И., Рахимбаев Ш. М., Береснев В. М., Колесников Д. А., Кирияк И. И. Бетон биологической защиты для ядерных реакторов РБМК // ISSN 1562-6016, ВАНТ, № 2(78), 2012.
2. Биологическая защита ядерных реакторов: Справочник / Сокр. пер. с англ. // Под ред. Ю. А. Егорова. М.: «Атомиздат», 1965.

## АНАЛИЗАТОР ГАЗОВОГО СОДЕРЖАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ВОДОРОДА В ГИДРИДЕ ТИТАНА

*В. В. Тихонов, А. А. Юхимчук, Е. В. Буряк, И. П. Максимкин,  
Д. Т. Ситдииков, А. В. Бучирин*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской обл.  
arkad@triton.vniief.ru

*В работе представлено описание анализатора газового содержания (АГС), разработанного в РФЯЦ-ВНИИЭФ, для определения массовой доли водорода в дробе гидрированной титана (ДГТ) волюмометрическим методом.*

### Введение

Гидриды металлов с высоким содержанием водорода давно и достаточно широко используются в качестве биологической защиты ядерных энергетических установок. Особенность использования гидридов металлов состоит в том, что взаимодействие нейтронов происходит не только с ядрами атомов водорода, но и с ядрами атомов металла [1]. Одним из таких металлов является титан, который наиболее подходит для этих целей благодаря высокому удельному содержанию водорода и достаточно низкому равновесному давлению при температурах до 350 °С [2].

Для создания современной биологической защиты реакторных установок в настоящее время разрабатывается новый композитный материал на основе бетона, в котором в качестве наполнителя используется ДГТ.

Согласно требованиям, предъявляемым к ДГТ, массовая доля водорода в конечном продукте должна находиться в пределах 3,15–3,6 % масс. Для контроля этого параметра сотрудниками РФЯЦ-ВНИИЭФ был разработан и изготовлен автоматизированный анализатор содержания водорода в титане, разработана и аттестована методика измерений, позволяющая определять массовую долю водорода в титане с относительной суммарной погрешностью не более 1 % в диапазоне концентраций от 1 до 4 %.

### Методика и аппаратура

В основе метода лежит измерение количества газа, выделяющегося при нагреве (до температуры ~1100 °С) в присутствии меди гидроксида титана. Расплавление обоих металлов с последующим охлаждением приводит к образованию негидридообразующих интерметаллидов состава  $Ti_2Cu_3$  и  $TiCu_3$  [2] и выделению из титана в газовую фазу всего содержащегося в нем водорода.

Точность методики обеспечивается:

- использованием высокоточного датчика давления с цифровым выходом WIKA D-10 с погрешностью 0,05 % от предела измерений;
- использованием термопреобразователя сопротивления TR40 с пределом абсолютной суммарной погрешности измерений  $\pm 0,25$  °С;
- взятием навески большой массы ( $\sim 1$  г). Для уменьшения влияния неоднородности по газосодержанию пробы ДГТ.

Газовакуумная схема АГС представлена на рис. 1.

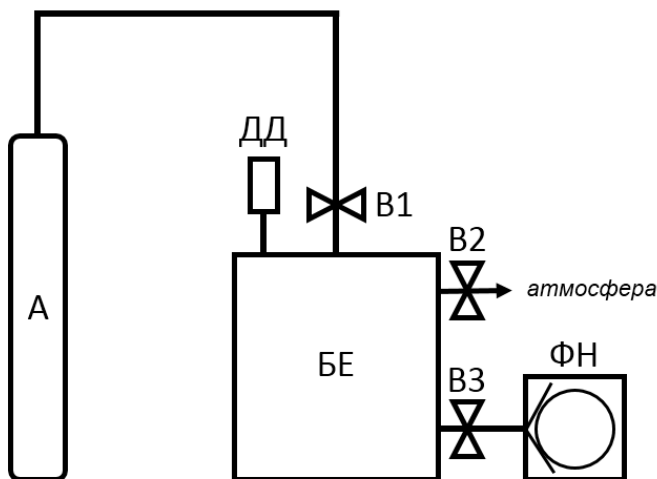


Рис. 1. Газовакуумная схема АГС: А – ампула, содержащая образец ДГТ, БЕ – буферная емкость, ДД – датчик давления, В1-В3 – ручные вентили, ФН – форвакуумный насос

Основной блок АГС включает в себя буферную емкость объемом 491,3 см<sup>3</sup>, датчик давления – Wika D-10 (пределы измерений 0–100 кПа, суммарная относительная погрешность 0,05 %) и термопреобразователь сопротивления TR40 (пределы измерений от –50 до +50 °С, пределы абсолютной суммарной погрешности измерений  $\pm 0,25$  °С), герметично установленные внутри емкости. Также в корпусе блока АГС расположен персональный компьютер с сенсорным дисплеем. АГС оснащен автоматизированной системой контроля и управления (АСКУ), которая работает под управлением программного обеспечения, разработанного на базе открытого программного пакета CRW-DAQ [3].

На лицевой панели блока (рис. 2) выведены ручки вентиляей В1-В3 и сенсорный экран для контроля и управления процессом анализа. На задней панели находится фланец для стыковки форвакуумного насоса. Анализатор комплектуется безмасляным спиральным насосом AnestIwataSP-90, обеспечивающим предельное остаточное давление на уровне 1,3 Па. К основному блоку АГС через гибкий трубопровод подсоединяется ампула А, в которой происходит расплавление образца с выделением находящегося в нем водорода.



Рис. 2. Внешний вид АГС (передняя панель)

АГС со снятой крышкой представлен на рис. 3.

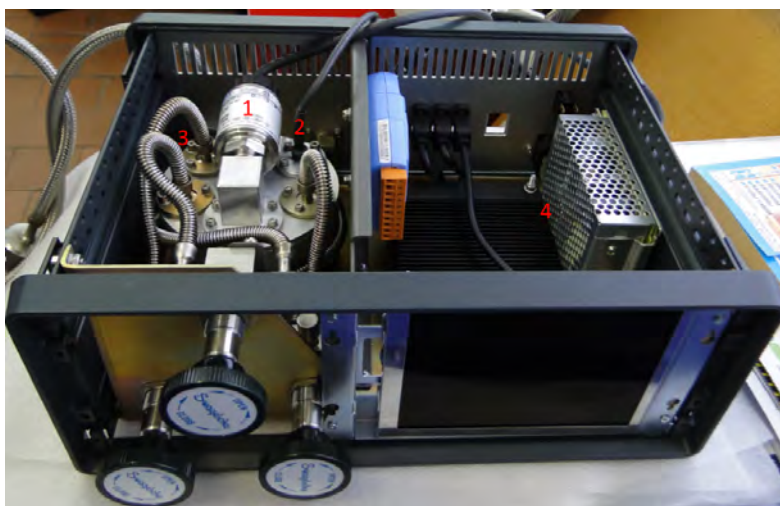


Рис. 3. АГС со снятой крышкой

### Проведение измерений

Перед проведением анализа предварительно взвешенный образец ДГТ (9 рис. 4) помещается в стальной стаканчик 7 с установленной в нем медной втулкой 8. Стаканчик 7 вкладывается в защитную кварцевую пробирку 6, а та, в свою очередь, в ампулу 5.

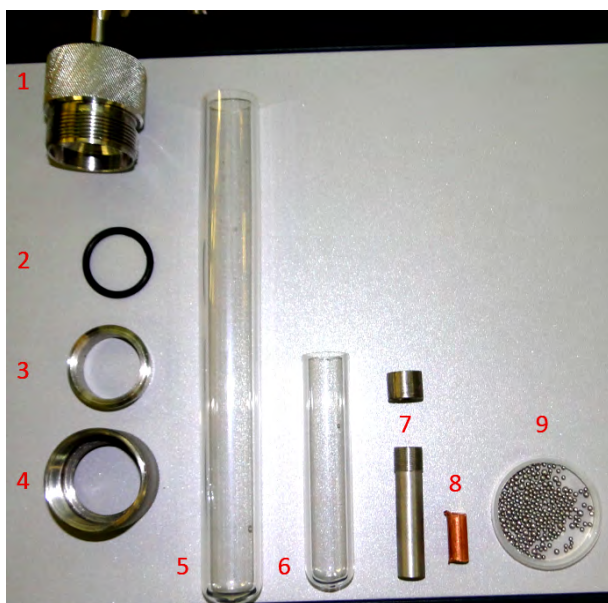


Рис. 4. Ампула и оснастка для проведения анализов: 1 – стыковочный фланец, 2 – резиновое уплотнительное кольцо, 3 – нажимное кольцо, 4 – гайка, 5 – ампула, 6 – внутренняя пробирка, 7 – стальной стаканчик с крышкой, 8 – медная втулка, 9 – образец ДГТ

В поле окна «вес пробы» (рис. 5) программы CRW-DAQ, предназначенной для работы на АГС, вводится масса навески.

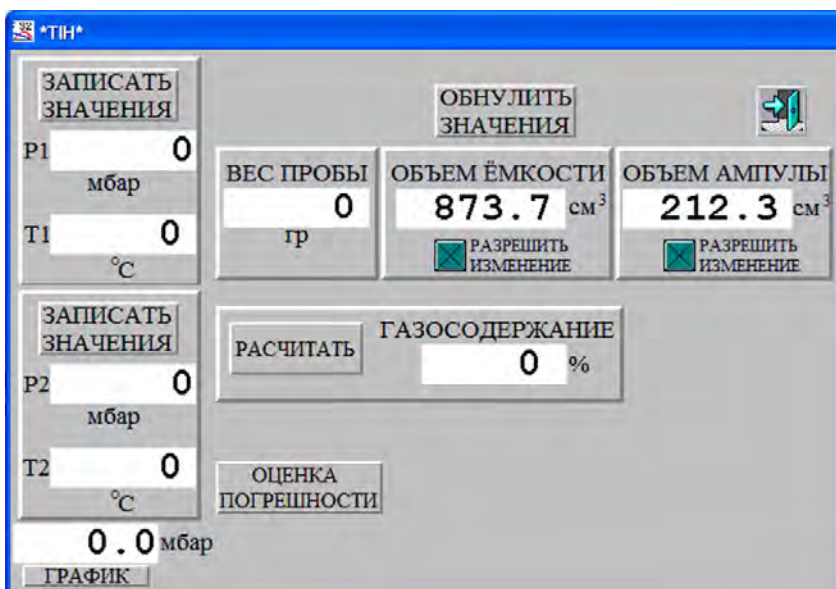


Рис. 5. Окно программы CRW-DAQ для работы на АГС

После этого газовые коммуникации АГС вакуумируются до давления  $\sim 1,3$  Па (0,01 мбар). Изменение давления в емкости контролируется с помощью числового поля, а также графика давления, который выводится на экран при нажатии на кнопку «график» (рис. 5).

После вакуумирования коммуникаций ампула помещается в индукционный нагреватель, где происходит ее нагрев до температуры  $\sim 1100^\circ\text{C}$ . При этом происходит расплавление образца и выделение водорода в коммуникации установки.

Для того чтобы обеспечить максимальный выход водорода из титана процесс плавки образца проводится в два этапа. После стабилизации давления вышедшего газа клапан В1 (рис. 1) перекрывается, и замеряются давление и температура газа, находящегося в емкости БЕ. Для этого используется кнопка «записать значения», которая фиксирует значения  $P_1$  и  $T_1$  в соответствующих полях программы. После фиксации значений емкость БЕ вакуумируется до давления  $\sim 1,3$  Па (0,01 мбар). Далее клапан В3 закрывается, клапан В1 плавно открывается, и остатки газа в ампуле распускаются на суммарный объем ампулы и емкости. В течение всего этого времени образец находится при температуре  $\sim 1100^\circ\text{C}$ . Роспуск газа из ампулы приводит к снижению давления газа в объеме и к уменьшению количества растворенного водорода в расплаве металла. Тем самым обеспечивается максимально полный выход водорода из образца, что повышает достоверность полученных результатов. После полного открытия клапана В1, ампула извлекается из индукционного нагревателя, охлаждается до комнатной температуры и с помощью кнопки «записать значения» фиксируются значения  $P_2$  и  $T_2$ .

При нажатии кнопки «рассчитать» в поле «газосодержание» выводится значение массовой доли водорода в титане  $\omega$ , %, рассчитанное по формуле

$$\omega = \frac{1}{m} \cdot \left( 0,02425 \cdot (V_2 \cdot \frac{P_1}{T_1} + (V_2 + V_1) \cdot \frac{P_2}{T_2}) \right) \cdot 100\%,$$

где  $m$  – масса навески образца, г;  $0,02425 \frac{\text{К} \cdot \text{г}}{\text{Па} \cdot \text{м}^3}$  – множитель для расчета массы водорода в нормальных условиях;  $V_1$  – объем ампулы;  $V_2$  – объем емкости;  $P_1$  – давление газа (первое измерение);  $P_2$  – давление газа в емкости и ампуле (второе измерение);  $T_1$  – температура газа в емкости (первое измерение);  $T_2$  – температура газа в емкости и ампуле (второе измерение).

Программа позволяет проводить контроль точности (погрешности) 2х последовательных измерений одной и той же массовой доли водорода.

При нажатии кнопки «оценка погрешности» в появившемся окне (рис. 6) вводятся значения массовых долей водорода для двух последовательных измерений (поля «проба № 1», «проба № 2»).

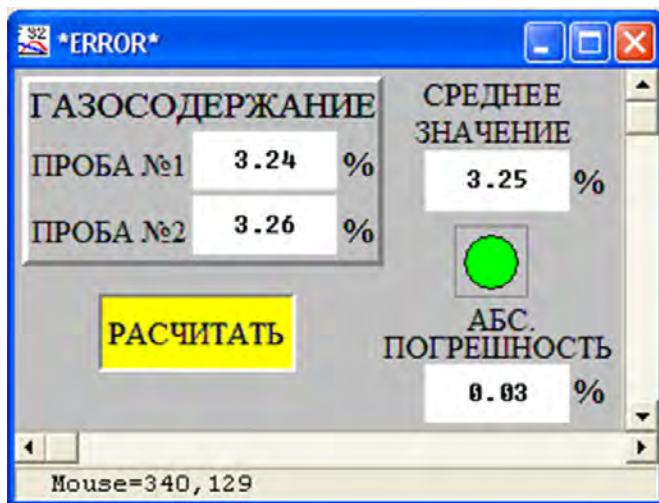


Рис. 6. Окно программы CRW32 для контроля точности (погрешности) двух последовательных результатов измерений

При этом в соответствующем поле появляется среднее значение массовой доли водорода в образце и абсолютная погрешность измерений. Результаты последовательных измерений признаются годными при зеленом цвете индикатора. При красном цвете индикатора результаты последовательных измерений признаются негодными по причине превышения допустимой погрешности.

(по аттестованной в РФЯЦ-ВНИИЭФ методике измерений, согласно которой относительная суммарная погрешность определения массовой доли водорода не превышает 0,97 %).

### Заключение

Для контроля массовой доли водорода в дробе титана гидрированной, выпускаемой серийной лабораторией, во ВНИИЭФ разработана и аттестована соответствующая методика определения массовой доли водорода в титане.

Методика позволяет определять массовую долю водорода в титане с относительной суммарной погрешностью не более 1 % в диапазоне концентраций от 1 до 4 %.

Для проведения измерений в соответствии с этой методикой разработан и изготовлен анализатор газового содержания.

Анализатор оснащен автоматической системой контроля и управления, позволяющей в полуавтоматическом режиме проводить измерения газосодержания выпускаемой ДГТ и контролировать сходимость полученных результатов.



### Список литературы

1. Гидриды металлов. Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа и Дж. Либовица. М.: Атомиздат, 1973.
2. Глазунов С. Г., Моисеев В. Н. Конструкционные титановые сплавы. М.: Металлургия, 1974.
3. Курякин А. В., Виноградов Ю. И. Программа для автоматизации физических измерений и экспериментальных установок (CRW-DAQ) // Свидетельство РФ об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006612848 от 10.08.2006 г.

---

## **АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ**

---

А		З	
Авдюхина В. М.	119	Заика Ю. В.	56, 89
		Заурбекова Ж. А.	19
Б		И	
Бакланов В. В.	19	Иванова Н. А.	8
Балуев В. В.	267	Изгородин В. М.	252
Баурин А. Ю.	130	Иосилевич И. Н.	44, 259
Белкин Д. Ю.	223		
Беловодский Л. Ф.	208	К	
Белоусова А. А.	119	Казаковский Н. Т.	44, 239, 259
Бережко П. Г.	191, 248	Кайгородова М. А.	252
Бойцов И. Е.	130	Кенжина И. Е.	19
Буряк Е. В.	267, 288	Кирдяшкин А. А.	267
Бучирин А. В.	267, 288	Киселёв В. Г.	208
В		Козловский И. В.	166
Вертей А. В.	267	Королев В. А.	44, 259
Г		Костикова Е. К.	56
Глаголев М. В.	44	Кочетов М. В.	78
Гныря В. С.	19	Краюшкина Е. Ю.	108
Голубков А. Н.	130, 267	Кузнецов А. А.	248
Гольцова М. В.	171	Кульсартов Т. В.	19
Гордиенко Ю. Н.	19	Кунавин С. М.	248
Гуркин А. И.	267, 280	Курякин А. В.	280
Д		Л	
Дмитриенко А. Н.	267, 288	Левин И. С.	119
Долинский Ю. Н.	78	Лившиц А. И.	35
Дьянов Н. Ю.	239	Логинов М. В.	267, 280
Ж		М	
Жилкин Е. В.	248	Магомедбеков Э. П.	223
Жиров Г. И.	171	Максимкин И. П.	130, 288
		Малков И. Л.	142, 239, 267
		Мирясов А. С.	191
		Митяшин С. А.	248
		Муканова А. О.	19
		Мусяев Р. К.	267

## О

Осетров Е. И. 252

## П

Пак Ю. С. 8  
Панюшкин М. С. 208  
Пепеляев А. П. 252  
Попов В. В. 142, 267  
Постников А. Ю. 191

## Р

Растунова И. Л. 223  
Родченкова Н. И. 89  
Рыбалка С. Б. 108

## С

Селиваненко И. Л. 223  
Ситдиков Д. Т. 267, 280, 288  
Соломатина Е. Ю. 252

## Т

Тажигаева И. Л. 19  
Тихонов В. В. 267, 288  
Толстоухов С. С. 166  
Туманова Н. Ю. 130

## Ф

Фазылов Р. Р. 78

## Х

Хапов А. С. 208

## Ц

Царев М. В. 248

## Ч

Чихрай Е. В. 19  
Чулков Д. В. 191

## Ш

Шебалова Ю. В. 191  
Шевнин Е. В. 130, 267  
Шестаков В. П. 19

## Ю

Юрасова В. Ю. 108  
Юхимчук А. А. 130, 267, 280, 288

## Я

Ярошенко В. В. 248

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Предисловие</b> .....	5
<b>Вступительное слово научного руководителя ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», академика РАН Р. И. Ильяева</b> .....	6
<b>Секция 1. Кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода с твердыми телами, включая эффекты накопления радиогенного гелия</b>	
<i>Иванова Н. А., Пак Ю. С.</i> Разработка гидрофобного катализатора для реакции низкотемпературного окисления водорода .....	8
<i>Кульсартов Т. В., Чихрай Е. В., Шестаков В. П., Муканова А. О., Кенжина И. Е., Тажибаева И. Л., Гордиенко Ю. Н., Заурбекова Ж. А., Гныря В. С., Бакланов В. В.</i> Исследование процессов выделения гелия и трития из свинцово-литиевой эвтектики в условиях реакторного излучения .....	19
<i>Лившиц А. И.</i> Диффузия в гетерогенных средах: эффекты пространственного изменения потенциальной энергии .....	35
<i>Иосилевич И. Н., Королев В. А., Глаголев М. В., Казаковский Н. Т.</i> Исследование кинетики окисления трития на палладиевых катализаторах .....	44
<i>Костикова Е. К., Заика Ю. В.</i> Оценка параметров десорбции и диффузии водорода в конструкционных материалах по результатам ТДС-эксперимента .....	56
<i>Фазылов Р. Р., Кочетов М. В., Долинский Ю. Н.</i> Исследование водородопроницаемости жидких солей типа Flinak и $77\text{LiF}\cdot 6\text{ThF}_4\cdot 17\text{BeF}_2$ .....	78
<i>Родченкова Н. И., Заика Ю. В.</i> Моделирование водородопроницаемости сплавов для мембранного газоразделения .....	89
<b>Секция 2. Влияние изотопов водорода на свойства конструкционных материалов</b>	
<i>Краюшкина Е. Ю., Рыбалка С. Б., Юрасова В. Ю.</i> Формирование ультрамелкой нанокристаллической микроструктуры в магнитном сплаве $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в ходе индуцированных водородом обратимых фазовых превращений .....	108
<i>Левин И. С., Авдюхина В. М., Белоусова А. А.</i> Структурно-фазовые превращения в сплаве $\text{Pd}_3\text{Ni}$ после электролитического гидрирования .....	119
<i>Максимкин И. П., Юхимчук А. А., Бойцов И. Е., Голубков А. Н., Туманова Н. Ю., Шевнин Е. В., Баурин А. Ю.</i> Исследование водородостойкости тантала при высоких давлениях водорода .....	130
<i>Малков И. Л., Попов В. В.</i> Применение «третиевого трюка» для разработки гелия-3 в сталях с ОЦК решёткой .....	142

**Секция 3. Гидриды и гидридные превращения**

<i>Толстоухов С. С., Козловский И. В.</i> Исследование оптимальных условий получения порошка и изделий гидрида циркония .....	166
<i>Жиров Г. И., Гольцова М. В.</i> Гидридные превращения в системе Pd-H. Структура и свойства палладия и его гидрида .....	171
<i>Чулков Д. В., Бережко П. Г., Постников А. Ю., Мирясов А. С., Шебалова Ю. В.</i> Рентгенодифракционное исследование порошка палладия при последовательных циклах гидрирования-дегидрирования с развитием прямого и обратного $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращений .....	191

**Секция 4. Аппаратура и методы исследования**

<i>Беловодский Л. Ф., Хапов А. С., Киселёв В. Г., Панюшкин М. С.</i> Радиационные и радиоэкологические последствия выбросов трития в атмосферу .....	208
<i>Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л.</i> Высокоэффективные контактные устройства для разделения изотопов водорода методом ректификации воды .....	223
<i>Дьянов Н. Ю., Малков И. Л., Казаковский Н. Т.</i> Импульсная лазерная сварка элементов изделий, содержащих гидридообразующие материалы .....	239
<i>Жилкин Е. В., Кузнецов А. А., Кунавин С. М., Бережко П. Г., Ярошенко В. В., Царев М. В., Митяшин С. А.</i> Применение метода акустической эмиссии для исследования процессов гидрирования титана .....	248
<i>Кайгородова М. А., Изгородин В. М., Соломатина Е. Ю., Пепеляев А. П., Осетров Е. И.</i> Технология наполнения сферической полистирольной оболочки изотопами водорода методом перегонки через капилляр с последующим замораживанием .....	252
<i>Королев В. А., Казаковский Н. Т., Иосилевич И. Н.</i> Способ отверждения тритийсодержащего нефтяного масла .....	259
<i>Юхимчук А. А., Мусяев Р. К., Голубков А. Н., Ситдииков Д. Т., Логинов М. В., Кирдяшкин А. А., Буряк Е. В., Тихонов В. В., Бучирин А. В., Балувев В. В., Вертей А. В., Малков И. Л., Попов В. В., Шевнин Е. В., Дмитриенко А. Н., Гуркин А. И.</i> Создание технологии и оборудования для гидрирования дроби титана .....	267
<i>Ситдииков Д. Т., Гуркин А. И., Дмитриенко А. Н., Курякин А. В., Логинов М. В., Юхимчук А. А.</i> Автоматизированная система контроля и управления комплексом по гидрированию дроби титана .....	280
<i>Тихонов В. В., Юхимчук А. А., Буряк Е. В., Максимкин И. П., Ситдииков Д.Т., Бучирин А. В.</i> Анализатор газового содержания для определения массовой доли водорода в гидриде титана .....	288

<b>Авторский указатель</b> .....	295
----------------------------------	-----

Научное издание

**Взаимодействие изотопов водорода  
с конструкционными материалами. IHISM'15 JUNIOR**

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

Составители: **Юхимчук А. А., Туманова Н. Ю., Бучирин А. В.**

Печатается с оригинальных текстов авторов

Компьютерная подготовка оригинала-макета: *Н. В. Мишкина*

---

Подписано в печать 17.06.2016      Формат 70×108/16  
Печать офсетная. Усл. печ. л. ~26,25    Уч.-изд. л. ~25,5  
Тираж 120 экз.                      Зак. тип. 30-2016

---

Отпечатано в Издательско-полиграфическом комплексе  
ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»  
607188, г. Саров Нижегородской обл., ул. Силкина, 23









ISBN 978-5-9515-0323-7



9 785951 503237